openstax™

Química

2ed.

Química 2ed

AUTORES PRINCIPALES

Paul Flowers, University of North Carolina at Pembroke
Klaus Theopold, University of Delaware
Richard Langley, Stephen F. Austin State University
William R. Robinson, PhD



openstax™

OpenStax
Rice University
6100 Main Street MS-375
Houston, Texas 77005

Para obtener más información sobre OpenStax, visite https://openstax.org.
Pueden adquirirse copias impresas individuales y pedidos al por mayor a través de nuestro sitio web.

©2022 Rice University. El contenido de los libros de texto que produce OpenStax tiene una licencia de atribución internacional de Creative Commons 4.0 (CC BY 4.0). De conformidad con esta licencia, todo usuario de este libro de texto o de su contenido debe proporcionar la atribución adecuada de la siguiente manera:

- Si redistribuye este libro de texto en formato digital (lo que incluye, entre otros, PDF y HTML), entonces debe mantener en cada página la siguiente atribución:
  “Acceso gratuito en openstax.org”.
- Si redistribuye este libro de texto en formato impreso, debe incluir en cada página física la siguiente atribución:
  “Acceso gratuito en openstax.org”.
- Si redistribuye parte de este libro de texto, debe mantener en cada página de formato digital (lo que incluye, entre otros, PDF y HTML) y en cada página física impresa la siguiente atribución:
  “Acceso gratuito en openstax.org”.
- Si utiliza este libro de texto como referencia bibliográfica, incluya https://openstax.org/details/books/química-2ed en su cita.

Si tiene preguntas sobre esta licencia, póngase en contacto con support@openstax.org.

Marcas registradas
El nombre de OpenStax, el logotipo de OpenStax, las portadas de los libros de OpenStax, el nombre de OpenStax CNX, el logotipo de OpenStax CNX, el nombre de OpenStax Tutor, el logotipo de Openstax Tutor, el nombre de Connexions, el logotipo de Connexions, el nombre de Rice University y el logotipo de Rice University no están sujetos a la licencia y no se pueden reproducir sin el consentimiento previo y expreso por escrito de Rice University.

VERSIÓN DE TAPA BLANDA ISBN-13	**978-1-711494-95-1**
VERSIÓN DIGITAL ISBN-13	**978-1-951693-57-2**
AÑO DE PUBLICACIÓN ORIGINAL	**2022**

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 RS 22

OpenStax

OpenStax ofrece libros de texto gratuitos, revisados por expertos y con licencia abierta para cursos de introducción a la universidad y del programa Advanced Placement®, así como software didáctico personalizado de bajo costo que apoyan el aprendizaje de los estudiantes. Es una iniciativa de tecnología educativa sin fines de lucro con sede en Rice University (Universidad Rice), que se compromete a brindarle acceso a los estudiantes a las herramientas que necesitan para terminar sus cursos y alcanzar sus objetivos educativos.

Rice University

OpenStax, OpenStax CNX y OpenStax Tutor son iniciativas de Rice University. Como universidad líder en investigación con un compromiso particular con la educación de pregrado, Rice University aspira a una investigación pionera, una enseñanza insuperable y contribuciones para mejorar nuestro mundo. Su objetivo es cumplir esta misión y cultivar una comunidad diversa de aprendizaje y descubrimiento que forme líderes en todo el ámbito del esfuerzo humano.



Apoyo Filantrópico

OpenStax agradece a nuestros generosos socios filantrópicos, que apoyan nuestra visión de mejorar las oportunidades educativas para todos los estudiantes. Para ver el impacto de nuestra comunidad de colaboradores y nuestra lista más actualizada de socios, visite openstax.org/impact.

Arnold Ventures
Chan Zuckerberg Initiative
Chegg, Inc.
Arthur and Carlyse Ciocca Charitable Foundation
Digital Promise
Ann and John Doerr
Bill & Melinda Gates Foundation
Girard Foundation
Google Inc.
The William and Flora Hewlett Foundation
The Hewlett-Packard Company
Intel Inc.
Rusty and John Jaggers
The Calvin K. Kazanjian Economics Foundation
Charles Koch Foundation
Leon Lowenstein Foundation, Inc.
The Maxfield Foundation
Burt and Deedee McMurtry
Michelson 20MM Foundation
National Science Foundation
The Open Society Foundations
Jumee Yhu and David E. Park III
Brian D. Patterson USA-International Foundation
The Bill and Stephanie Sick Fund
Steven L. Smith & Diana T. Go
Stand Together
Robin and Sandy Stuart Foundation
The Stuart Family Foundation
Tammy and Guillermo Treviño
Valhalla Charitable Foundation
White Star Education Foundation
Schmidt Futures
William Marsh Rice University

Contenido

Prefacio 1

CAPÍTULO 1
Ideas esenciales 9
Introducción 9
1.1 La química en su contexto 9
1.2 Fases y clasificación de la materia 14
1.3 Propiedades físicas y químicas 23
1.4 Mediciones 27
1.5 Incertidumbre, exactitud y precisión de las mediciones 34
1.6 Tratamiento matemático de los resultados de las mediciones 41
Términos clave 49
Ecuaciones clave 50
Resumen 50
Ejercicios 51

CAPÍTULO 2
Átomos, moléculas e iones 61
Introducción 61
2.1 Las primeras ideas de la teoría atómica 62
2.2 Evolución de la teoría atómica 66
2.3 Estructura atómica y simbolismo 71
2.4 Fórmulas químicas 79
2.5 La tabla periódica 84
2.6 Compuestos iónicos y moleculares 89
2.7 Nomenclatura química 96
Términos clave 104
Ecuaciones clave 105
Resumen 105
Ejercicios 107

CAPÍTULO 3
Composición de sustancias y soluciones 117
Introducción 117
3.1 La fórmula de masa y el concepto de mol 117
3.2 Determinación de fórmulas empíricas y moleculares 129
3.3 Molaridad 136
3.4 Otras unidades para las concentraciones de las soluciones 143
Términos clave 149
Ecuaciones clave 149
Resumen 149
Ejercicios 150

CAPÍTULO 4
Estequiometría de las reacciones químicas 157
Introducción 157
4.1 Escritura y balance de ecuaciones químicas 158
4.2 Clasificación de las reacciones químicas 164
4.3 Estequiometría de la reacción 179
4.4 Rendimiento de la reacción 184
4.5 Análisis químico cuantitativo 189
Términos clave 196
Ecuaciones clave 197
Resumen 197
Ejercicios 198

CAPÍTULO 5
Termoquímica 209
Introducción 209
5.1 Conceptos básicos de energía 210
5.2 Calorimetría 218
5.3 Entalpía 230
Términos clave 244
Ecuaciones clave 245
Resumen 245
Ejercicios 245

CAPÍTULO 6
Estructura electrónica y propiedades periódicas de los elementos 253
Introducción 253
6.1 Energía electromagnética 254
6.2 El modelo de Bohr 266
6.3 Desarrollo de la teoría cuántica 270
6.4 Estructura electrónica de los átomos (configuraciones de electrones) 283
6.5 Variaciones periódicas de las propiedades de los elementos 292
Términos clave 301
Ecuaciones clave 302
Resumen 302
Ejercicios 304

CAPÍTULO 7
Enlace químico y geometría molecular 311
Introducción 311
7.1 Enlace iónico 311
7.2 Enlace covalente 315
7.3 Símbolos y estructuras de Lewis 320
7.4 Cargas formales y resonancia 330
7.5 Fuerza de los enlaces iónicos y covalentes 334
7.6 Estructura molecular y polaridad 341
Términos clave 356
Ecuaciones clave 357

Resumen 357
Ejercicios 358

CAPÍTULO 8
Teorías avanzadas del enlace covalente 373
Introducción 373
8.1 Teoría de enlace de valencia 374
8.2 Orbitales atómicos híbridos 377
8.3 Enlaces múltiples 388
8.4 Teoría de los orbitales moleculares 391
Términos clave 406
Ecuaciones clave 407
Resumen 407
Ejercicios 407

CAPÍTULO 9
Gases 413
Introducción 413
9.1 Presión del gas 414
9.2 Relaciones entre presión, volumen, cantidad y temperatura: la ley de los gases ideales 423
9.3 Estequiometría de sustancias gaseosas, mezclas y reacciones 435
9.4 Efusión y difusión de los gases 447
9.5 La teoría cinético-molecular 452
9.6 Comportamiento no ideal de los gases 456
Términos clave 460
Ecuaciones clave 461
Resumen 461
Ejercicios 462

CAPÍTULO 10
Líquidos y sólidos 473
Introducción 473
10.1 Fuerzas intermoleculares 474
10.2 Propiedades de los líquidos 485
10.3 Transiciones de fase 491
10.4 Diagramas de fase 501
10.5 El estado sólido de la materia 508
10.6 Estructuras de red en los sólidos cristalinos 514
Términos clave 532
Ecuaciones clave 533
Resumen 533
Ejercicios 535

CAPÍTULO 11
Soluciones y coloides 545
Introducción 545
11.1 El proceso de disolución 546
11.2 Electrolitos 550
11.3 Solubilidad 552

11.4 Propiedades coligativas 561
11.5 Coloides 581
Términos clave 589
Ecuaciones clave 590
Resumen 590
Ejercicios 591

CAPÍTULO 12
Cinética 597
Introducción 597
12.1 Tasas de reacciones químicas 598
12.2 Factores que afectan las tasas de reacción 603
12.3 Leyes de velocidad 605
12.4 Leyes de tasas integradas 612
12.5 Teoría de colisiones 623
12.6 Mecanismos de reacción 628
12.7 Catálisis 633
Términos clave 640
Ecuaciones clave 641
Resumen 641
Ejercicios 642

CAPÍTULO 13
Conceptos fundamentales del equilibrio 655
Introducción 655
13.1 Equilibrio químico 655
13.2 Constantes de equilibrio 658
13.3 Equilibrios cambiantes: el principio de Le Châtelier 667
13.4 Cálculos de equilibrio 673
Términos clave 681
Ecuaciones clave 681
Resumen 681
Ejercicios 682

CAPÍTULO 14
Equilibrios ácido-base 691
Introducción 691
14.1 Ácidos y Bases de Brønsted-Lowry 691
14.2 pH y pOH 695
14.3 Fuerza relativa de los ácidos y las bases 700
14.4 Hidrólisis de sales 715
14.5 Ácidos polipróticos 720
14.6 Tampones 722
14.7 Titulaciones ácido-base 729
Términos clave 736
Ecuaciones clave 736
Resumen 737
Ejercicios 738

CAPÍTULO 15
Equilibrios de otras clases de reacción 747
Introducción 747
15.1 Precipitación y disolución 747
15.2 Ácidos y Bases de Lewis 761
15.3 Equilibrios acoplados 765
Términos clave 771
Ecuaciones clave 771
Resumen 771
Ejercicios 772

CAPÍTULO 16
Termodinámica 781
Introducción 781
16.1 Espontaneidad 781
16.2 Entropía 785
16.3 La segunda y la tercera ley de la termodinámica 791
16.4 Energía libre 795
Términos clave 807
Ecuaciones clave 807
Resumen 807
Ejercicios 808

CAPÍTULO 17
Electroquímica 815
Introducción 815
17.1 Repaso de química redox 816
17.2 Celdas galvánicas 819
17.3 Potenciales del electrodo y de la celda 822
17.4 Potencial, energía libre y equilibrio 828
17.5 Baterías y pilas de combustible 832
17.6 Corrosión 838
17.7 Electrólisis 841
Términos clave 847
Ecuaciones clave 848
Resumen 848
Ejercicios 849

CAPÍTULO 18
Metales representativos, metaloides y no metales 855
Introducción 855
18.1 Periodicidad 855
18.2 Incidencia y preparación de los metales representativos 865
18.3 Estructura y propiedades generales de los metaloides 868
18.4 Estructura y propiedades generales de los no metales 876
18.5 Incidencia, preparación y compuestos de hidrógeno 884
18.6 Incidencia, preparación y propiedades de los carbonatos 890
18.7 Incidencia, preparación y propiedades del nitrógeno 892
18.8 Incidencia, preparación y propiedades del fósforo 897

18.9 Incidencia, preparación y compuestos del oxígeno 899
18.10 Incidencia, preparación y propiedades del azufre 913
18.11 Incidencia, preparación y propiedades de los halógenos 915
18.12 Incidencia, preparación y propiedades de los gases nobles 920
Términos clave 923
Resumen 924
Ejercicios 926

CAPÍTULO 19
Metales de transición y química de coordinación 935
Introducción 935
19.1 Incidencia, preparación y propiedades de los metales de transición y sus compuestos 935
19.2 Química de coordinación de los metales de transición 949
19.3 Propiedades espectroscópicas y magnéticas de los compuestos de coordinación 962
Términos clave 971
Resumen 972
Ejercicios 973

CAPÍTULO 20
Química orgánica 979
Introducción 979
20.1 Hidrocarburos 980
20.2 Alcoholes y éteres 997
20.3 Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres 1001
20.4 Aminas y amidas 1006
Términos clave 1016
Resumen 1016
Ejercicios 1017

CAPÍTULO 21
Química nuclear 1023
Introducción 1023
21.1 Estructura y estabilidad nuclear 1024
21.2 Ecuaciones nucleares 1030
21.3 Decaimiento radiactivo 1033
21.4 Transmutación y energía nuclear 1044
21.5 Usos de los radioisótopos 1056
21.6 Efectos biológicos de la radiación 1060
Términos clave 1069
Ecuaciones clave 1071
Resumen 1071
Ejercicios 1072

Apéndice A La tabla periódica 1079

Apéndice B Matemáticas esenciales 1081

Apéndice C Unidades y factores de conversión 1089

Apéndice D Constantes físicas fundamentales 1093

Apéndice E Propiedades del agua 1095

Apéndice F Composición de los ácidos y las bases comerciales 1101

Apéndice G Propiedades termodinámicas estándar de determinadas sustancias 1103

Apéndice H Constantes de ionización de los ácidos débiles 1121

Apéndice I Constantes de ionización de las bases débiles 1125

Apéndice J Productos de solubilidad 1127

Apéndice K Constantes de formación de iones complejos 1133

Apéndice L Potenciales de electrodos estándar (media celda) 1135

Apéndice M Semivida de varios isótopos radiactivos 1141

Clave de respuestas 1143

Índice 1203

PREFACIO

Bienvenido a *Química 2ed*, un recurso de OpenStax. Este libro de texto fue escrito para aumentar el acceso de los estudiantes a materiales de aprendizaje de alta calidad, a la vez que se mantienen los más altos estándares de rigor académico a bajo costo o sin costo alguno.

Acerca de OpenStax

OpenStax es una organización sin fines de lucro con sede en la Universidad de Rice. Nuestra misión es mejorar el acceso de los estudiantes a la educación. Nuestro primer libro de texto universitario con licencia abierta se publicó en 2012, y desde entonces nuestra biblioteca se ha ampliado a más de 25 libros para cursos universitarios y de Colocación Avanzada (Advanced Placement, AP®) utilizados por cientos de miles de estudiantes. OpenStax Tutor, nuestra herramienta de aprendizaje personalizado de bajo costo, se utiliza en cursos universitarios de todo el país. A través de nuestras asociaciones con fundaciones filantrópicas y nuestra alianza con otras organizaciones de recursos educativos, OpenStax rompe las barreras más comunes para el aprendizaje y capacita a estudiantes e instructores para tener éxito.

Sobre los recursos de OpenStax

Personalización

Química 2ed está bajo una licencia de Creative Commons Atribución 4.0 International (CC BY), lo que significa que se puede distribuir, remezclar y construir sobre el contenido, siempre y cuando se proporcione la atribución a OpenStax y sus colaboradores de contenido.

Dado que nuestros libros tienen licencia abierta, usted es libre de utilizar todo el libro o de elegir las secciones que sean más relevantes para las necesidades de su curso. Siéntase libre de remezclar el contenido asignando a sus estudiantes determinados capítulos y secciones de su programa de estudios, en el orden que usted prefiera. Incluso puede proporcionar un enlace directo en su programa de estudios a las secciones en la vista web de su libro.

Los instructores también tienen la opción de crear una versión personalizada de su libro de OpenStax. La versión personalizada puede ponerse a disposición de los estudiantes en formato impreso o digital de bajo costo a través de la librería de su campus. Visite la sección de Recursos para instructores de la página de su libro en OpenStax.org para obtener más información.

Errata

Todos los libros de texto de OpenStax se someten a un riguroso proceso de revisión. Sin embargo, como cualquier libro de texto de nivel profesional, a veces se producen errores. Dado que nuestros libros están en la web, podemos hacer actualizaciones periódicas cuando se considere pedagógicamente necesario. Si tiene una corrección que sugerir, envíela a través del enlace de la página de su libro en OpenStax.org. Los expertos en la materia revisan todas las sugerencias de erratas. OpenStax se compromete a ser transparente en todas las actualizaciones, por lo que también encontrará una lista de los cambios de erratas anteriores en la página de su libro en OpenStax.org.

Formato

Puede acceder a este libro de texto de forma gratuita en vista web o en PDF a través de OpenStax.org, y por un bajo costo en versión impresa.

Sobre *Química 2ed*

Química 2ed está diseñado para cumplir con los requisitos de alcance y secuencia del curso de química general de dos semestres. El libro de texto ofrece una importante oportunidad para que los estudiantes aprendan los conceptos básicos de la química y comprendan cómo esos conceptos se aplican a sus vidas y al mundo que los rodea. El libro también incluye una serie de características innovadoras, como ejercicios interactivos y aplicaciones del mundo real, diseñadas para mejorar el aprendizaje de los estudiantes. La segunda edición ha sido revisada para incorporar explicaciones más claras, actuales y dinámicas, manteniendo la misma organización que la primera edición. Se han introducido mejoras sustanciales en las figuras, las ilustraciones y los ejercicios de ejemplo que apoyan la narración del texto.

Cobertura y alcance

Nuestro libro de texto de *Química 2ed* se adhiere al alcance y la secuencia de la mayoría de los cursos de química general en todo el país. Nos esforzamos por hacer que la química, como disciplina, sea interesante y accesible para los estudiantes. Con este objetivo en mente, el contenido de este libro de texto se ha desarrollado y organizado para proporcionar una progresión lógica desde los conceptos fundamentales hasta los más avanzados de la ciencia química. Los temas se introducen en el contexto de experiencias familiares siempre que sea posible, se tratan con un rigor adecuado para satisfacer el intelecto del estudiante y se refuerzan en discusiones posteriores sobre contenidos relacionados. La organización y las características pedagógicas se desarrollaron y examinaron con los comentarios de los educadores de química dedicados al proyecto.

Cambios de la segunda edición

OpenStax solo acomete segundas ediciones cuando es necesario llevar a cabo modificaciones significativas en el texto. En el caso de *Química 2ed*, los comentarios de los usuarios nos indicaron que debíamos centrarnos en algunas áreas clave, lo que hemos hecho de las siguientes maneras:

Revisión del contenido para mayor claridad y exactitud. El plan de revisión varió según el capítulo en función de las necesidades. Se reescribieron ampliamente unos cinco capítulos y se revisaron sustancialmente otros doce para mejorar la legibilidad y la claridad de la narración.

Ejercicios de ejemplo y de final de capítulo. Los ejercicios de ejemplo y de final de capítulo se sometieron a una rigurosa comprobación de exactitud y se revisaron para corregir cualquier error, y se añadieron ejercicios adicionales a varios capítulos para apoyar mejor su contenido.

Arte e ilustraciones. Bajo la dirección de los autores y de los ilustradores científicos expertos, especialmente aquellos versados en la creación de arte accesible, el equipo de OpenStax realizó cambios en gran parte del arte de la primera edición de *Química*. Las revisiones incluyeron la corrección de errores, el rediseño de las ilustraciones para mejorar la comprensión y volver a colorear para lograr una coherencia general.

Mejoras en la accesibilidad. Como todos los libros de OpenStax, la primera edición de *Química* se creó con un enfoque de accesibilidad. En la segunda edición hemos enfatizado y mejorado ese enfoque. Para dar cabida a los usuarios de tecnologías de asistencia específicas, se revisó todo el texto alternativo para que sea más completo y claro. Se revisaron muchas ilustraciones para mejorar el contraste de los colores, lo que es importante para algunos estudiantes con problemas de visión. En general, la plataforma OpenStax se ha actualizado continuamente para mejorar la accesibilidad.

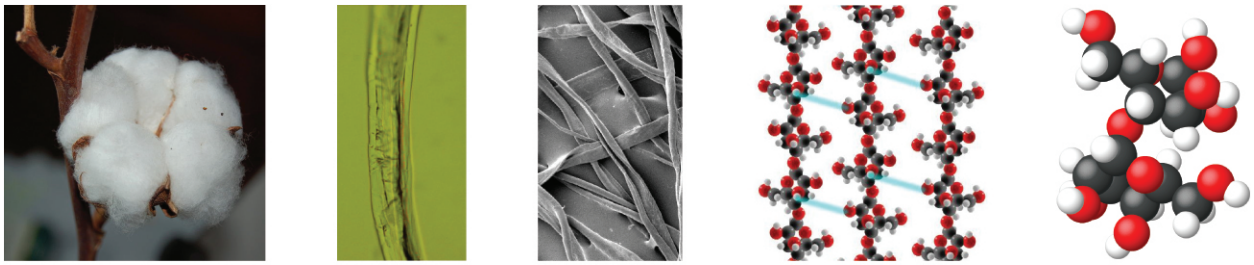
Fundamentos y características pedagógicas

A lo largo de *Química 2ed*, encontrará características que atraen a los estudiantes a la investigación científica al llevar los temas seleccionados un paso más allá. Tanto los estudiantes como los educadores apreciarán los debates en estos recuadros de características.

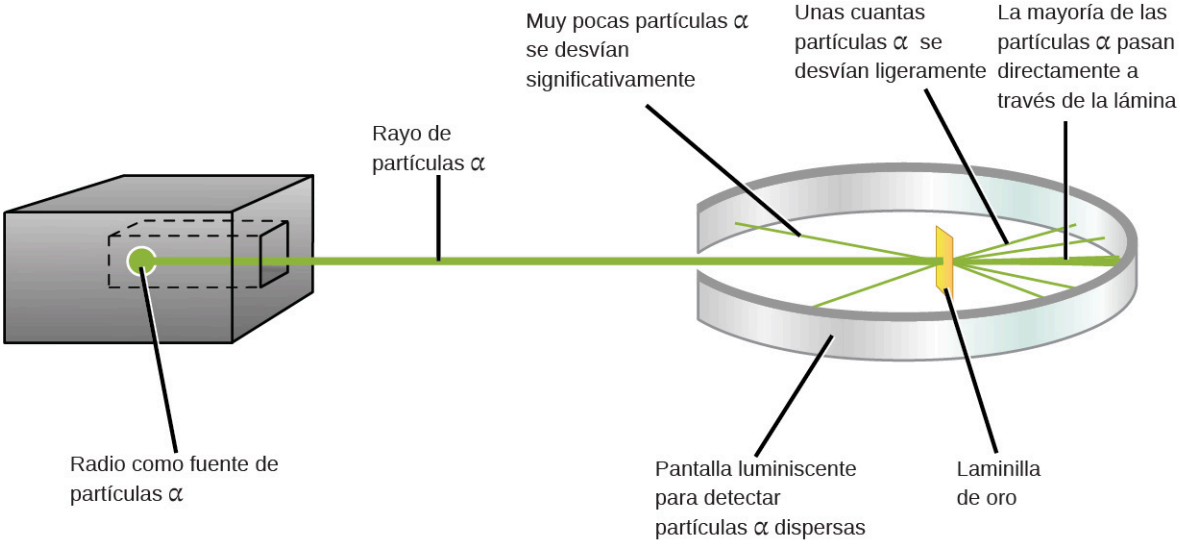
- **La química en la vida cotidiana** vincula los conceptos de la química a los problemas cotidianos y a las aplicaciones de la ciencia en el mundo real que los estudiantes encuentran en sus vidas. Los temas incluyen los teléfonos móviles, las centrales de energía solar térmica, el reciclaje de plásticos y la medición de la presión arterial.
- En los recuadros **Cómo se interconectan las ciencias** se habla de la química en el contexto de su interconexión con otras disciplinas científicas. Los temas incluyen neurotransmisores, gases de efecto invernadero y cambio climático y proteínas y enzimas.
- **Retrato de un químico** presenta una breve biografía y una introducción al trabajo de figuras destacadas de la historia y la actualidad para que los estudiantes puedan ver las "caras" de los colaboradores en este campo, así como la ciencia en acción.

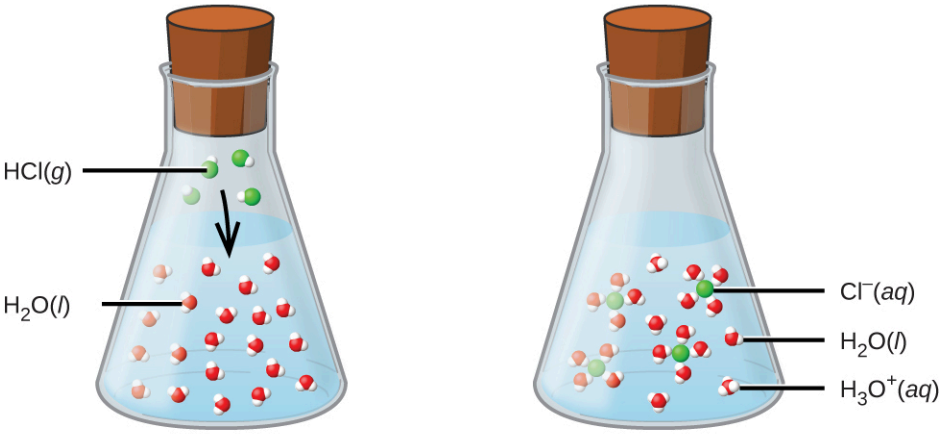
Amplio programa de arte

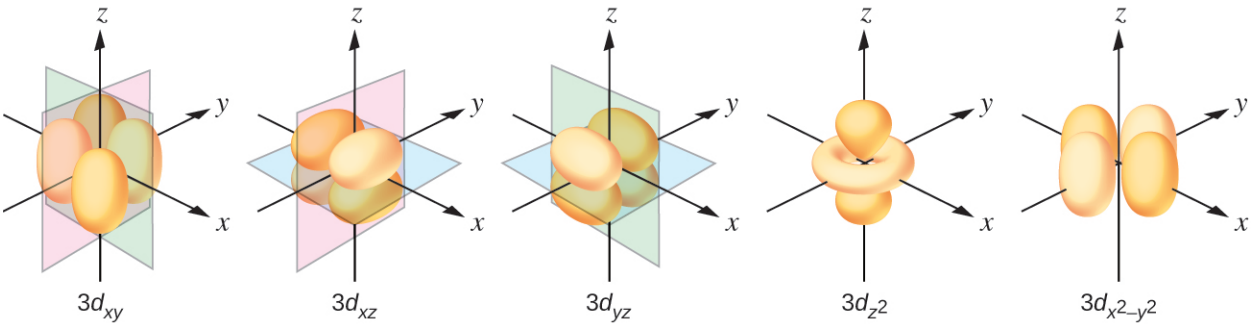
Nuestro programa de arte está diseñado para mejorar la comprensión de los conceptos por parte de los estudiantes mediante ilustraciones, diagramas y fotografías claras y eficaces.

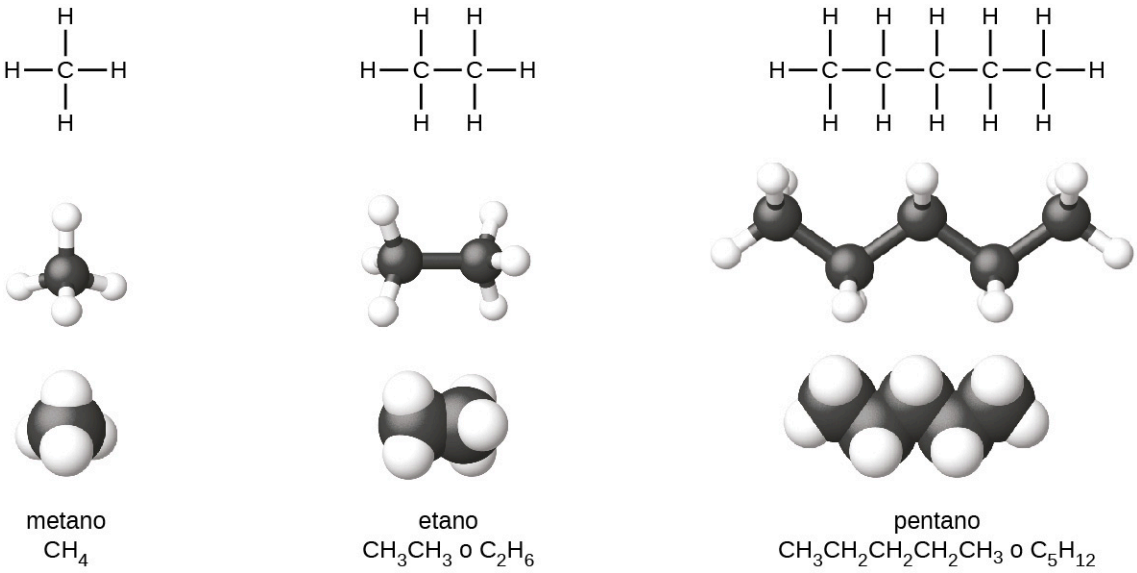


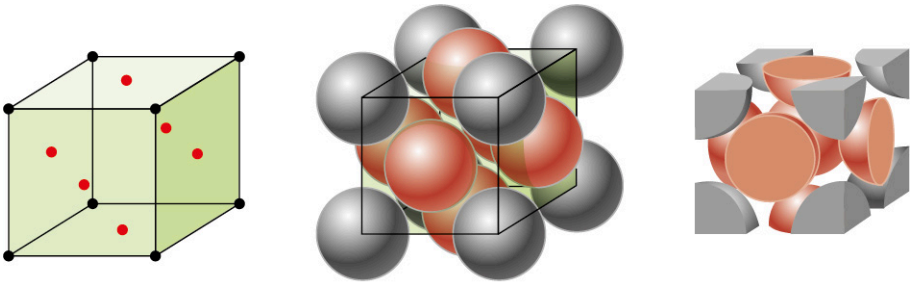
(a) (b) (c) (d) (e)

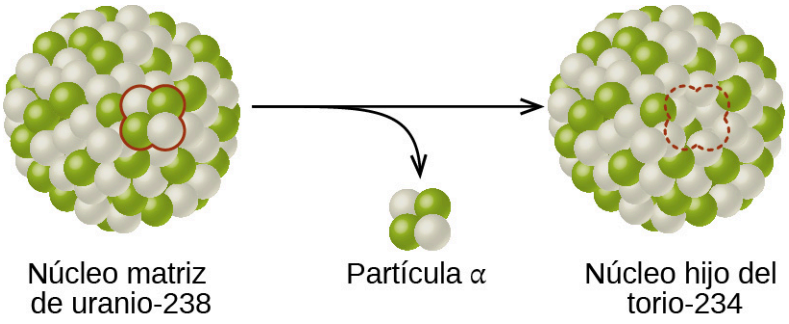

Muy pocas partículas α se desvían significativamente
Unas cuantas partículas α se desvían ligeramente
La mayoría de las partículas α pasan directamente a través de la lámina
Rayo de partículas α
Radio como fuente de partículas α
Pantalla luminiscente para detectar partículas α dispersas
Laminilla de oro


HCl(g)
H2O(l)
Cl⁻(aq)
H2O(l)
H3O⁺(aq)
HCl(g) → HCl(aq)
HCl(aq) + H2O(l) → H3O⁺(aq) + Cl⁻(aq)
(a)
(b)


z
y
x
3dxy
3dxz
3dyz
3dz2
3dx2–y2







Interactivos que captan el interés

Química 2ed incorpora enlaces a ejercicios interactivos y animaciones relevantes que ayudan a dar vida a los temas a través de nuestra función **Enlace al aprendizaje**. Algunos ejemplos:

- Simulaciones del PhET.
- Datos e interactivos de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC).
- Charlas de Tecnología, Entretenimiento y Diseño (charlas TED).

Evaluaciones que refuerzan los conceptos clave

Los **ejemplos** de los capítulos guían a los estudiantes a través de los problemas planteando una pregunta, exponiendo una solución y pidiendo a los estudiantes que practiquen la habilidad con el componente "Compruebe lo aprendido". El libro también incluye evaluaciones al final de cada capítulo para que los estudiantes puedan aplicar lo que han aprendido mediante problemas de práctica.

Recursos adicionales

Recursos para estudiantes e instructores

Hemos recopilado recursos adicionales tanto para los estudiantes como para los instructores, lo que incluye guías de inicio, un manual de soluciones para el instructor y diapositivas de PowerPoint. Los recursos para instructores requieren una cuenta de instructor verificada, que puede solicitar al iniciar sesión o crear su cuenta en OpenStax.org. Aproveche estos recursos para complementar su libro de OpenStax.

Centros comunitarios

OpenStax se asocia con el Instituto para el Estudio de la Gestión del Conocimiento en la Educación (Institute for the Study of Knowledge Management in Education, ISKME) para ofrecer centros comunitarios en OER Commons, una plataforma para que los instructores compartan recursos creados por la comunidad que apoyan los libros de OpenStax, de forma gratuita. A través de nuestros centros comunitarios, los instructores pueden cargar sus propios materiales o descargar recursos para utilizarlos en sus propios cursos, incluidos auxiliares adicionales, material didáctico, multimedia y contenido relevante del curso. Animamos a los instructores a que se unan a los centros de los temas más relevantes para su docencia e investigación como una oportunidad tanto para enriquecer sus cursos como para relacionarse con otros profesores.

Para comunicarse con los centros comunitarios (Community Hubs), visite www.oercommons.org/hubs/OpenStax (https://www.oercommons.org/hubs/OpenStax).

Socios tecnológicos

Como aliados que hacen accesibles materiales de aprendizaje de alta calidad, nuestros socios tecnológicos ofrecen herramientas opcionales de bajo costo que se integran con los libros de OpenStax. Para acceder a las opciones tecnológicas de su texto, visite la página de su libro en OpenStax.org.

Sobre los autores

Autores principales

Paul Flowers, University of North Carolina at Pembroke
El Dr. Paul Flowers se licenció en química en el St. Andrews Presbyterian College en 1983 y obtuvo un doctorado en Química Analítica en la University of Tennesse en 1988. Tras un nombramiento postdoctoral de un año en el Los Alamos National Laboratory, se incorporó a la University of North Carolina at Pembroke en el otoño de 1989. El Dr. Flowers imparte cursos de química general y analítica y lleva a cabo investigaciones experimentales relacionadas con el desarrollo de nuevos dispositivos y métodos de análisis químico a microescala.

Klaus Theopold, University of Delaware
El Dr. Klaus Theopold (nació en Berlín, Alemania) recibió su pregrado de la Universität Hamburg en 1977. Luego, decidió realizar sus estudios de posgrado en los Estados Unidos, donde se doctoró en química inorgánica en la UC Berkeley en 1982. Tras un año de investigación postdoctoral en el MIT (Massachusetts Institute of Technology, MIT), se incorporó al cuerpo docente de la Cornell University. En 1990 se trasladó a la University of Delaware, donde es catedrático del Departamento de Química y Bioquímica y director asociado del Centro de Ciencia y Tecnología Catalítica de la Universidad. El Dr. Theopold imparte regularmente cursos de posgrado de Química inorgánica y Organometálica, así como de Química general.

Richard Langley, Stephen F. Austin State University
El Dr. Richard Langley se licenció en Química y Mineralogía en la Miami University of Ohio a principios de los años 70 y se doctoró en Química en la University of Nebraska en 1977. Tras una beca postdoctoral en el Arizona State University Center for Solid State Studiesa, el Dr. Langley impartió clases en el sistema de la University of Wisconsin y participó en investigaciones en el Argonne National Laboratory. Después de trasladarse a la Stephen F. Austin State University en 1982, el Dr. Langley es hoy profesor de Química. Sus áreas de especialización son la química del estado sólido, la química inorgánica sintética, la química del flúor y la educación en química.

William R. Robinson, PhD

Autores colaboradores

Mark Blaser, Shasta College
Simon Bott, University of Houston

Donald Carpenetti, Craven Community College
Andrew Eklund, Alfred University
Emad El-Giar, University of Louisiana at Monroe
Don Frantz, Wilfrid Laurier University
Paul Hooker, Westminster College
Jennifer Look, Mercer University
George Kaminski, Worcester Polytechnic Institute
Carol Martinez, Central New Mexico Community College
Troy Milliken, Jackson State University
Vicki Moravec, Trine University
Jason Powell, Ferrum College
Thomas Sorensen, University of Wisconsin–Milwaukee
Allison Soult, University of Kentucky

Revisores

Casey Akin, College Station Independent School District
Lara AL-Hariri, University of Massachusetts–Amherst
Sahar Atwa, University of Louisiana at Monroe
Todd Austell, University of North Carolina–Chapel Hill
Bobby Bailey, University of Maryland–University College
Robert Baker, Trinity College
Jeffrey Bartz, Kalamazoo College
Greg Baxley, Cuesta College
Ashley Beasley Green, National Institute of Standards and Technology
Patricia Bianconi, University of Massachusetts
Lisa Blank, Lyme Central School District
Daniel Branan, Colorado Community College System
Dorian Canelas, Duke University
Emmanuel Chang, York College
Carolyn Collins, College of Southern Nevada
Colleen Craig, University of Washington
Yasmine Daniels, Montgomery College–Germantown
Patricia Dockham, Grand Rapids Community College
Erick Fuoco, Richard J. Daley College
Andrea Geyer, University of Saint Francis
Daniel Goebbert, University of Alabama
John Goodwin, Coastal Carolina University
Stephanie Gould, Austin College
Patrick Holt, Bellarmine University
George A. Kaminski, Worcester Polytechnic Institute
Kevin Kolack, Queensborough Community College
Amy Kovach, Roberts Wesleyan College
Judit Kovacs Beagle, University of Dayton
Krzysztof Kuczera, University of Kansas
Marcus Lay, University of Georgia
Pamela Lord, University of Saint Francis
Oleg Maksimov, Excelsior College
John Matson, Virginia Tech
Katrina Miranda, University of Arizona
Douglas Mulford, Emory University
Mark Ott, Jackson College
Adrienne Oxley, Columbia College
Richard Pennington, Georgia Gwinnett College
Rodney Powell, Coastal Carolina Community College

Jeanita Pritchett, Montgomery College–Rockville
Aheda Saber, University of Illinois at Chicago
Raymond Sadeghi, University of Texas at San Antonio
Nirmala Shankar, Rutgers University
Jonathan Smith, Temple University
Bryan Spiegelberg, Rider University
Ron Sternfels, Roane State Community College
Cynthia Strong, Cornell College
Kris Varazo, Francis Marion University
Victor Vilchiz, Virginia State University
Alex Waterson, Vanderbilt University
JuchaoYan, Eastern New Mexico University
Mustafa Yatin, Salem State University
Kazushige Yokoyama, State University of New York at Geneseo
Curtis Zaleski, Shippensburg University
Wei Zhang, University of Colorado–Boulder

CAPÍTULO 1
Ideas esenciales



FIGURA 1.1 Las sustancias y los procesos químicos son esenciales para nuestra existencia, ya que nos proporcionan el sustento, nos mantienen limpios y sanos, se usan para la fabricación de dispositivos electrónicos, permiten el transporte y mucho más (créditos: izquierda: modificación del trabajo de "vxla"/Flickr; centro izquierda: modificación del trabajo de "the Italian voice"/Flickr; centro derecha: modificación del trabajo de Jason Trim; derecha: modificación del trabajo de "gosheshe"/Flickr).

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

1.1 La química en su contexto
1.2 Fases y clasificación de la materia
1.3 Propiedades físicas y químicas
1.4 Mediciones
1.5 Incertidumbre, exactitud y precisión de las mediciones
1.6 Tratamiento matemático de los resultados de las mediciones

INTRODUCCIÓN Suena el despertador y, después de darle al botón de “posponer" una o dos veces, se levanta de la cama. Se prepara una taza de café para ponerse en marcha y luego se ducha, se viste, desayuna y comprueba si hay mensajes en su teléfono. De camino a la escuela, se detiene a llenar el tanque de gasolina de su automóvil, lo que hace que casi llegue tarde al primer día de clase de Química. Mientras encuentra un asiento en el aula, lee la pregunta proyectada en la pantalla: “¡Bienvenidos a la clase! ¿Por qué debemos estudiar química?”.

¿Tiene una respuesta? Puede que estudie química porque cumple un requisito académico, pero si tiene en cuenta sus actividades cotidianas, puede que la química le resulte interesante por otras razones. Casi todo lo que se hace y se encuentra durante el día tiene que ver con la química. Hacer café, cocer huevos y tostar el pan es algo que tiene que ver con la química. Los productos que utiliza, como el jabón y el champú, los tejidos que viste, los aparatos electrónicos que lo mantienen conectado al mundo, la gasolina que impulsa su automóvil, todos ellos y otros implican sustancias y procesos químicos. Tanto si es consciente como si no, la química forma parte de su mundo cotidiano. En este curso, aprenderá muchos de los principios esenciales que subyacen en la química de la vida moderna.

1.1 La química en su contexto

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Resumir el desarrollo histórico de la química.
- Dar ejemplos de la importancia de la química en la vida cotidiana.
- Describir el método científico.
- Diferenciar entre hipótesis, teorías y leyes.
- Proporcionar ejemplos que ilustren los dominios macroscópico, microscópico y simbólico.

A lo largo de la historia de la humanidad, la gente ha intentado convertir la materia en formas más útiles. Nuestros antepasados de la Edad de Piedra tallaban trozos de sílex para convertirlos en herramientas útiles y tallaban madera para hacer estatuas y juguetes. Estos esfuerzos implicaban cambiar la forma de una sustancia sin cambiar

la propia sustancia. Pero a medida que aumentaban nuestros conocimientos, los humanos empezaron a cambiar también la composición de las sustancias: la arcilla se convirtió en cerámica, las pieles se curaron para hacer prendas de vestir, los minerales de cobre se transformaron en herramientas y armas de cobre, y el grano se convirtió en pan.

Los seres humanos comenzaron a practicar la química cuando aprendieron a controlar el fuego y a utilizarlo para cocinar, fabricar cerámica y fundir metales. Posteriormente, comenzaron a separar y utilizar componentes específicos de la materia. De las plantas se aislaron diversas drogas, como el aloe, la mirra y el opio. Los tintes, como el índigo y la púrpura de Tiro, se extraían de la materia vegetal y animal. Los metales se combinaban para formar aleaciones (por ejemplo, el cobre y el estaño se mezclaban para hacer bronce) y las técnicas de fundición más elaboradas producían hierro. Los álcalis se extraían de las cenizas y los jabones se preparaban combinando estos álcalis con grasas. El alcohol se producía por fermentación y se purificaba por destilación.

Los intentos de comprender el comportamiento de la materia se remontan a más de 2500 años. Ya en el siglo VI a.C., los filósofos griegos discutían un sistema en el que el agua era la base de todas las cosas. Quizás haya oído hablar del postulado griego de que la materia está formada por cuatro elementos: tierra, aire, fuego y agua. Posteriormente, los alquimistas difundieron una amalgama de tecnologías químicas y especulaciones filosóficas desde Egipto, China y el Mediterráneo oriental, que se esforzaron por transformar "metales básicos" como el plomo en "metales nobles" como el oro, y por crear elíxires para curar enfermedades y alargar la vida (Figura 1.2).



FIGURA 1.2 (a) Este retrato muestra el taller de un alquimista alrededor de 1580. Aunque la alquimia hizo algunas contribuciones útiles sobre cómo manipular la materia, no era científica según los estándares modernos. (b) Aunque el equipo utilizado por Alma Levant Hayden en esta foto de 1952 puede no parecer tan elegante como el que se puede encontrar en un laboratorio hoy en día, su enfoque era muy metódico y estaba cuidadosamente registrado. Hayden, un jefe de departamento en la Administración de Alimentos y Medicamentos (Food and Drug Administration, FDA), es más famoso por exponer que un fármaco anticanceroso comercializado de forma agresiva no era más que una solución inútil de sustancias comunes (créditos a: Chemical Heritage Foundation; b: Oficina de Historia de los Institutos Nacionales de Salud [National Institutes of Health, NIH]).

De la alquimia surgieron los avances históricos que condujeron a la química moderna: el aislamiento de fármacos a partir de fuentes naturales, como plantas y animales. Aunque muchas de las sustancias extraídas o procesadas de esas fuentes naturales eran fundamentales en el tratamiento de las enfermedades, muchas eran escasas. Por ejemplo, la progesterona, que es fundamental para la salud de las mujeres, empezó a estar disponible como medicamento en 1935, pero sus fuentes animales producían cantidades extremadamente pequeñas, lo que limitaba su disponibilidad y aumentaba su costo. Asimismo, en la década de 1940 se empezó a utilizar la cortisona para tratar la artritis y otros trastornos y lesiones, pero su síntesis requirió un proceso de 36 pasos. El químico Percy Lavon Julian recurrió a una fuente más abundante: la soja. Anteriormente, Julian desarrolló un laboratorio para aislar la proteína de la soja, que se utilizaba en la extinción de incendios, entre otras aplicaciones. Se centró en el

uso de los esteroles de la soja (sustancias que se utilizan principalmente en las membranas de las plantas) y fue capaz de producir rápidamente progesterona y más tarde testosterona y otras hormonas. Posteriormente desarrolló un proceso para hacer lo mismo con la cortisona y sentó las bases del diseño moderno de fármacos. Dado que la soja y otras fuentes vegetales similares eran extremadamente abundantes, los fármacos pronto estuvieron se masificaron para salvar muchas vidas.

Química: la ciencia central

La química se conoce a veces como "la ciencia central" debido a su interconexión con una amplia gama de otras disciplinas de Ciencia, Tecnología, Ingeniería y Matemáticas (Science, Technology, Engineering, and Math, STEM). La química y el lenguaje de los químicos desempeñan papeles vitales en la biología, la medicina, la ciencia de los materiales, la ciencia forense, la ciencia ambiental y muchos otros campos (Figura 1.3). Los principios básicos de la física son esenciales para entender muchos aspectos de la química, y existe una amplia superposición entre muchas subdisciplinas de ambos campos, como la física química y la química nuclear. Las matemáticas, la informática y la teoría de la información proporcionan importantes herramientas que nos ayudan a calcular, interpretar, describir y, en general, dar sentido al mundo químico. La biología y la química convergen en la bioquímica, que es crucial para comprender los numerosos y complejos factores y procesos que mantienen vivos a los seres vivos (como nosotros). La ingeniería química, la ciencia de los materiales y la nanotecnología combinan los principios químicos y los hallazgos empíricos para producir sustancias útiles, desde la gasolina hasta los tejidos o la electrónica. La agricultura, la ciencia de los alimentos, la veterinaria y la elaboración de cerveza y vino contribuyen a proporcionar el sustento en forma de alimentos y bebidas a la población mundial. La medicina, la farmacología, la biotecnología y la botánica identifican y producen sustancias que nos ayudan a mantenernos sanos. Las ciencias medioambientales, la geología, la oceanografía y las ciencias atmosféricas incorporan muchas ideas químicas para ayudarnos a comprender y proteger mejor nuestro mundo físico. Las ideas químicas se utilizan para ayudar a entender el universo en astronomía y cosmología.

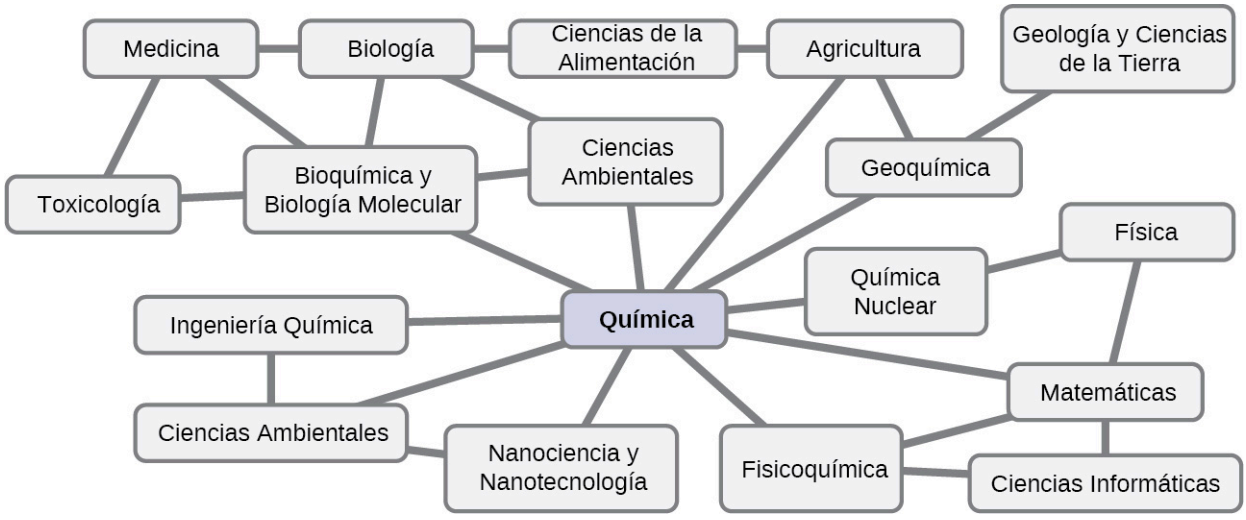


FIGURA 1.3 El conocimiento de la química es fundamental para comprender una amplia gama de disciplinas científicas. Este diagrama muestra algunas de las interrelaciones entre la química y otros campos.

¿Cuáles son algunos de los cambios en la materia que son esenciales para la vida diaria? Digerir y asimilar los alimentos, sintetizar los polímeros que se utilizan para fabricar ropa, envases, utensilios de cocina y tarjetas de crédito y refinar el petróleo crudo para convertirlo en gasolina y otros productos son solo algunos ejemplos. A medida que avance en este curso, descubrirá muchos ejemplos diferentes de cambios en la composición y la estructura de la materia, cómo clasificar estos cambios y cómo se producen, sus causas, los cambios de energía que los acompañan y los principios y las leyes implicados. Mientras aprende sobre estas cosas, estará aprendiendo **química**, el estudio de la composición, las propiedades y las interacciones de la materia. La práctica de la química no se limita a los libros de química o a los laboratorios: ocurre siempre que alguien se ve envuelto en cambios en la materia o en condiciones que pueden provocar dichos cambios.

El método científico

La química es una ciencia basada en la observación y la experimentación. Hacer química implica intentar responder preguntas y explicar observaciones en términos de las leyes y teorías de la química, utilizando procedimientos aceptados por la comunidad científica. No existe una única vía para responder una pregunta o explicar una observación, pero hay un aspecto común a todos los enfoques: cada uno de ellos utiliza conocimientos basados en experimentos que se pueden reproducir para verificar los resultados. Algunas rutas implican una **hipótesis**, que es una explicación tentativa de las observaciones que actúa como guía para reunir y comprobar la información. Una hipótesis se pone a prueba mediante la experimentación, el cálculo o la comparación con los experimentos de otros y, a continuación, se perfecciona según sea necesario.

Algunas hipótesis son intentos de explicar el comportamiento que se resume en leyes. Las **leyes** de la ciencia resumen un gran número de observaciones experimentales y describen o predicen alguna faceta del mundo natural. Si dicha hipótesis resulta ser capaz de explicar un gran número de datos experimentales, puede alcanzar el estado de teoría. Las **teorías** científicas son explicaciones bien fundamentadas, completas y comprobables de determinados aspectos de la naturaleza. Las teorías se aceptan porque proporcionan explicaciones satisfactorias, pero se pueden modificar si se dispone de nuevos datos. El camino del descubrimiento que lleva de la pregunta y la observación a la ley o la hipótesis a la teoría, combinado con la verificación experimental de la hipótesis y cualquier modificación necesaria de la teoría, se llama **método científico** (Figura 1.4).

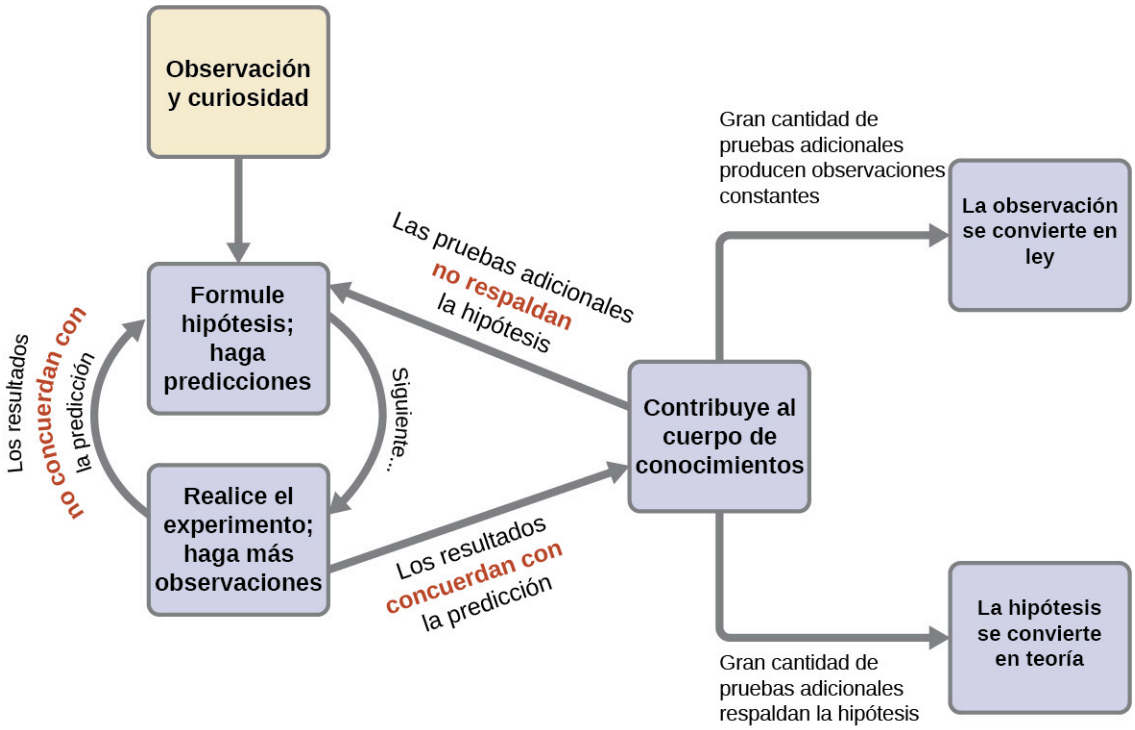


FIGURA 1.4 El método científico sigue un proceso similar al que se muestra en este diagrama. Se muestran todos los componentes clave, más o menos en el orden correcto. El progreso científico rara vez es ordenado y limpio: requiere una investigación abierta y la reelaboración de preguntas e ideas en respuesta a los hallazgos.

Los dominios de la química

Los químicos estudian y describen el comportamiento de la materia y la energía en tres dominios diferentes: macroscópico, microscópico y simbólico. Estos dominios proporcionan diferentes formas de considerar y describir el comportamiento químico.

Macro es una palabra griega que significa "grande". El **dominio macroscópico** nos resulta familiar: es el reino de las cosas cotidianas que son lo suficientemente grandes como para ser percibidas directamente por la vista o el tacto humanos. En la vida cotidiana, esto incluye los alimentos que se comen y la brisa que se siente en la cara. El ámbito macroscópico incluye la química cotidiana y de laboratorio, donde observamos y medimos propiedades físicas y químicas como la densidad, la solubilidad y la inflamabilidad.

Micro viene del griego y significa "pequeño". El **dominio microscópico** de la química se visita a menudo en la imaginación. Algunos aspectos del dominio microscópico son visibles a través de microscopios ópticos estándar, por ejemplo, muchas células biológicas. Los instrumentos más sofisticados son capaces de obtener imágenes de entidades incluso más pequeñas, como moléculas y átomos (vea la Figura 1.5 (**b**)).

Sin embargo, la mayoría de los temas del dominio microscópico de la química son demasiado pequeños para ser vistos incluso con los microscopios más avanzados y solo pueden imaginarse en la mente. Otros componentes del dominio microscópico son los iones y los electrones, los protones y los neutrones y los enlaces químicos, cada uno de los cuales es demasiado pequeño para ser visto.

El **dominio simbólico** contiene el lenguaje especializado utilizado para representar los componentes de los dominios macroscópico y microscópico. Los símbolos químicos (como los utilizados en la tabla periódica), las fórmulas químicas y las ecuaciones químicas forman parte del dominio simbólico, al igual que los gráficos, los dibujos y los cálculos. Estos símbolos desempeñan un papel importante en la química porque ayudan a interpretar el comportamiento del dominio macroscópico en cuanto a los componentes del dominio microscópico. Uno de los retos para los estudiantes que aprenden química es reconocer que los mismos símbolos pueden representar cosas diferentes en los dominios macroscópico y microscópico, y una de las características que hace que la química sea fascinante es el uso de un dominio que debe imaginarse para explicar el comportamiento en un dominio que puede observarse.

Una forma útil de entender los tres dominios es a través de la sustancia esencial y omnipresente del agua. Que el agua es un líquido a temperaturas moderadas, que se congela para formar un sólido a temperaturas más bajas y que hierve para formar un gas a temperaturas más altas (Figura 1.5) son observaciones macroscópicas. Pero algunas propiedades del agua caen en el dominio microscópico, es decir, lo que no se puede observar a simple vista. La descripción del agua como compuesta por dos átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno, y la explicación de la congelación y la ebullición en términos de atracciones entre estas moléculas, está dentro del ámbito microscópico. La fórmula H_2O, que puede describir el agua a nivel macroscópico o microscópico, es un ejemplo del dominio simbólico. Las abreviaturas (*g*) para gas, (*s*) para sólido y (*l*) para líquido también son simbólicas.

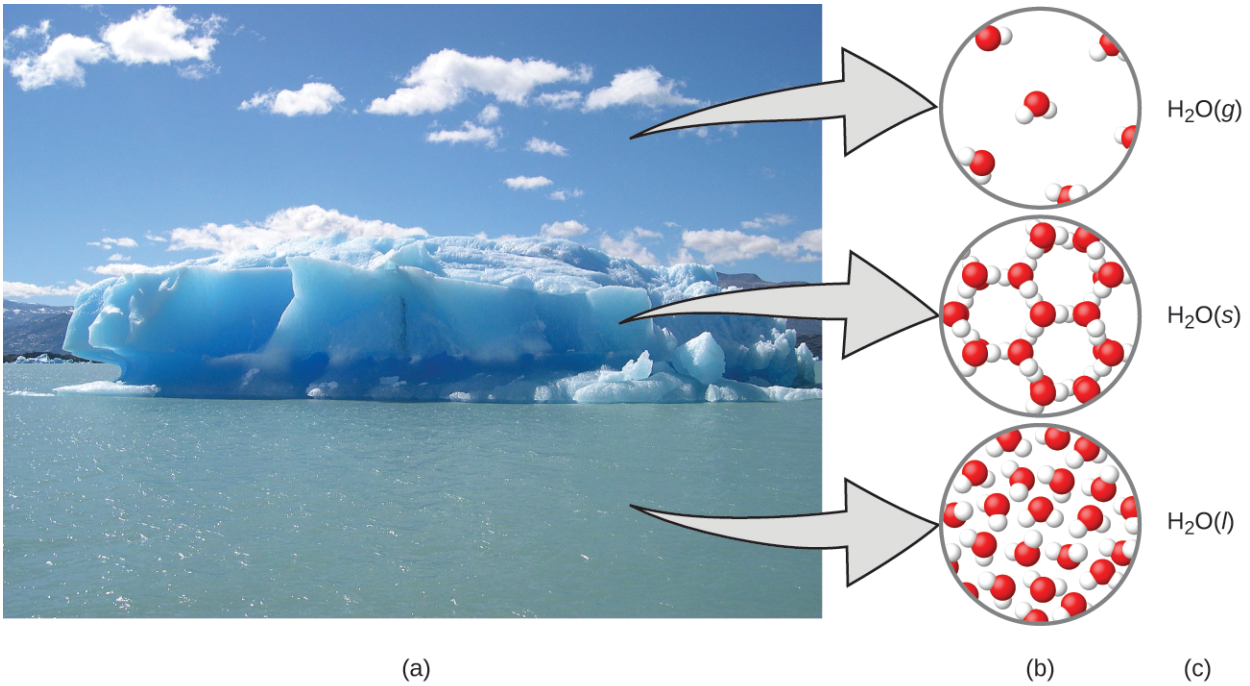


FIGURA 1.5 (a) La humedad del aire, los icebergs y el océano representan el agua en el ámbito macroscópico. (b) A nivel molecular (ámbito microscópico), las moléculas de gas están muy separadas y desorganizadas, las moléculas de agua sólida están muy juntas y organizadas y las moléculas de líquido están muy juntas y desorganizadas. (c) La fórmula H_2O simboliza el agua y (*g*), (*s*) y (*l*) simbolizan sus fases. Observe que las nubes se componen en realidad de pequeñísimas gotas de agua líquida o de cristales de agua sólida; el agua gaseosa de nuestra atmósfera no es visible a simple vista, aunque puede percibirse como humedad (créditos a: modificación del trabajo de "Gorkaazk"/Wikimedia Commons).

1.2 Fases y clasificación de la materia

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir las propiedades básicas de cada estado físico de la materia: sólido, líquido y gaseoso.
- Distinguir entre masa y peso.
- Aplicar la ley de conservación de la materia.
- Clasificar la materia como elemento, compuesto, mezcla homogénea o mezcla heterogénea con respecto a su estado físico y composición.
- Definir y dar ejemplos de átomos y moléculas.

La **materia** se define como todo lo que ocupa espacio y tiene masa, y está a nuestro alrededor. Los sólidos y los líquidos son más obviamente materia: podemos ver que ocupan espacio y su peso nos indica que tienen masa. Los gases también son materia; si los gases no ocuparan espacio, un globo no se inflaría (aumentaría su volumen) al llenarse de gas.

Sólido, líquido y gaseoso son los tres estados de la materia que se encuentran comúnmente en la tierra (Figura 1.6). Un **sólido** es rígido y posee una forma definida. Un **líquido** fluye y adopta la forma de su recipiente, salvo que forme una superficie superior plana o ligeramente curvada al actuar sobre ella la gravedad (en gravedad cero, los líquidos adoptan una forma esférica). Tanto las muestras líquidas como las sólidas tienen volúmenes que son casi independientes de la presión. Un **gas** toma la forma y el volumen de su recipiente.

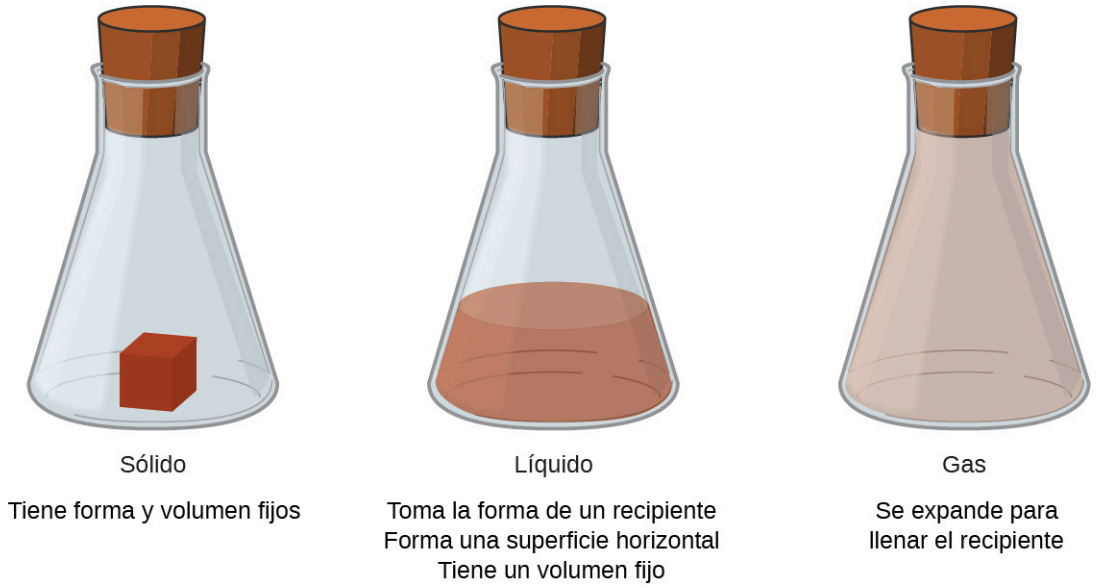


FIGURA 1.6 Los tres estados o fases más comunes de la materia son sólido, líquido y gaseoso.

Un cuarto estado de la materia, el plasma, se da de forma natural en el interior de las estrellas. Un **plasma** es un estado gaseoso de la materia que contiene un número apreciable de partículas cargadas eléctricamente (Figura 1.7). La presencia de estas partículas cargadas confiere propiedades únicas a los plasmas que justifican su clasificación como un estado de la materia distinto de los gases. Además de las estrellas, los plasmas se encuentran en algunos otros ambientes de alta temperatura (tanto naturales como artificiales), como los rayos, ciertas pantallas de televisión e instrumentos analíticos especializados que se utilizan para detectar trazas de metales.



FIGURA 1.7 Un soplete de plasma puede utilizarse para cortar metal (créditos: "Hypertherm"/Wikimedia Commons).

ENLACE AL APRENDIZAJE

En una minúscula célula de un televisor de plasma, el plasma emite luz ultravioleta, que a su vez hace que la pantalla de ese lugar tenga un color específico. La composición de estos pequeños puntos de color constituye la imagen que se ve. Vea este video (http://openstax.org/l/16plasma) para saber más sobre el plasma y los lugares donde se encuentra.

Algunas muestras de materia parecen tener propiedades de sólidos, líquidos o gases al mismo tiempo. Esto puede ocurrir cuando la muestra está compuesta por muchos trozos pequeños. Por ejemplo, podemos verter la arena como si fuera un líquido porque está compuesta por muchos granos pequeños de arena sólida. La materia también puede tener propiedades de más de un estado cuando es una mezcla, como ocurre con las nubes. Las nubes parecen comportarse como gases, pero en realidad son mezclas de aire (gas) y pequeñas partículas de agua (líquida o sólida).

La **masa** de un objeto es una medida de la cantidad de materia que contiene. Una forma de medir la masa de un objeto es medir la fuerza que se necesita para acelerar el objeto. Se necesita mucha más fuerza para acelerar un automóvil que una bicicleta porque el automóvil tiene mucha más masa. Una forma más común de determinar la masa de un objeto es utilizar una balanza para comparar su masa con una masa estándar.

Aunque el peso está relacionado con la masa, no es lo mismo. El **peso** se refiere a la fuerza que la gravedad ejerce sobre un objeto. Esta fuerza es directamente proporcional a la masa del objeto. El peso de un objeto cambia cuando cambia la fuerza de gravedad, pero su masa no. La masa de un astronauta no cambia solo porque vaya a la luna. Pero su peso en la luna es solo una sexta parte de su peso en la tierra porque la gravedad de la luna es solo una sexta parte de la de la tierra. Puede sentirse "sin peso" durante su viaje cuando experimenta fuerzas externas insignificantes (gravitacionales o de cualquier otro tipo), aunque, por supuesto, nunca está "sin masa".

La **ley de conservación de la materia** resume muchas observaciones científicas sobre la materia: afirma que *no hay ningún cambio detectable en la cantidad total de materia presente cuando la materia se convierte de un tipo a otro (un cambio químico) o cambia entre los estados sólido, líquido o gaseoso (un cambio físico)*. La fabricación de cerveza y el funcionamiento de las pilas son ejemplos de la conservación de la materia (Figura 1.8). Durante la elaboración de la cerveza, los ingredientes (agua, levadura, cereales, malta, lúpulo y azúcar) se convierten en cerveza (agua, alcohol, carbonatación y sustancias aromáticas) sin que se produzca una pérdida real de sustancia. Esto se ve más claramente durante el proceso de embotellado, cuando la glucosa se convierte en etanol y dióxido de carbono y la masa total de las sustancias no cambia. Esto también puede verse en una batería de plomo y ácido de un automóvil: las sustancias originales (plomo, óxido de plomo y ácido sulfúrico), que son capaces de producir electricidad, se transforman en otras sustancias (sulfato de plomo y agua) que no producen electricidad, sin que cambie la cantidad real de materia.

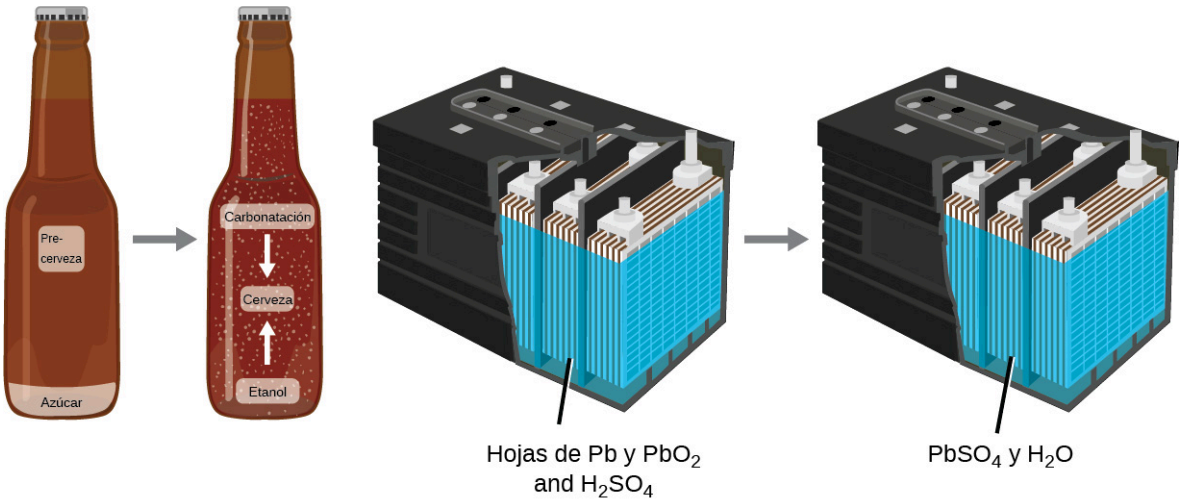


FIGURA 1.8 (a) La masa de materiales precursores de la cerveza es la misma que la masa de cerveza producida: el azúcar se ha convertido en alcohol y dióxido de carbono. (b) La masa del plomo, del óxido de plomo y del ácido sulfúrico consumida por la producción de electricidad es exactamente igual a la masa del sulfato de plomo y del agua que se forma.

Aunque esta ley de conservación es válida para todas las conversiones de la materia, los ejemplos convincentes son escasos y poco frecuentes porque, fuera de las condiciones controladas de un laboratorio, rara vez recogemos todo el material que se produce durante una conversión determinada. Por ejemplo, cuando se come, se digiere y se asimila la comida, se conserva toda la materia del alimento original. Pero como una parte de la materia se incorpora al cuerpo y otra parte se excreta en forma de diversos tipos de residuos, es difícil de verificar mediante mediciones.

Clasificación de la materia

La materia puede clasificarse en varias categorías. Dos grandes categorías son las mezclas y las sustancias puras. Una **sustancia pura** tiene una composición constante. Todas las muestras de una sustancia pura tienen exactamente la misma composición y propiedades. Cualquier muestra de sacarosa (azúcar de mesa) está compuesta por un 42,1 % de carbono, un 6,5 % de hidrógeno y un 51,4 % de oxígeno en masa. Cualquier muestra de sacarosa tiene también las mismas propiedades físicas, como el punto de fusión, el color y el dulzor, independientemente de la fuente de la que se haya aislado.

Las sustancias puras pueden dividirse en dos clases: elementos y compuestos. Las sustancias puras que no pueden descomponerse en sustancias más simples mediante cambios químicos se denominan **elementos**. El hierro, la plata, el oro, el aluminio, el azufre, el oxígeno y el cobre son ejemplos comunes de los más de 100 elementos, de los cuales unos 90 se dan de forma natural en la Tierra y unas dos docenas se han creado en laboratorios.

Las sustancias puras, formadas por dos o más elementos, se denominan **compuestos**. Los compuestos se descomponen mediante cambios químicos para producir elementos u otros compuestos, o ambos. El óxido de mercurio (II), un sólido anaranjado y cristalino, puede descomponerse por el calor en los elementos mercurio y oxígeno (Figura 1.9). Cuando se calienta en ausencia de aire, el compuesto sacarosa se descompone en el elemento carbono y el compuesto agua (la fase inicial de este proceso, cuando el azúcar se vuelve marrón, se conoce como caramelización, y es lo que confiere el característico sabor dulce y a nuez a las manzanas caramelizadas, las cebollas caramelizadas y el caramelo). El cloruro de plata(I) es un sólido blanco que puede descomponerse en sus elementos, plata y cloro, por absorción de la luz. Esta propiedad es la base del uso de este compuesto en las películas fotográficas y en los lentes fotocromáticos (aquellos que se oscurecen al exponerse a la luz).

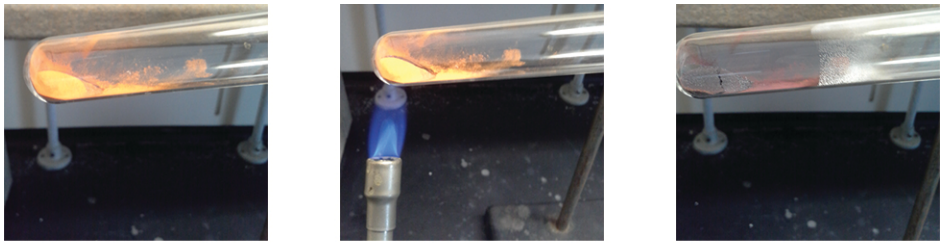


FIGURA 1.9 (a) El compuesto óxido de mercurio(II), (b) cuando se calienta, (c) se descompone en gotas plateadas de mercurio líquido y oxígeno gaseoso invisible (créditos: modificación del trabajo de Paul Flowers).

ENLACE AL APRENDIZAJE

Muchos compuestos se descomponen al calentarse. Este sitio (http://openstax.org/l/16mercury) muestra la descomposición del óxido de mercurio, HgO. También puede ver un ejemplo de la descomposición fotoquímica del cloruro de plata (http://openstax.org/l/16silvchloride) (AgCl), base del origen de la fotografía.

Las propiedades de los elementos combinados son diferentes a las del estado libre o no combinado. Por ejemplo, el azúcar blanco cristalino (sacarosa) es un compuesto resultante de la combinación química del elemento carbono, que es un sólido negro en una de sus formas no combinadas, y los dos elementos hidrógeno y oxígeno, que son gases incoloros cuando no están combinados. El sodio libre, un elemento que es un sólido metálico suave y brillante, y el cloro libre, un elemento que es un gas amarillo-verde, se combinan para formar el cloruro de sodio (sal de mesa), un compuesto que es un sólido blanco y cristalino.

Una **mezcla** está compuesta por dos o más tipos de materia que pueden estar presentes en cantidades variables y que pueden separarse mediante cambios físicos, como la evaporación (más adelante aprenderá más sobre esto). Una mezcla cuya composición varía de un punto a otro se denomina **mezcla heterogénea**. El aderezo italiano es un ejemplo de mezcla heterogénea (Figura 1.10). Su composición puede variar, ya que puede prepararse con distintas cantidades de aceite, vinagre y hierbas. No es igual de un punto a otro de la mezcla: una gota puede ser mayoritariamente vinagre, mientras que otra gota puede ser mayoritariamente aceite o hierbas porque el aceite y el vinagre se separan y las hierbas se asientan. Otros ejemplos de mezclas heterogéneas son las galletas de chocolate (podemos ver los trozos de chocolate, las nueces y la masa de las galletas por separado) y el granito (podemos ver el cuarzo, la mica, el feldespato, etc.).

Una **mezcla homogénea**, también llamada **solución**, presenta una composición uniforme y parece visualmente igual en todo momento. Un ejemplo de solución es una bebida deportiva, que consiste en agua, azúcar, colorante, aromatizante y electrolitos mezclados uniformemente (Figura 1.10). Cada gota de una bebida deportiva sabe igual porque cada gota contiene las mismas cantidades de agua, azúcar y otros componentes. Tenga en cuenta que la composición de una bebida deportiva puede variar: puede estar hecha con algo más o menos de azúcar, saborizantes u otros componentes, y seguir siendo una bebida deportiva. Otros ejemplos de mezclas homogéneas son el aire, el sirope de arce, la gasolina y una solución de sal en agua.

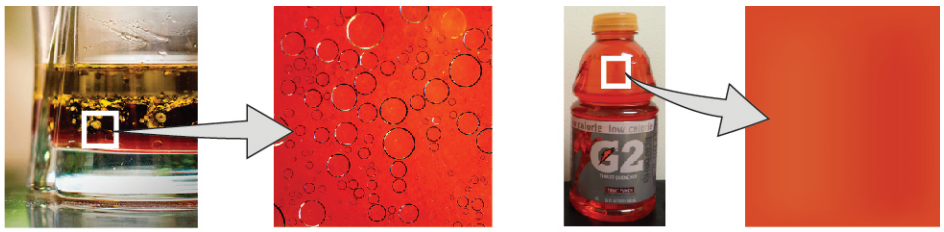


FIGURA 1.10 (a) El aderezo de aceite y vinagre para ensaladas es una mezcla heterogénea porque su composición no es uniforme en todas sus partes. (b) Una bebida deportiva comercial es una mezcla homogénea porque su composición es uniforme en toda su extensión (créditos: foto (a) a la izquierda: modificación del trabajo de John Mayer; foto (a) a la derecha: modificación del trabajo de Umberto Salvagnin; foto (b) a la izquierda: modificación del trabajo de Jeff Bedford).

Aunque hay poco más de 100 elementos, decenas de millones de compuestos químicos resultan de diferentes combinaciones de estos elementos. Cada compuesto tiene una composición específica y posee propiedades

químicas y físicas definidas que lo distinguen de todos los demás compuestos. Y, por supuesto, hay innumerables formas de combinar elementos y compuestos para formar diferentes mezclas. En la Figura 1.11 se muestra un resumen de cómo distinguir entre las distintas clasificaciones principales de la materia.

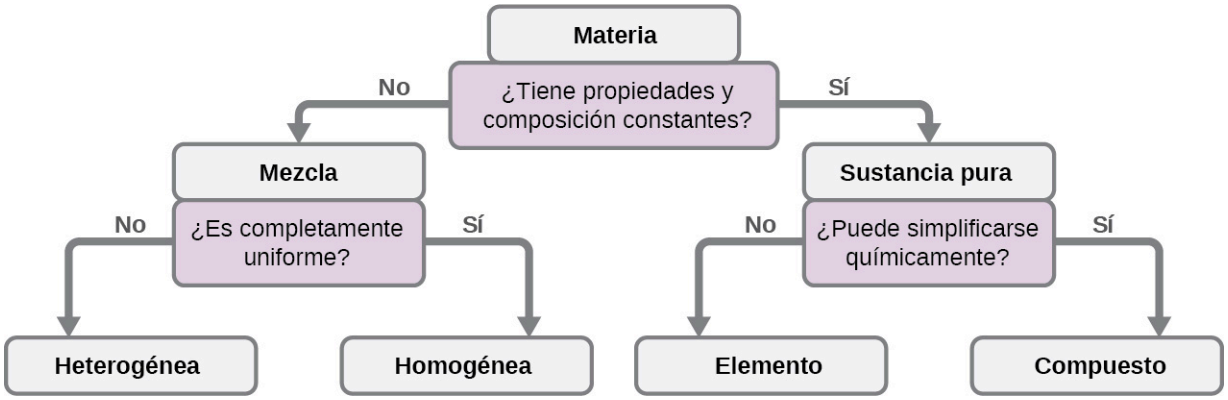


FIGURA 1.11 En función de sus propiedades, una sustancia determinada puede clasificarse como una mezcla homogénea, una mezcla heterogénea, un compuesto o un elemento.

El 99 % de la corteza terrestre y la atmósfera están compuestas por, aproximadamente, once elementos (Tabla 1.1). El oxígeno constituye casi la mitad y el silicio alrededor de la cuarta parte de la cantidad total de estos elementos. La mayoría de los elementos de la Tierra se encuentran en combinaciones químicas con otros elementos; aproximadamente una cuarta parte de los elementos se encuentran también en estado libre.

Composición elemental de la Tierra

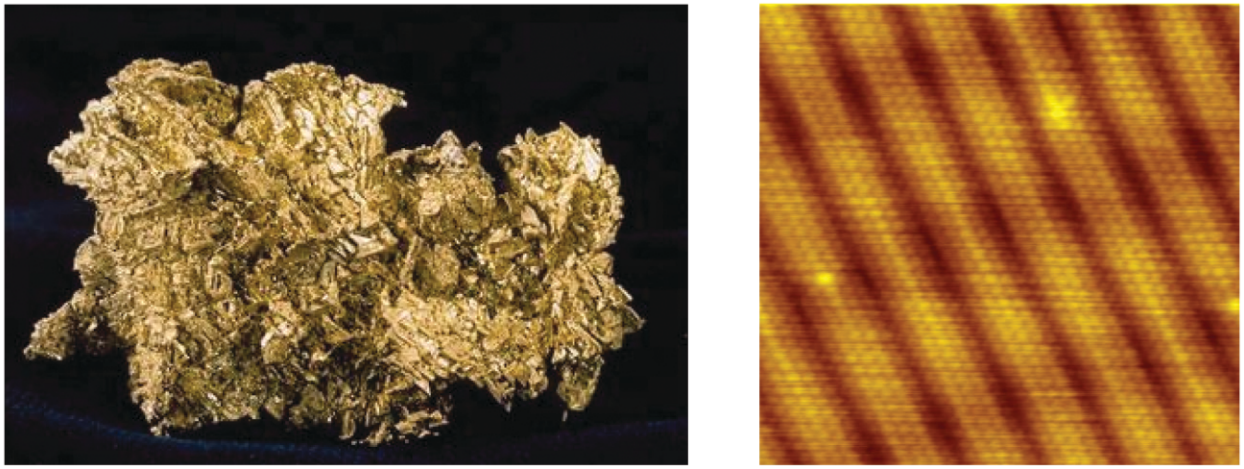
Elemento	Símbolo	Porcentaje de masa	Elemento	Símbolo	Porcentaje de masa
oxígeno	O	49,20	cloro	Cl	0,19
silicio	Si	25,67	fósforo	P	0,11
aluminio	Al	7,50	manganeso	Mn	0,09
hierro	Fe	4,71	carbono	C	0,08
calcio	Ca	3,39	azufre	S	0,06
sodio	Na	2,63	bario	Ba	0,04
potasio	K	2,40	nitrógeno	N	0,03
magnesio	Mg	1,93	flúor	F	0,03
hidrógeno	H	0,87	estroncio	Sr	0,02
titanio	Ti	0,58	todos los demás	-	0,47

TABLA 1.1

Átomos y moléculas

Un **átomo** es la partícula más pequeña de un elemento que tiene las propiedades de ese elemento y puede entrar en una combinación química. Consideremos el elemento oro, por ejemplo. Imagine que corta una pepita de oro por la mitad, luego corta una de las mitades por la mitad y repite este proceso hasta que queda un trozo de oro tan

pequeño que no se puede cortar por la mitad (por muy pequeño que sea su cuchillo). Esta pieza de oro de tamaño mínimo es un átomo (del griego *átomos*, que significa "indivisible") (Figura 1.12). Este átomo dejaría de ser oro si se dividiera más.

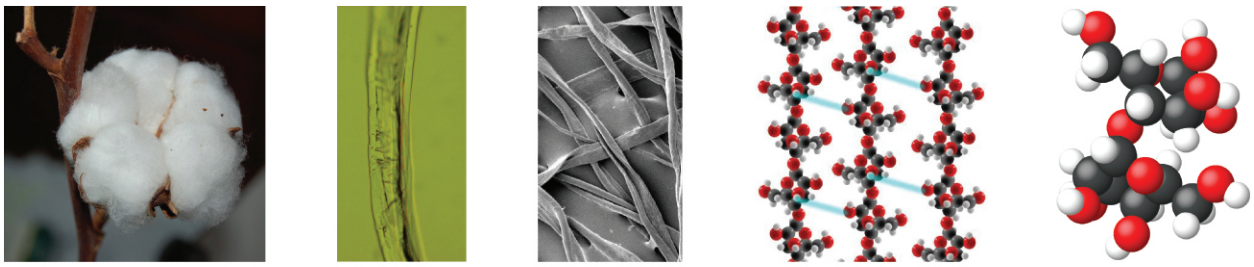


(a) (b)

FIGURA 1.12 (a) Esta fotografía muestra una pepita de oro. (b) Un microscopio de túnel de barrido (Scanning-Tunneling Microscope, STM) puede generar vistas de las superficies de los sólidos, como esta imagen de un cristal de oro. Cada esfera representa un átomo de oro (créditos: a: modificación del trabajo del Servicio Geológico de los Estados Unidos; b: modificación del trabajo de "Erwinrossen"/Wikimedia Commons).

La primera sugerencia de que la materia está compuesta por átomos se atribuye a los filósofos griegos Leucipo y Demócrito, que desarrollaron sus ideas en el siglo V a. C. Sin embargo, no fue hasta principios del siglo XIX cuando John Dalton (1766-1844), un maestro de escuela británico muy interesado en la ciencia, apoyó esta hipótesis con mediciones cuantitativas. Desde entonces, repetidos experimentos han confirmado muchos aspectos de esta hipótesis, y se ha convertido en una de las teorías centrales de la química. Otros aspectos de la teoría atómica de Dalton se siguen utilizando, pero con pequeñas revisiones (los detalles de la teoría de Dalton se proporcionan en el capítulo sobre átomos y moléculas).

Un átomo es tan pequeño que su tamaño es difícil de imaginar. Una de las cosas más pequeñas que podemos ver a simple vista es un solo hilo de una tela de araña: Estas hebras tienen un diámetro de aproximadamente 1/10.000 de un centímetro (0,0001 cm). Aunque la sección transversal de una hebra es casi imposible de ver sin un microscopio, es enorme a escala atómica. Un solo átomo de carbono en la red tiene un diámetro de unos 0,000000015 centímetros, y se necesitarían unos 7.000 átomos de carbono para abarcar el diámetro de la hebra. Para ponerlo en perspectiva, si un átomo de carbono tuviera el tamaño de una moneda de diez centavos, la sección transversal de una hebra sería mayor que un campo de fútbol, lo que requeriría unos 150 millones de “monedas de diez centavos" de átomos de carbono para cubrirla. La Figura 1.13 muestra vistas microscópicas y a nivel atómico cada vez más cercanas de algodón ordinario.



(a) (b) (c) (d) (e)

FIGURA 1.13 Estas imágenes ofrecen una visión cada vez más cercana: (a) una mota de algodón, (b) una sola fibra de algodón vista con un microscopio óptico (ampliada 40 veces), (c) una imagen de una fibra de algodón obtenida con un microscopio electrónico (con un aumento mucho mayor que el del microscopio óptico); y (d y e) modelos a nivel atómico de la fibra (las esferas de diferentes colores representan átomos de diferentes elementos) (créditos c: modificación de la obra de "Featheredtar"/Wikimedia Commons).

Un átomo es tan ligero que su masa también es difícil de imaginar. Mil millones de átomos de plomo (1.000.000.000

de átomos) pesan aproximadamente 3×10^{-13} gramos, una masa demasiado ligera para ser pesada incluso en las balanzas más sensibles del mundo. Se necesitarían más de 300.000.000.000.000 de átomos de plomo (300 billones, o 3×10^{14}) para ser pesados, y solo pesarían 0,0000001 gramos.

Es raro encontrar colecciones de átomos individuales. Solo unos pocos elementos, como los gases helio, neón y argón, están formados por un conjunto de átomos individuales que se mueven independientemente unos de otros. Otros elementos, como los gases hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y cloro, se componen de unidades formadas por pares de átomos (Figura 1.14). Una forma del elemento fósforo consiste en unidades compuestas por cuatro átomos de fósforo. El elemento azufre existe en varias formas, una de las cuales consiste en unidades compuestas por ocho átomos de azufre. Estas unidades se denominan moléculas. Una **molécula** está formada por dos o más átomos unidos por fuerzas fuertes llamadas enlaces químicos. Los átomos de una molécula se mueven como una unidad, como las latas de refresco de un paquete de seis o un manojo de llaves unidas en un mismo llavero. Una molécula puede estar formada por dos o más átomos idénticos, como las moléculas de los elementos hidrógeno, oxígeno y azufre, o puede estar formada por dos o más átomos diferentes, como las moléculas del agua. Cada molécula de agua es una unidad que contiene dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno. Cada molécula de glucosa es una unidad que contiene 6 átomos de carbono, 12 de hidrógeno y 6 de oxígeno. Al igual que los átomos, las moléculas son increíblemente pequeñas y ligeras. Si un vaso de agua ordinario se ampliara al tamaño de la Tierra, las moléculas de agua de su interior tendrían el tamaño de una pelota de golf.

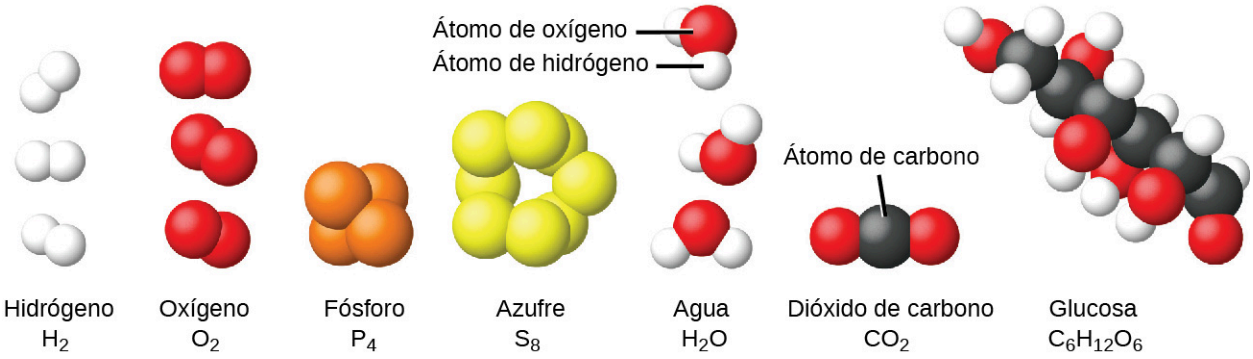


FIGURA 1.14 Los elementos hidrógeno, oxígeno, fósforo y azufre forman moléculas compuestas por dos o más átomos del mismo elemento. Los compuestos agua, dióxido de carbono y glucosa están formados por combinaciones de átomos de diferentes elementos.

La química en la vida cotidiana

Descomposición del agua/producción de hidrógeno

El agua está formada por los elementos hidrógeno y oxígeno combinados en una relación de 2 a 1. El agua puede descomponerse en gases de hidrógeno y oxígeno mediante la adición de energía. Una forma de hacerlo es con una batería o fuente de alimentación, como se muestra en la (Figura 1.15).

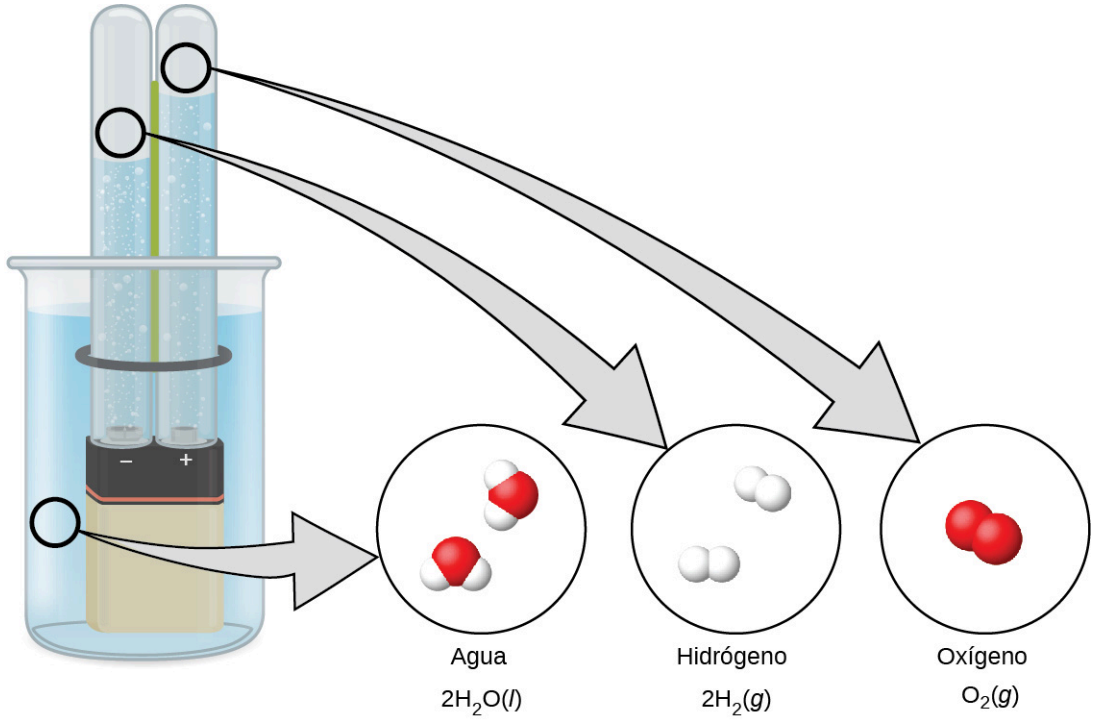


FIGURA 1.15 La descomposición del agua se muestra a nivel macroscópico, microscópico y simbólico. La batería proporciona una corriente eléctrica (microscópica) que descompone el agua. A nivel macroscópico, el líquido se separa en los gases hidrógeno (a la izquierda) y oxígeno (a la derecha). Simbólicamente, este cambio se presenta mostrando cómo el H_2O líquido se separa en los gases H_2 y O_2.

La descomposición del agua implica una reordenación de los átomos de las moléculas de agua en diferentes moléculas, cada una de ellas compuesta por dos átomos de hidrógeno y dos átomos de oxígeno, respectivamente. Dos moléculas de agua forman una molécula de oxígeno y dos de hidrógeno. La representación de lo que ocurre, $2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$, se analizará con mayor profundidad en capítulos posteriores.

Los dos gases producidos tienen propiedades claramente diferentes. El oxígeno no es inflamable, pero es necesario para la combustión de un combustible, y el hidrógeno es altamente inflamable y una potente fuente de energía. ¿Cómo se puede aplicar este conocimiento en nuestro mundo? Una de las aplicaciones es la investigación de un transporte más eficiente en cuanto al combustible. Los vehículos de pilas de combustible (fuel-cell vehicles, FCV) funcionan con hidrógeno en lugar de gasolina (Figura 1.16). Son más eficientes que los vehículos con motor de combustión interna, no son contaminantes y reducen las emisiones de gases de efecto invernadero, haciéndonos menos dependientes de los combustibles fósiles. Sin embargo, los FCV aún no son económicamente viables y la producción actual de hidrógeno depende del gas natural. Si conseguimos desarrollar un proceso para descomponer el agua de forma económica, o producir hidrógeno de otra forma respetuosa con el medio ambiente, los FCV podrían ser el camino del futuro.

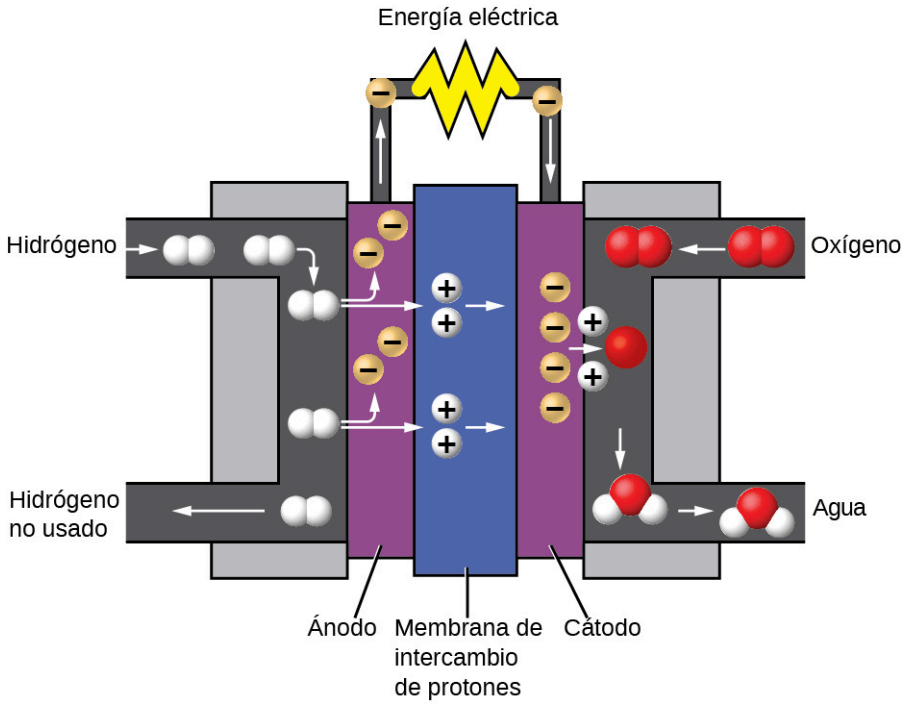


FIGURA 1.16 Una pila de combustible genera energía eléctrica a partir de hidrógeno y oxígeno mediante un proceso electroquímico y solo produce agua como producto de desecho.

La química en la vida cotidiana

La química de los teléfonos móviles

Imagine lo diferente que sería su vida sin teléfonos móviles (Figura 1.17) y otros dispositivos inteligentes. Los teléfonos móviles se fabrican a partir de numerosas sustancias químicas, que se extraen, refinan, purifican y ensamblan utilizando un amplio y profundo conocimiento de los principios químicos. Alrededor del 30 % de los elementos que se encuentran en la naturaleza se encuentran en un típico teléfono inteligente. La carcasa/cuerpo/marco está formada por una combinación de polímeros resistentes y duraderos compuestos principalmente por carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno [acrilonitrilo butadieno estireno (Acrylonitrile Butadiene Styrene, ABS) y policarbonato termoplástico], y metales estructurales ligeros y resistentes, como el aluminio, el magnesio y el hierro. La pantalla de visualización está hecha de un vidrio especialmente endurecido (vidrio de sílice reforzado por la adición de aluminio, sodio y potasio) y recubierto con un material para hacerlo conductor (como el óxido de indio y estaño). La placa de circuito utiliza un material semiconductor (normalmente silicio), metales de uso común como el cobre, el estaño, la plata y el oro, y elementos más desconocidos como el itrio, el praseodimio y el gadolinio. La batería se basa en iones de litio y otros materiales, como hierro, cobalto, cobre, óxido de polietileno y poliacrilonitrilo.



FIGURA 1.17 Casi un tercio de los elementos naturales se utilizan para fabricar un teléfono móvil (créditos: modificación del trabajo de John Taylor).

1.3 Propiedades físicas y químicas

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Identificar las propiedades y los cambios de la materia como físicos o químicos.
- Identificar las propiedades de la materia como extensivas o intensivas.

Las características que distinguen una sustancia de otra se llaman propiedades. Una **propiedad física** es una característica de la materia que no está asociada a un cambio en su composición química. Algunos ejemplos conocidos de propiedades físicas son la densidad, el color, la dureza, los puntos de fusión y ebullición y la conductividad eléctrica. Algunas propiedades físicas, como la densidad y el color, pueden observarse sin cambiar el estado físico de la materia. Otras propiedades físicas, como la temperatura de fusión del hierro o la temperatura de congelación del agua, solo pueden observarse cuando la materia sufre un cambio físico. Un **cambio físico** es un cambio en el estado o las propiedades de la materia sin que se produzca un cambio en las identidades químicas de las sustancias contenidas en la materia. Los cambios físicos se observan cuando la cera se derrite, cuando el azúcar se disuelve en el café y cuando el vapor se condensa en agua líquida (Figura 1.18). Otros ejemplos de cambios físicos son la magnetización y desmagnetización de metales (como se hace con las etiquetas de seguridad antirrobo habituales) y la molienda de sólidos en polvo (que a veces puede producir cambios de color notables). En cada uno de estos ejemplos, hay un cambio en el estado físico, la forma o las propiedades de la sustancia, pero no hay cambio en su composición química.



(a) (b)

FIGURA 1.18 (a) La cera sufre un cambio físico cuando la cera sólida se calienta y forma cera líquida. (b) El vapor que se condensa dentro

de una olla es un cambio físico, ya que el vapor de agua se convierte en agua líquida (créditos a: modificación de la obra por "95jb14"/Wikimedia Commons; créditos b: modificación de la obra por "mjneuby"/Flickr).

El cambio de un tipo de materia en otro tipo (o la incapacidad de cambiar) es una **propiedad química**. Algunos ejemplos de propiedades químicas son la inflamabilidad, la toxicidad, la acidez y muchos otros tipos de reactividad. El hierro, por ejemplo, se combina con el oxígeno en presencia del agua para formar óxido; el cromo no se oxida (Figura 1.19). La nitroglicerina es muy peligrosa porque explota con facilidad; el neón no representa casi ningún peligro porque es muy poco reactivo.



(a) (b)

FIGURA 1.19 (a) Una de las propiedades químicas del hierro es que se oxida; (b) una de las propiedades químicas del cromo es que no se oxida (créditos a: modificación del trabajo de Tony Hisgett; créditos b: modificación del trabajo de "Atoma"/Wikimedia Commons).

Un **cambio químico** siempre produce uno o más tipos de materia que difieren de la materia presente antes del cambio. La formación de óxido es un cambio químico porque el óxido es un tipo de materia diferente del hierro, el oxígeno y el agua presentes antes de que se formara el óxido. La explosión de la nitroglicerina es un cambio químico porque los gases producidos son tipos de materia muy diferentes de la sustancia original. Otros ejemplos de cambios químicos son las reacciones que se llevan a cabo en un laboratorio (como la reacción del cobre con el ácido nítrico), todas las formas de combustión (quema) y la cocción, digestión o putrefacción de los alimentos (Figura 1.20).

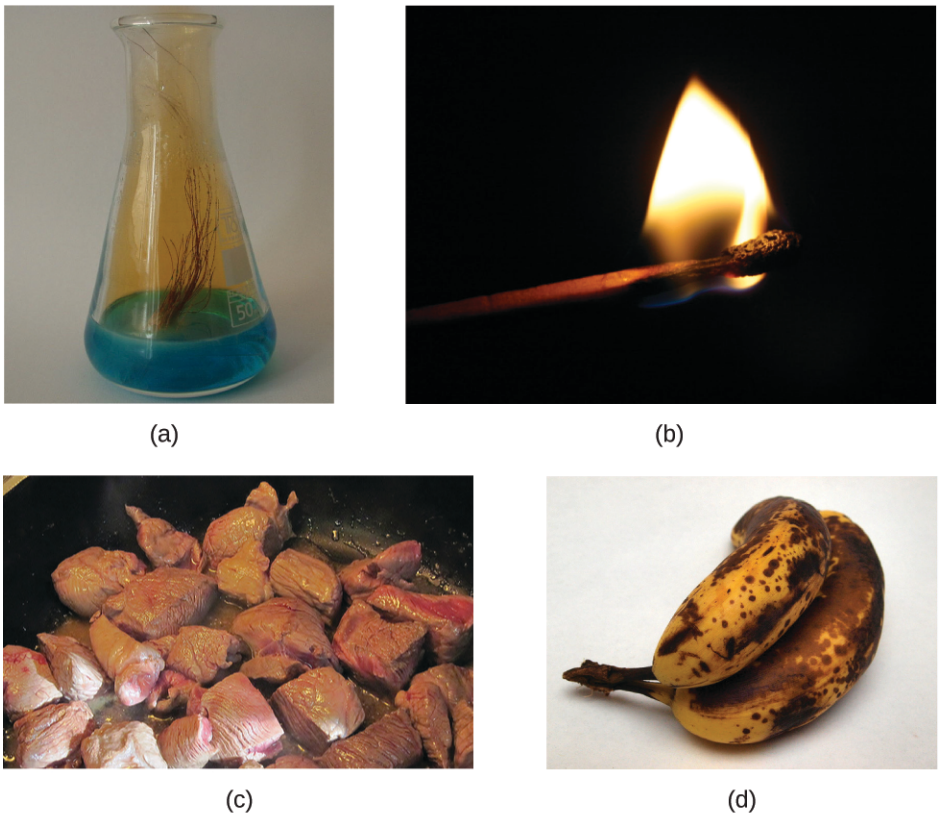


FIGURA 1.20 (a) El cobre y el ácido nítrico sufren un cambio químico para formar nitrato de cobre y dióxido de nitrógeno gaseoso de color marrón. (b) Durante la combustión de una cerilla, la celulosa de la cerilla y el oxígeno del aire sufren un cambio químico para formar dióxido de carbono y vapor de agua. (c) La cocción de la carne roja provoca una serie de cambios químicos, entre ellos la oxidación del hierro de la mioglobina que da lugar al conocido cambio de color rojo a marrón. (d) El hecho de que un plátano se vuelva marrón es un cambio químico al formarse nuevas sustancias más oscuras (y menos sabrosas) (créditos b: modificación del trabajo de Jeff Turner; créditos c: modificación del trabajo de Gloria Cabada-Leman; créditos d: modificación del trabajo de Roberto Verzo).

Las propiedades de la materia se dividen en dos categorías. Si la propiedad depende de la cantidad de materia presente, es una **propiedad extensiva**. La masa y el volumen de una sustancia son ejemplos de propiedades extensivas; por ejemplo, un galón de leche tiene una masa mayor que un vaso de leche. El valor de una propiedad extensiva es directamente proporcional a la cantidad de materia en cuestión. Si la propiedad de una muestra de materia no depende de la cantidad de materia presente, es una **propiedad intensiva**. La temperatura es un ejemplo de propiedad intensiva. Si el galón y la taza de leche están cada uno a 20 °C (temperatura ambiente), cuando se combinan, la temperatura sigue siendo de 20 °C. Como otro ejemplo, considere las propiedades distintas, pero relacionadas del calor y la temperatura. Una gota de aceite de cocina caliente salpicada en el brazo provoca una breve y leve molestia, mientras que una olla de aceite caliente produce graves quemaduras. Tanto la gota como la olla de aceite están a la misma temperatura (propiedad intensiva), pero la olla contiene claramente mucho más calor (propiedad extensiva).

La química en la vida cotidiana

Diamante de peligro

Es posible que haya visto el símbolo que aparece en la Figura 1.21 en los envases de productos químicos en un laboratorio o lugar de trabajo. A veces lo llaman "diamante de fuego" o "diamante de peligro", este diamante de peligro químico proporciona una valiosa información que resume brevemente los diversos peligros de los que hay que ser consciente cuando se trabaja con una sustancia concreta.

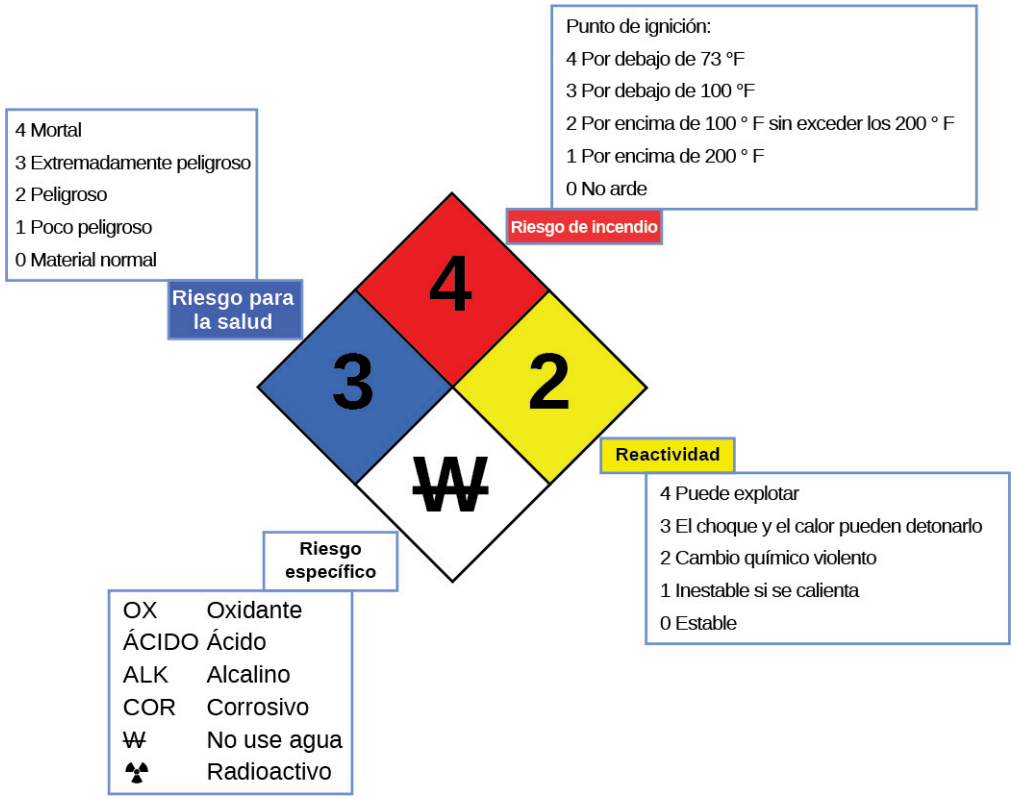


FIGURA 1.21 El diamante de peligro de la Agencia Nacional de Protección contra Incendios (National Fire Protection Agency, NFPA) resume los principales peligros de una sustancia química.

El Sistema de Identificación de Peligros 704 de la Agencia Nacional de Protección contra Incendios (NFPA) fue desarrollado por la NFPA para proporcionar información de seguridad sobre ciertas sustancias. El sistema describe los riesgos de inflamabilidad, reactividad, salud y otros. Dentro del símbolo general del diamante, el diamante superior (rojo) especifica el nivel de riesgo de incendio (rango de temperatura para el punto de inflamabilidad). El diamante azul (izquierda) indica el nivel de peligro para la salud. El diamante amarillo (derecha) describe los riesgos de reactividad, como la facilidad con la que la sustancia sufrirá una detonación o un cambio químico violento. El diamante blanco (inferior) señala los peligros especiales, como si es un oxidante (que permite que la sustancia arda en ausencia de aire/oxígeno), sufre una reacción inusual o peligrosa con el agua, es corrosiva, acídica, alcalina, un peligro biológico, radiactiva, etc. Cada peligro se clasifica en una escala de 0 a 4, siendo 0 ningún peligro y 4 extremadamente peligroso.

Aunque muchos elementos difieren drásticamente en sus propiedades químicas y físicas, algunos elementos tienen propiedades similares. Por ejemplo, muchos elementos conducen bien el calor y la electricidad, mientras que otros son conductores deficientes. Estas propiedades pueden utilizarse para clasificar los elementos en tres clases: metales (elementos que conducen bien), no metales (elementos que conducen de forma deficiente) y metaloides (elementos que tienen conductividades intermedias).

La tabla periódica es una tabla que agrupa los elementos con propiedades similares (Figura 1.22). Aprenderá más sobre la tabla periódica a medida que continúe su estudio de la química.

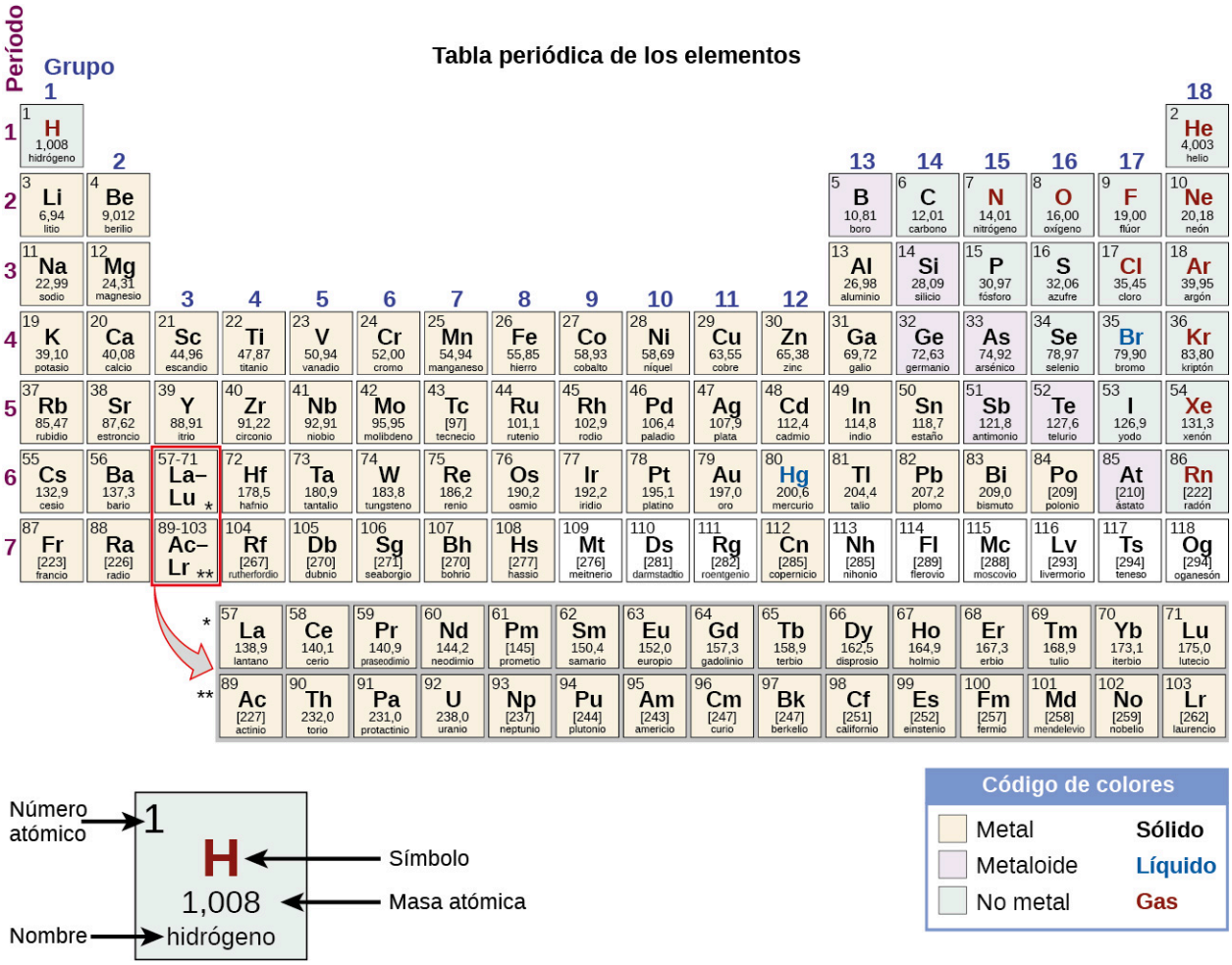


FIGURA 1.22 La tabla periódica muestra cómo los elementos pueden agruparse según ciertas propiedades similares. Tenga en cuenta que el color de fondo indica si un elemento es un metal, un metaloide o un no metal, mientras que el color del símbolo del elemento indica si es un sólido, un líquido o un gas.

1.4 Mediciones

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Explicar el proceso de medición.
- Identificar las tres partes básicas de una cantidad.
- Describir las propiedades y unidades de longitud, masa, volumen, densidad, temperatura y tiempo.
- Realizar cálculos y conversiones de unidades básicas en el sistema métrico y otros sistemas de unidades.

Las mediciones proporcionan gran parte de la información que sirve de base a las hipótesis, teorías y leyes que describen el comportamiento de la materia y la energía en los dominios macroscópico y microscópico de la química. Toda medición proporciona tres tipos de información: el tamaño o la magnitud de la medición (un número); un patrón de comparación para la medición (una unidad); y una indicación de la incertidumbre de la medición. Mientras que el número y la unidad se representan explícitamente cuando se escribe una cantidad, la incertidumbre es un aspecto del resultado de la medición que se representa más implícitamente y que se tratará más adelante.

El número de la medida puede representarse de diferentes maneras, incluida la forma decimal y la notación científica. (La notación científica también se conoce como notación exponencial; en el Apéndice B se puede encontrar una revisión de este tema). Por ejemplo, el peso máximo de despegue de un avión Boeing 777-200ER es de 298.000 kilogramos, lo que también puede escribirse como $2{,}98 \times 10^5$ kg. La masa del mosquito medio es de unos 0,0000025 kilogramos, lo que puede escribirse como $2{,}5 \times 10^{-6}$ kg.

Las **unidades**, como los litros, las libras y los centímetros, son estándares de comparación para las mediciones. Una

botella de 2 litros de un refresco contiene un volumen de bebida que es el doble del volumen aceptado de 1 litro. La carne con la que se prepara una hamburguesa de 0,25 libras pesa una cuarta parte de lo que se acepta como peso de 1 libra. Sin unidades, un número puede carecer de sentido, ser confuso o poner en peligro la vida. Supongamos que un médico prescribe fenobarbital para controlar las convulsiones de un paciente y establece una dosis de "100" sin especificar las unidades. Esto no solo será confuso para el profesional médico que administra la dosis, sino que las consecuencias pueden ser fatales: 100 mg administrados tres veces al día pueden ser eficaces como anticonvulsivos, pero una sola dosis de 100 g es más de 10 veces la cantidad letal.

En la Tabla 1.2 se enumeran las unidades de medida de siete propiedades fundamentales ("unidades base"). Los estándares de estas unidades se fijan por acuerdo internacional y se denominan como el **Sistema Internacional de Unidades** o **Unidades SI** (del francés, *"Le Système International d'Unités").* El Instituto Nacional de Normas y Tecnología (National Institute of Standards and Technology, NIST) de los Estados Unidos utiliza las unidades del SI desde 1964. Las unidades para otras propiedades pueden derivarse de estas siete unidades base.

Unidades básicas del sistema SI

Propiedad medida	Nombre de la unidad	Símbolo de la unidad
longitud	metro	m
masa	kilogramo	kg
tiempo	segundo	s
temperatura	kelvin	K
corriente eléctrica	amperio	A
cantidad de sustancia	mol	mol
intensidad luminosa	candela	cd

TABLA 1.2

Las unidades de medida cotidianas suelen definirse como fracciones o múltiplos de otras unidades. La leche se suele envasar en recipientes de 1 galón (4 cuartos), 1 cuarto (0,25 galones) y una pinta (0,5 cuartos). Este mismo enfoque se utiliza con las unidades del SI, pero estas fracciones o múltiplos son siempre potencias de 10. Las unidades fraccionarias o múltiples del SI se nombran utilizando un prefijo y el nombre de la unidad base. Por ejemplo, una longitud de 1.000 metros también se llama kilómetro porque el prefijo *kilo* significa "mil", que en notación científica es 10^3 (1 kilómetro = 1.000 m = 10^3 m). Los prefijos utilizados y las potencias a las que se elevan 10 se encuentran en la Tabla 1.3.

Prefijos de unidades comunes

Prefijo	Símbolo	Factor	Ejemplo
femto	f	10^{-15}	1 femtosegundo (fs) = 1×10^{-15} s (0,000000000000001 s)
pico	p	10^{-12}	1 picómetro (pm) = 1×10^{-12} m (0,000000000001 m)
nano	n	10^{-9}	4 nanogramos (ng) = 4×10^{-9} g (0,000000004 g)

TABLA 1.3

Prefijo	Símbolo	Factor	Ejemplo
micro	μ	10^{-6}	1 microlitro (μL) = 1×10^{-6} L (0,000001 L)
mili	m	10^{-3}	2 milimoles (mmol) = 2×10^{-3} mol (0,002 mol)
centi	c	10^{-2}	7 centímetros (cm) = 7×10^{-2} m (0,07 m)
deci	d	10^{-1}	1 decilitro (dL) = 1×10^{-1} L (0,1 L)
kilo	k	10^{3}	1 kilómetro (km) = 1×10^{3} m (1.000 m)
mega	M	10^{6}	3 megahercios (MHz) = 3×10^{6} Hz (3.000.000 Hz)
giga	G	10^{9}	8 giga años (Ga) = 8×10^{9} años (8.000.000.000 años)
tera	T	10^{12}	5 teravatios (TW) = 5×10^{12} W (5.000.000.000.000 W)

TABLA 1.3

ENLACE AL APRENDIZAJE

¿Necesita un repaso o más práctica con la notación científica? Visite este sitio (http://openstax.org/l/16notation) para repasar los fundamentos de la notación científica.

Unidades básicas del SI

Las unidades iniciales del sistema métrico, que acabaron evolucionando hacia el sistema SI, se establecieron en Francia durante la Revolución Francesa. Los estándares originales del metro y el kilogramo fueron adoptados allí en 1799 y, con el tiempo, por otros países. En esta sección se presentan cuatro de las unidades básicas del SI utilizadas habitualmente en química. En capítulos posteriores se introducirán otras unidades del SI.

Longitud

La unidad estándar de **longitud**, tanto en el sistema SI como en el sistema métrico original, es el **metro (m)**. Un metro se especificó originalmente como 1/10.000.000 de la distancia del Polo Norte al ecuador. Ahora se define como la distancia que recorre la luz en el vacío en 1/299.792.458 de segundo. Un metro es aproximadamente 3 pulgadas más largo que una yarda (Figura 1.23); un metro es aproximadamente 39,37 pulgadas o 1,094 yardas. Las distancias más largas suelen indicarse en kilómetros (1 km = 1.000 m = 10^3 m), mientras que las más cortas pueden indicarse en centímetros (1 cm = 0,01 m = 10^{-2} m) o en milímetros (1 mm = 0,001 m = 10^{-3} m).

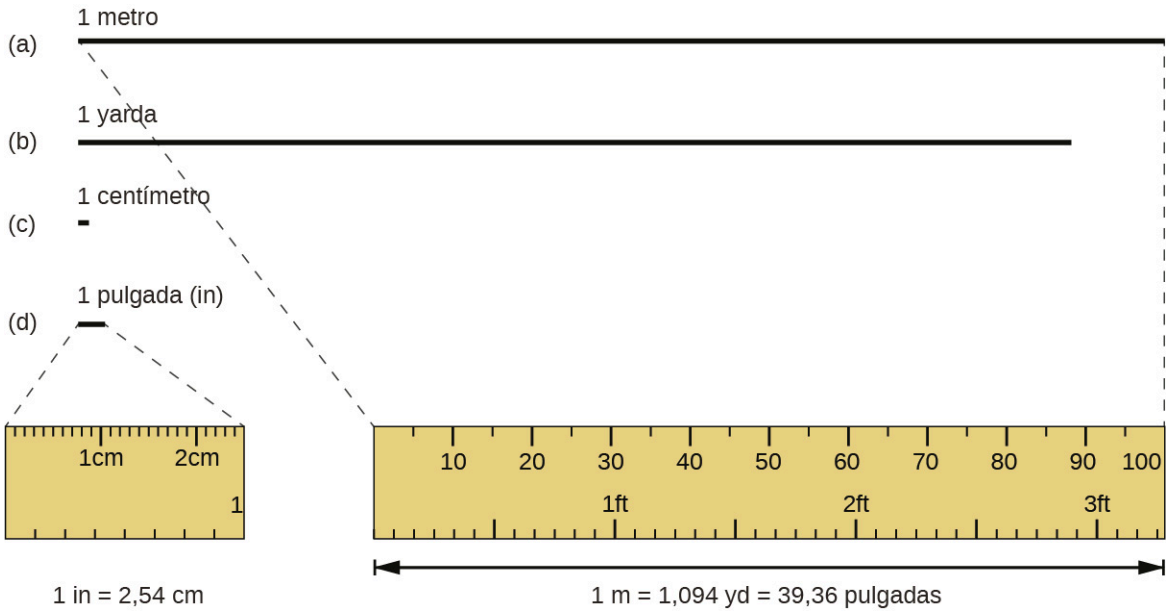


FIGURA 1.23 Se muestran las longitudes relativas de 1 m, 1 yd, 1 cm y 1 in (no el tamaño real), así como las comparaciones de 2,54 cm y 1 in y de 1 m y 1,094 yd.

Masa

La unidad estándar de masa en el sistema SI es el **kilogramo (kg)**. El kilogramo fue definido anteriormente por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) como la masa de un objeto de referencia específico. Este objeto era originalmente un litro de agua pura, y más recientemente era un cilindro de metal hecho de una aleación de platino-iridio con una altura y un diámetro de 39 mm (Figura 1.24). En mayo de 2019, esta definición se cambió por otra que se basa en valores medidos con precisión de varias constantes físicas fundamentales[1]. Un kilo es aproximadamente 2,2 libras. El gramo (g) es exactamente igual a 1/1.000 de la masa del kilogramo (10^{-3} kg).



FIGURA 1.24 Esta réplica del prototipo de kilogramo, tal y como se definió anteriormente, se encuentra en el Instituto Nacional de Normas y Tecnología (NIST) de Maryland (créditos: Institutos Nacionales de Normas y Tecnología).

Temperatura

La temperatura es una propiedad intensiva. La unidad de temperatura del SI es el **kelvin (K)**. La convención de la IUPAC es utilizar kelvin (todo en minúsculas) para la palabra, K (en mayúsculas) para el símbolo de la unidad, y no usar ni la palabra "grado" ni el símbolo de grado (°). El grado **Celsius (°C)** también está permitido en el sistema SI, utilizándose tanto la palabra "grado" como el símbolo de grado para las mediciones Celsius. Los grados Celsius tienen la misma magnitud que los kelvin, pero las dos escalas colocan sus ceros en lugares diferentes. El agua se congela a 273,15 K (0 °C) y hierve a 373,15 K (100 °C) por definición, y la temperatura normal del cuerpo humano es de aproximadamente 310 K (37 °C). La conversión entre estas dos unidades y la escala Fahrenheit se tratará más adelante en este capítulo.

1 Para conocer más detalles, consulte https://www.nist.gov/pml/weights-and-measures/si-units-mass

Tiempo

La unidad básica de tiempo del SI es el **segundo (s)**. Los intervalos de tiempo pequeños y grandes pueden expresarse con los prefijos adecuados; por ejemplo, 3 microsegundos = 0,000003 s = 3×10^{-6} y 5 megasegundos = 5.000.000 s = 5×10^{6} s. También se pueden utilizar horas, días y años.

Unidades derivadas del SI

Podemos derivar muchas unidades a partir de las siete unidades básicas del SI. Por ejemplo, podemos utilizar la unidad base de longitud para definir una unidad de volumen, y las unidades base de masa y longitud para definir una unidad de densidad.

Volumen

El **volumen** es la medida de la cantidad de espacio que ocupa un objeto. La unidad de volumen estándar del SI está definida por la unidad base de longitud (Figura 1.25). El volumen estándar es un **metro cúbico (m^3)**, un cubo con una longitud de arista de exactamente un metro. Para dispensar un metro cúbico de agua, podríamos construir una caja cúbica con longitudes de borde de exactamente un metro. Esta caja contendría un metro cúbico de agua o cualquier otra sustancia.

Una unidad de volumen más utilizada se deriva del decímetro (0,1 m, o 10 cm). Un cubo con longitudes de aristas de exactamente un decímetro contiene un volumen de un decímetro cúbico (dm^3). Un **litro (L)** es el nombre más común para el decímetro cúbico. Un litro es aproximadamente 1,06 cuartos de galón.

Un **centímetro cúbico (cm^3)** es el volumen de un cubo con una longitud de arista de exactamente un centímetro. La abreviatura **cc** (de **c**entímetro **c**úbico) es utilizada a menudo por los profesionales de la salud. Un centímetro cúbico equivale a un **mililitro (mL**) y es 1/1.000 de un litro.

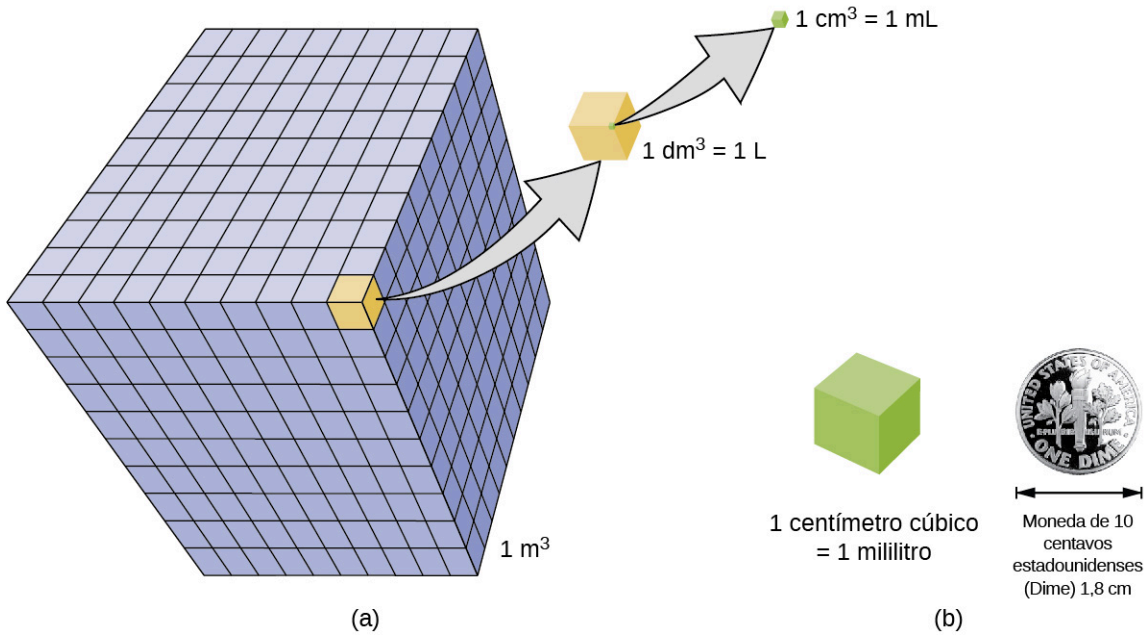


FIGURA 1.25 (a) Se muestran los volúmenes relativos para cubos de 1 m^3, 1 dm^3 (1 L) y 1 cm^3 (1 mL) (no a escala). (b) Se compara el diámetro de una moneda de diez centavos con la longitud de la arista de un cubo de 1-cm^3 (1 mL).

Densidad

Utilizamos la masa y el volumen de una sustancia para determinar su densidad. Por lo tanto, las unidades de densidad se definen por las unidades base de masa y longitud.

La **densidad** de una sustancia es la relación entre la masa de una muestra de la sustancia y su volumen. La unidad del SI para la densidad es el kilogramo por metro cúbico (kg/m^3). Sin embargo, para muchas situaciones, esta es una unidad inconveniente, y a menudo utilizamos gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) para las densidades de sólidos y líquidos, y gramos por litro (g/L) para los gases. Aunque hay excepciones, la mayoría de los líquidos y sólidos tienen densidades que oscilan entre unos 0,7 g/cm^3 (la densidad de la gasolina) y 19 g/cm^3 (la densidad del

oro). La densidad del aire es de aproximadamente 1,2 g/L. La Tabla 1.4 muestra las densidades de algunas sustancias comunes.

Densidades de sustancias comunes

Sólidos	Líquidos	Gases (a 25 °C y 1 atm)
hielo (a 0 °C) 0,92 g/cm^3	agua 1,0 g/cm^3	aire seco 1,20 g/L
roble (madera) 0,60-0,90 g/cm^3	etanol 0,79 g/cm^3	oxígeno 1,31 g/L
hierro 7,9 g/cm^3	acetona 0,79 g/cm^3	nitrógeno 1,14 g/L
cobre 9,0 g/cm^3	glicerina 1,26 g/cm^3	dióxido de carbono 1,80 g/L
plomo 11,3 g/cm^3	aceite de oliva 0,92 g/cm^3	helio 0,16 g/L
plata 10,5 g/cm^3	gasolina 0,70-0,77 g/cm^3	neón 0,83 g/L
oro 19,3 g/cm^3	mercurio 13,6 g/cm^3	radón 9,1 g/L

TABLA 1.4

Aunque hay muchas formas de determinar la densidad de un objeto, quizá el método más sencillo consista en hallar por separado la masa y el volumen del objeto, y luego dividir la masa de la muestra entre su volumen. En el siguiente ejemplo, la masa se halla directamente mediante el pesaje, pero el volumen se halla indirectamente mediante las mediciones de la longitud.

$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}}$$

EJEMPLO 1.1

Cálculo de la densidad

El oro, en ladrillos, lingotes y monedas, ha sido una forma de moneda durante siglos. Para estafar a la gente y que pague por un ladrillo de oro sin invertir realmente en un ladrillo de oro, se ha pensado en rellenar los centros de los ladrillos de oro huecos con plomo para engañar a los compradores y hacerles creer que todo el ladrillo es de oro. No funciona: el plomo es una sustancia densa, pero su densidad no es tan grande como la del oro, 19,3 g/cm^3 . ¿Cuál es la densidad del plomo si un cubo de plomo tiene una longitud de arista de 2,00 cm y una masa de 90,7 g?

Solución

La densidad de una sustancia puede calcularse dividiendo su masa entre su volumen. El volumen de un cubo se calcula elevando al cubo la longitud de las aristas.

$$\text{volumen del cubo de plomo} = 2{,}00\ \text{cm} \times 2{,}00\ \text{cm} \times 2{,}00\ \text{cm} = 8{,}00\ \text{cm}^3$$

$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{90{,}7\ \text{g}}{8{,}00\ \text{cm}^3} = 11{,}3\ \text{g/cm}^3$$

(En el siguiente apartado hablaremos de la razón del redondeo al primer decimal).

Compruebe lo aprendido

(a) Con tres decimales, ¿cuál es el volumen de un cubo (cm^3) con una longitud de arista de 0,843 cm?

(b) Si el cubo de la parte (a) es de cobre y tiene una masa de 5,34 g, ¿cuál es la densidad del cobre con dos decimales?

Respuesta:
(a) 0,599 cm^3; (b) 8,91 g/cm^3

ENLACE AL APRENDIZAJE

Para aprender más sobre la relación entre masa, volumen y densidad, utilice este simulador interactivo (http://openstax.org/l/16phetmasvolden) para explorar la densidad de diferentes materiales.

EJEMPLO 1.2

Usar el desplazamiento del agua para determinar la densidad

Este ejercicio utiliza una simulación (http://openstax.org/l/16phetmasvolden) para ilustrar un enfoque alternativo para la determinación de la densidad que implica la medición del volumen del objeto a través del desplazamiento del agua. Utilice el simulador para determinar las densidades del hierro y la madera.

Solución

Haga clic en el botón “turn fluid into water” ("convertir el líquido en agua") en el simulador para ajustar la densidad del líquido en el vaso de precipitados a 1,00 g/mL. Retire el bloque rojo del vaso de precipitados y observe que el volumen de agua es de 25,5 mL. Seleccione la muestra de hierro haciendo clic en “iron” ("hierro") en la tabla de materiales de la parte inferior de la pantalla, coloque el bloque de hierro en el plato de la balanza y observe que su masa es de 31,48 g. Transfiera el bloque de hierro al vaso de precipitados y observe que se hunde, desplazando un volumen de agua igual a su propio volumen y haciendo que el nivel del agua suba a 29,5 mL. Por lo tanto, el volumen del bloque de hierro es:

$$v_{\text{hierro}} = 29{,}5\ \text{mL} - 25{,}5\ \text{mL} = 4{,}0\ \text{mL}$$

Se calcula entonces que la densidad del hierro es:

$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{31{,}48\ \text{g}}{4{,}0\ \text{mL}} = 7{,}9\ \text{g/mL}$$

Retire el bloque de hierro del vaso de precipitados, cambie el material del bloque por madera y repita las mediciones de masa y volumen. A diferencia del hierro, el bloque de madera no se hunde en el agua, sino que flota en su superficie. Para medir su volumen, arrástrelo por debajo de la superficie del agua para que quede totalmente sumergido.

$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{1{,}95\ \text{g}}{3{,}0\ \text{mL}} = 0{,}65\ \text{g/mL}$$

Nota: El comportamiento de hundimiento versus flotación ilustrado en este ejemplo demuestra la propiedad de "flotabilidad" (vea el Ejercicio 1.42 y el Ejercicio 1.43 al final del capítulo).

Compruebe lo aprendido

Siguiendo el método de desplazamiento del agua, utilice el simulador para medir la densidad de la muestra de espuma.

Respuesta:
0,230 g/mL

1.5 Incertidumbre, exactitud y precisión de las mediciones

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Definir la exactitud y la precisión.
- Distinguir números exactos e inciertos.
- Representar correctamente la incertidumbre en las cantidades utilizando cifras significativas.
- Aplicar las reglas de redondeo adecuadas a las cantidades calculadas.

El conteo es el único tipo de medición que está libre de incertidumbre, siempre que el número de objetos contados no cambie mientras se realiza el proceso de conteo. El resultado de esta medición de conteo es un ejemplo de **número exacto**. Al contar los huevos de un cartón, se puede determinar *exactamente* cuántos huevos contiene el cartón. Los números de las cantidades definidas también son exactos. Por definición, 1 pie es exactamente 12 pulgadas, 1 pulgada es exactamente 2,54 centímetros y 1 gramo es exactamente 0,001 kilogramos. Sin embargo, las cantidades derivadas de mediciones distintas del conteo son inciertas en mayor o menor medida debido a las limitaciones prácticas del proceso de medición utilizado.

Cifras significativas en la medición

Los números de las cantidades medidas, a diferencia de las cantidades definidas o contadas directamente, no son exactos. Para medir el volumen de un líquido en una probeta graduada, debe hacer una lectura en el fondo del menisco, el punto más bajo de la superficie curva del líquido.

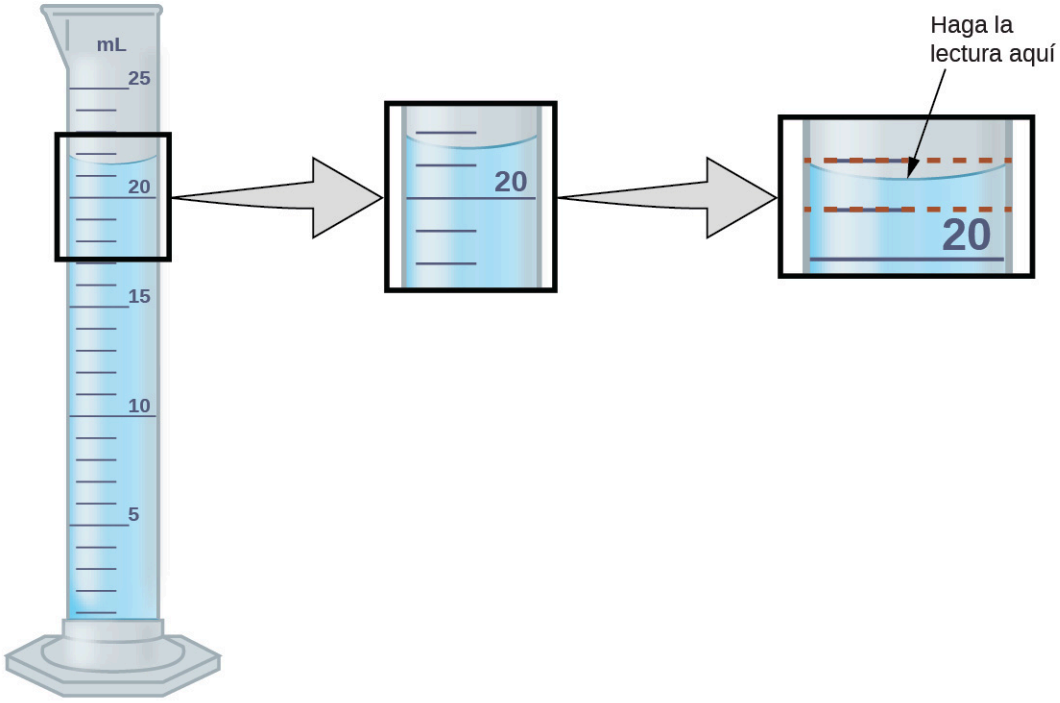


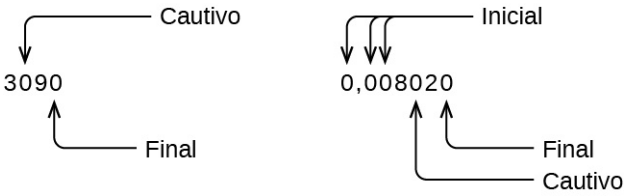
FIGURA 1.26 Para medir el volumen de líquido en esta probeta graduada, debe subdividir mentalmente la distancia entre las marcas de 21 y 22 mL en décimas de mililitro, y luego hacer una lectura (estimación) en el fondo del menisco.

Consulte la ilustración en la Figura 1.26. El fondo del menisco en este caso se encuentra claramente entre las marcas 21 y 22, lo que significa que el volumen de líquido es *ciertamente* mayor de 21 mL, pero menor de 22 mL. El menisco parece estar un poco más cerca de la marca de 22 mL que de la de 21 mL, por lo que una estimación razonable del volumen del líquido sería de 21,6 mL. En el número 21,6, por tanto, los dígitos 2 y 1 son ciertos, pero el 6 es una estimación. Algunas personas podrían estimar que la posición del menisco está igualmente distante de cada una de las marcas y estimar el dígito de la décima posición como 5, mientras que otras podrían pensar que

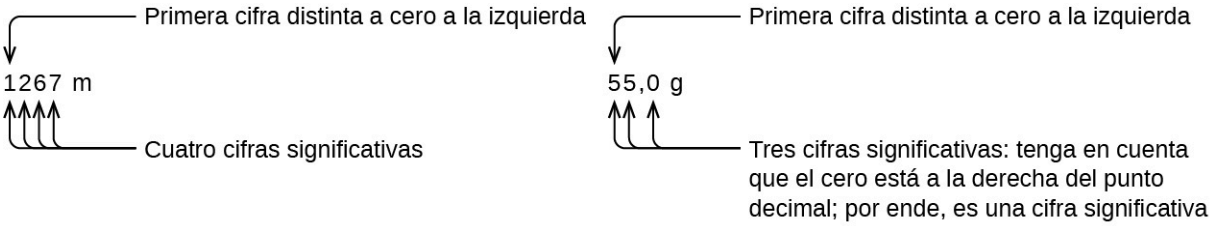
está aún más cerca de la marca de 22 mL y estimar este dígito como 7. Tenga en cuenta que sería inútil intentar estimar un dígito para la centésima, dado que el dígito de la décima es incierto. En general, las escalas numéricas como la de este cilindro graduado permitirán realizar mediciones hasta la décima parte de la división más pequeña de la escala. La escala en este caso tiene divisiones de 1 mL, por lo que los volúmenes pueden medirse con una precisión de 0,1 mL.

Este concepto es válido para todas las mediciones, incluso si no se hace una estimación de forma activa. Si coloca una moneda de 25 centavos en una balanza electrónica estándar, puede obtener una lectura de 6,72 g. Las cifras 6 y 7 son ciertas, y el 2 indica que la masa de la moneda de 25 centavos está probablemente entre 6,71 y 6,73 gramos. La moneda de 25 centavos pesa *aproximadamente* 6,72 gramos, con una incertidumbre nominal en la medición de ± 0,01 gramos. Si la moneda se pesa en una balanza más sensible, la masa podría ser de 6,723 g. Esto significa que su masa está entre 6,722 y 6,724 gramos, lo que supone una incertidumbre de 0,001 gramos. Toda medición tiene cierta **incertidumbre**, que depende del dispositivo utilizado (y de la habilidad del usuario). Todos los dígitos de una medida, incluido el último dígito incierto, se denominan **cifras significativas** o **dígitos significativos**. Tenga en cuenta que el cero puede ser un valor medido; por ejemplo, si se sube a una balanza que muestra el peso a la libra más cercana y muestra "120", entonces el 1 (centenas), el 2 (decenas) y el 0 (unidades) son todos valores significativos (medidos).

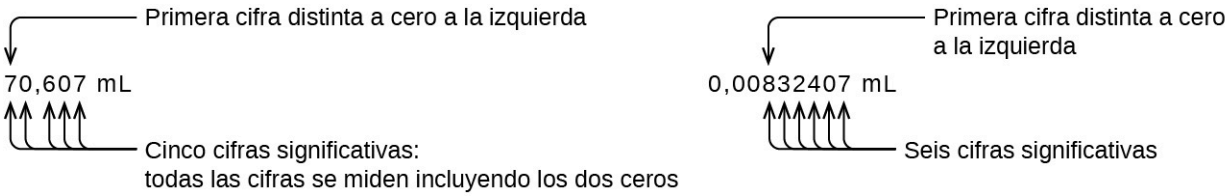
Un resultado de medición se comunica correctamente cuando sus dígitos significativos representan con precisión la certeza del proceso de medición. Pero ¿qué pasaría si se analizara un valor notificado y se intentara determinar qué es significativo y qué no? Bueno, para empezar, todos los dígitos que no son ceros son significativos, y los ceros son los únicos que requieren alguna reflexión. Utilizaremos los términos "inicial", “último" y "cautivo" para los ceros y estudiaremos cómo tratarlos.



Empezando por el primer dígito distinto de cero a la izquierda, cuente este dígito y todos los dígitos restantes a la derecha. Es el número de cifras significativas de la medida, a menos que el último dígito sea un cero a la izquierda del punto decimal.



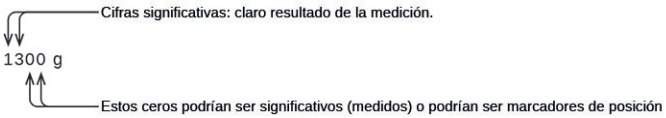
Los ceros cautivos son el resultado de la medición y, por tanto, siempre son significativos. Los ceros a la izquierda, sin embargo, nunca son significativos; simplemente nos indican dónde se encuentra el punto decimal.



Los ceros a la izquierda en este ejemplo no son significativos. Podríamos utilizar la notación exponencial (como se describe en el Apéndice B) y expresar el número como $8{,}32407 \times 10^{-3}$; entonces el número 8,32407 contiene todas las cifras significativas, y 10^{-3} ubica el punto decimal.

El número de cifras significativas es incierto en un número que termina con un cero a la izquierda de la ubicación del punto decimal. Los ceros de la medida 1.300 gramos podrían ser significativos o simplemente indicar dónde se

encuentra el punto decimal. La ambigüedad puede resolverse con el uso de la notación exponencial: $1{,}3 \times 10^3$ (dos cifras significativas), $1{,}30 \times 10^3$ (tres cifras significativas, si se miden las decenas), o 1.300×10^3 (cuatro cifras significativas, si también se midió el lugar de las unidades). En los casos en los que solo se dispone del número con formato decimal, es prudente asumir que todos los últimos ceros no son significativos.



Al determinar las cifras significativas, asegúrese de prestar atención a los valores comunicados y piense en la medición y las cifras significativas en términos de lo que es razonable o probable al evaluar si el valor tiene sentido. Por ejemplo, el censo oficial de enero de 2014 informó de que la población residente en los EE. UU. era de 317.297.725 personas. ¿Cree usted que la población de los EE. UU. se determinó correctamente con las nueve cifras significativas indicadas, es decir, con el número exacto de personas? Constantemente las personas nacen, mueren o se trasladan al país o fuera de él, y se hacen suposiciones para tener en cuenta el gran número de personas que no se contabilizan realmente. Debido a estas incertidumbres, podría ser más razonable esperar que conozcamos la población con una aproximación de un millón de personas, en cuyo caso la población debería indicarse como $3{,}17 \times 10^8$ personas.

Cifras significativas en los cálculos

Un segundo principio importante de la incertidumbre es que los resultados calculados a partir de una medición son al menos tan inciertos como la propia medición. Hay que tener en cuenta la incertidumbre de las mediciones para no tergiversarla en los resultados calculados. Una forma de hacerlo es informar del resultado de un cálculo con el número correcto de cifras significativas, que está determinado por las siguientes tres reglas de **redondeo** de números:

1. Al sumar o restar números, redondee el resultado al mismo número de decimales que el número con menos decimales (el valor menos seguro en términos de suma y resta).
2. Al multiplicar o dividir números, redondee el resultado al mismo número de cifras que el número con el menor número de cifras significativas (el menor valor seguro en términos de multiplicación y división).
3. Si el dígito que hay que descartar (el que está inmediatamente a la derecha del dígito que hay que retener) es inferior a 5, "se redondea hacia abajo" y se mantiene el dígito sin modificar; si es superior a 5, "se redondea hacia arriba" y se incrementa el dígito retenido en 1. Si el dígito eliminado es 5, y es el último dígito del número o está seguido solo por ceros, redondee hacia arriba o hacia abajo, lo que dé un valor par para el dígito retenido. Si algún dígito distinto de cero sigue al 5 descartado, redondee hacia arriba. (La última parte de esta regla puede parecerle un poco extraña, pero se basa en estadísticas fiables y tiene por objeto evitar cualquier sesgo al descartar el dígito "5", ya que se acerca por igual a los dos valores posibles del dígito retenido).

Los siguientes ejemplos ilustran la aplicación de esta regla en el redondeo de algunos números diferentes a tres cifras significativas:

- 0,028675 se redondea a 0,0287 (el dígito descartado, 7, es mayor que 5)
- 18,3384 se redondea "hacia abajo" a 18,3 (el dígito descartado, 3, es menor que 5)
- 6,8752 redondea "hacia arriba" a 6,88 (el dígito descartado es 5, y le sigue un dígito distinto de cero)
- 92,85 redondea "hacia abajo" a 92,8 (el dígito descartado es 5, y el dígito retenido es par)

Repasemos estas reglas con algunos ejemplos.

EJEMPLO 1.3

Redondeo de números

Redondee lo siguiente al número de cifras significativas indicado:

(a) 31,57 (a dos cifras significativas)

(b) 8,1649 (a tres cifras significativas)

(c) 0,051065 (a cuatro cifras significativas)

(d) 0,90275 (a cuatro cifras significativas)

Solución

(a) 31,57 se redondea "hacia arriba" a 32 (el dígito descartado es 5, y el dígito retenido es par)

(b) 8,1649 se redondea "hacia abajo" a 8,16 (el dígito descartado, 4, es menor que 5)

(c) 0,051065 se redondea "hacia abajo" a 0,05106 (el dígito descartado es 5, y el dígito retenido es par)

(d) 0,90275 se redondea "hacia arriba" a 0,9028 (el dígito descartado es 5, y el dígito retenido es par)

Compruebe lo aprendido

Redondee lo siguiente al número de cifras significativas indicado:

(a) 0,424 (a dos cifras significativas)

(b) 0,0038661 (a tres cifras significativas)

(c) 421,25 (a cuatro cifras significativas)

(d) 28.683,5 (a cinco cifras significativas)

Respuesta:

(a) 0,42; (b) 0,00387; (c) 421,2; (d) 28.684

EJEMPLO 1.4

Suma y resta con cifras significativas

Regla: Al sumar o restar números, redondee el resultado al mismo número de decimales que el número con menos decimales (es decir, el valor menos seguro en términos de suma y resta).

(a) Sume 1,0023 g y 4,383 g.

(b) Reste 421,23 g de 486 g.

Solución

(a)

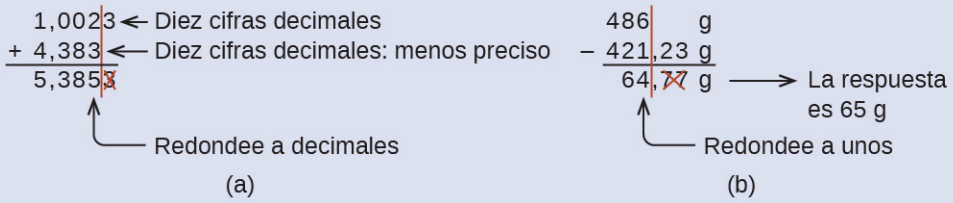
$$\begin{array}{r} 1{,}0023\ \text{g} \\ +\ 4{,}383\ \text{g} \\ \hline 5{,}3853\ \text{g} \end{array}$$

La respuesta es 5,385 g (redondee a la milésima; tres decimales)

(b)

$$\begin{array}{r} 486\ \text{g} \\ -421{,}23\ \text{g} \\ \hline 64{,}77\ \text{g} \end{array}$$

La respuesta es 65 g (redondeado a la unidad; sin decimales)



Compruebe lo aprendido

(a) Sume 2,334 mL y 0,31 mL.

(b) Reste 55,8752 m de 56,533 m.

Respuesta:

(a) 2,64 mL; (b) 0,658 m

EJEMPLO 1.5

Multiplicación y división con cifras significativas

Regla: Al multiplicar o dividir números, redondee el resultado al mismo número de dígitos que el número con menos cifras significativas (el valor menos cierto en términos de multiplicación y división).

(a) Multiplique 0,6238 cm por 6,6 cm.

(b) Divida 421,23 g entre 486 mL.

Solución

(a) $0{,}6238\ \text{cm} \times 6{,}6\ \text{cm} = 4{,}11708\ \text{cm}^2 \longrightarrow$ el resultado es $4{,}1\ \text{cm}^2$ (redondee a dos cifras significativas)

cuatro cifras significativas × dos cifras significativas ⟶ respuesta de dos cifras significativas

(b) $\frac{421{,}23\ \text{g}}{486\ \text{mL}} = 0{,}866728...\ \text{g/mL} \longrightarrow$ el resultado es $0{,}867\ \text{g/mL}$ (redondee a tres cifras significativas)

$\frac{\text{cinco cifras significativas}}{\text{tres cifras significativas}} \longrightarrow$ respuesta de tres cifras significativas

Compruebe lo aprendido

(a) Multiplique 2,334 cm y 0,320 cm.

(b) Divida 55,8752 m entre 56,53 s.

Respuesta:

(a) 0,747 cm^2 (b) 0,9884 m/s

En medio de todos estos tecnicismos, es importante tener en cuenta la razón de ser de estas reglas sobre las cifras significativas y el redondeo: representar correctamente la certeza de los valores comunicados y garantizar que un resultado calculado no se represente como más seguro que el valor menos seguro utilizado en el cálculo.

EJEMPLO 1.6

Cálculo con cifras significativas

Una bañera común mide 13,44 dm de largo, 5,920 dm de ancho y 2,54 dm de profundidad. Suponga que la bañera es rectangular y calcule su volumen aproximado en litros.

Solución

$$\begin{aligned} V &= l \times w \times d \\ &= 13{,}44\ \text{dm} \times 5{,}920\ \text{dm} \times 2{,}54\ \text{dm} \\ &= 202{,}09459...\ \text{dm}^3\ \text{(valor de la calculadora)} \\ &= 202\ \text{dm}^3\ \text{o}\ 202\ \text{L}\ \text{(respuesta redondeada a tres cifras significativas)} \end{aligned}$$

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es la densidad de un líquido con una masa de 31,1415 g y un volumen de 30,13 cm^3?

Respuesta:

1,034 g/mL

EJEMPLO 1.7

Determinación experimental de la densidad mediante el desplazamiento del agua

Se pesa un trozo de barra de refuerzo y se sumerge en una probeta graduada parcialmente llena de agua, con los resultados que se muestran.



(a) Utilice estos valores para determinar la densidad de este trozo de barra de refuerzo.

(b) Las barras de refuerzo son en su mayoría de hierro. ¿Su resultado en (a) apoya esta afirmación? ¿Cómo?

Solución

El volumen del trozo de barra de refuerzo es igual al volumen del agua desplazada:

$$\text{volumen} = 22{,}4\ \text{mL} - 13{,}5\ \text{mL} = 8{,}9\ \text{mL} = 8{,}9\ \text{cm}^3$$

(redondeado al 0,1 mL más cercano, según la regla de la suma y la resta)

La densidad es la relación de masa y volumen:

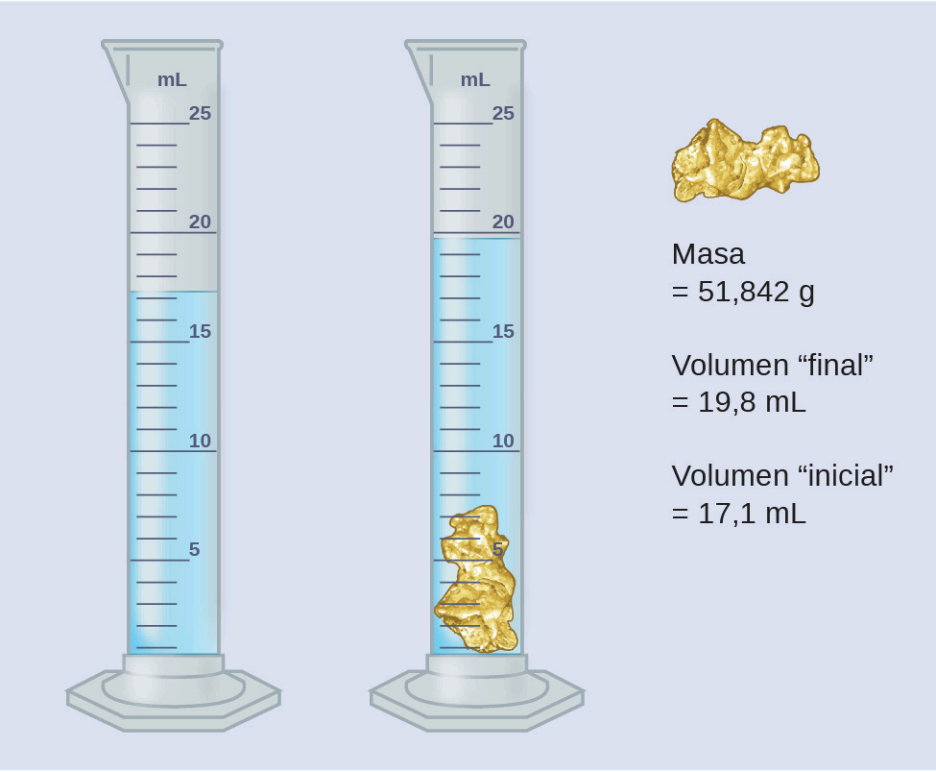
$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{69{,}658\ \text{g}}{8{,}9\ \text{cm}^3} = 7{,}8\ \text{g/cm}^3$$

(redondeado a dos cifras significativas, según la regla de multiplicación y división)

En la Tabla 1.4, la densidad del hierro es de 7,9 g/cm^3, muy cercana a la de la barra de refuerzo, lo que apoya el hecho de que la barra de refuerzo es principalmente de hierro.

Compruebe lo aprendido

Se pesa un trozo de forma irregular de un material amarillento y brillante y se sumerge en una probeta graduada, con los resultados que se muestran.



(a) Utilice estos valores para determinar la densidad de este material.

(b) ¿Tiene alguna conjetura razonable sobre la identidad de este material? Explique su razonamiento.

Respuesta:

(a) 19 g/cm^3; (b) Es probable que sea oro; el aspecto es correcto para el oro y es muy cercana a la densidad dada para el oro en la Tabla 1.4.

Precisión y exactitud

Los científicos suelen realizar mediciones repetidas de una cantidad para garantizar la calidad de sus hallazgos y evaluar tanto la **precisión** como la **exactitud** de sus resultados. Se dice que las mediciones son precisas si dan resultados muy similares cuando se repiten de la misma manera. Se considera que una medición es exacta si da un resultado muy cercano al valor verdadero o aceptado. Los valores precisos coinciden entre sí; los valores exactos coinciden con un valor verdadero. Estas caracterizaciones pueden extenderse a otros contextos, como los resultados de una competición de tiro con arco (Figura 1.27).

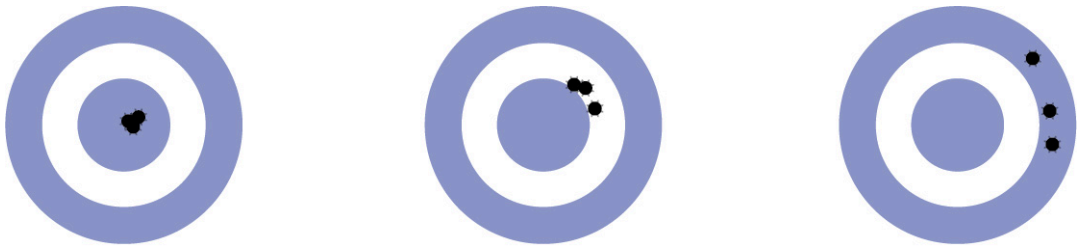


FIGURA 1.27 (a) Estas flechas están cerca de la diana y la una de la otra, por lo que son exactas y precisas. (b) Estas flechas están cerca la una de la otra, pero no de la diana, por lo que son precisas, pero no exactas. (c) Estas flechas no están ni en la diana ni cerca la una de la otra, por lo que no son exactas ni precisas.

Supongamos que a una química de control de calidad de una empresa farmacéutica se le encarga la comprobación de la exactitud y la precisión de tres máquinas diferentes que deben dispensar 10 onzas (296 mL) de sirope para la tos en frascos de almacenamiento. Procede a utilizar cada máquina para llenar cinco botellas y luego determina cuidadosamente el volumen real dispensado, obteniendo los resultados tabulados en la Tabla 1.5.

Volumen (mL) de medicamento para la tos suministrado por dispensadores de 10 onzas (296 mL)

Dispensador N.° 1	Dispensador N.° 2	Dispensador N.° 3
283,3	298,3	296,1
284,1	294,2	295,9
283,9	296,0	296,1
284,0	297,8	296,0
284,1	293,9	296,1

TABLA 1.5

Teniendo en cuenta estos resultados, informará de que el dispensador N.º 1 es preciso (los valores son todos cercanos entre sí, con una diferencia de unas pocas décimas de mililitro) pero no es exacto (ninguno de los valores se acerca al valor objetivo de 296 mL, siendo cada uno de ellos más de 10 mL demasiado bajo). Los resultados del dispensador N.º 2 representan una mayor exactitud (cada volumen está a menos de 3 mL de 296 mL) pero una peor precisión (los volúmenes varían en más de 4 mL). Por último, puede informar que el dispensador N.º 3 funciona bien, dispensando el sirope para la tos con precisión (todos los volúmenes están a 0,1 mL del volumen objetivo) y con exactitud (los volúmenes difieren entre sí en no más de 0,2 mL).

1.6 Tratamiento matemático de los resultados de las mediciones

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Explicar el enfoque del análisis dimensional (etiqueta de factores) para los cálculos matemáticos que implican cantidades.
- Utilizar el análisis dimensional para realizar conversiones de unidades para una propiedad dada y cálculos que impliquen dos o más propiedades.

A menudo ocurre que una cantidad de interés puede no ser fácil (ni incluso posible) de medir directamente, sino que debe calcularse a partir de otras propiedades medidas directamente y de relaciones matemáticas adecuadas.

Por ejemplo, considere la posibilidad de medir la rapidez media de un atleta que corre “sprints”. Esto se consigue normalmente midiendo el *tiempo* que necesita el atleta para correr desde la línea de salida hasta la línea de meta, y la *distancia* entre estas dos líneas, y luego calculando la *velocidad* a partir de la ecuación que relaciona estas tres propiedades:

$$\text{velocidad} = \frac{\text{distancia}}{\text{tiempo}}$$

Un velocista de calidad olímpica puede correr 100 m en aproximadamente 10 s, lo que corresponde a una rapidez media de

$$\frac{100\text{ m}}{10\text{ s}} = 10\text{ m/s}$$

Observe que esta simple aritmética consiste en dividir los números de cada cantidad medida para obtener el número de la cantidad calculada (100/10 = 10) *y, del mismo modo,* dividir las unidades de cada cantidad medida para obtener la unidad de la cantidad calculada (m/s = m/s). Ahora, considere la posibilidad de utilizar esta misma relación para predecir el tiempo que necesita una persona que corre a esta velocidad, para poder recorrer una distancia de 25 m. Se utiliza la misma relación entre las tres propiedades, pero en este caso, las dos cantidades proporcionadas son una velocidad (10 m/s) y una distancia (25 m). Para obtener la propiedad buscada, el tiempo, hay que reordenar la ecuación de forma adecuada:

$$\text{tiempo} = \frac{\text{distancia}}{\text{velocidad}}$$

El tiempo se puede calcular entonces como

$$\frac{25\text{ m}}{10\text{ m/s}} = 2{,}5\text{ s}$$

Una vez más, la aritmética de los números (25/10 = 2,5) se acompañó de la misma aritmética de las unidades (m/m/s = s) para producir el número y la unidad del resultado, 2,5 s. Tenga en cuenta que, al igual que en el caso de los números, cuando una unidad se divide entre otra idéntica (en este caso, m/m), el resultado es "1" o, como se suele decir, las unidades se "cancelan".

Estos cálculos son ejemplos de un enfoque matemático versátil conocido como **análisis dimensional** (o **método de factores de conversión**). El análisis dimensional se basa en esta premisa: *las unidades de las cantidades deben someterse a las mismas operaciones matemáticas que sus números asociados*. Este método puede aplicarse a cálculos que van desde simples conversiones de unidades hasta cálculos más complejos de varios pasos que implican varias cantidades diferentes.

Factores de conversión y análisis dimensional

Una relación de dos cantidades equivalentes expresadas con diferentes unidades de medida puede utilizarse como **factor de conversión de unidades**. Por ejemplo, las longitudes de 2,54 cm y 1 pulgada son equivalentes (por definición), por lo que se puede derivar un factor de conversión de unidades a partir de la relación,

$$\frac{2{,}54\text{ cm}}{1\text{ in}}\ (2{,}54\text{ cm} = 1\text{ in})\text{ o }2{,}54\ \frac{\text{cm}}{\text{in}}$$

En la Tabla 1.6 figuran otros factores de conversión que se utilizan comúnmente.

Factores de conversión comunes

Longitud	Volumen	Masa
1 m = 1,0936 yd	1 L = 1,0567 qt	1 kg = 2,2046 lb
1 in = 2,54 cm (exacto)	1 qt = 0,94635 L	1 lb = 453,59 g
1 km = 0,62137 mi	1 pie^3 = 28,317 L	1 onza (avoirdupois) = 28,349 g
1 mi = 1609,3 m	1 cucharada = 14,787 mL	1 onza (troy) = 31,103 g

TABLA 1.6

Cuando una cantidad (como la distancia en pulgadas) se multiplica por un factor de conversión de unidades adecuado, la cantidad se convierte en un valor equivalente con unidades diferentes (como la distancia en centímetros). Por ejemplo, el salto vertical de un jugador de baloncesto de 34 pulgadas se puede convertir a centímetros mediante:

$$34 \cancel{\text{in}} \times \frac{2{,}54 \text{ cm}}{1 \cancel{\text{in}}} = 86 \text{ cm}$$

Dado que esta simple aritmética implica *cantidades*, la premisa del análisis dimensional requiere que multipliquemos tanto *los números como las unidades*. Los números de estas dos cantidades se multiplican para obtener el número de la cantidad del producto, 86, mientras que las unidades se multiplican para obtener $\frac{\text{in} \times \text{cm}}{\text{in}}$. Al igual que en el caso de los números, una relación de unidades idénticas también es numéricamente igual a uno, $\frac{\text{in}}{\text{in}} = 1$, y el producto unitario se simplifica así a *cm*. (Cuando las unidades son idénticas se dividen para dar un factor de 1, entonces se dice que se "cancelan"). El análisis dimensional puede utilizarse para confirmar la aplicación correcta de los factores de conversión de unidades, como se demuestra en el siguiente ejemplo.

EJEMPLO 1.8

Uso de un factor de conversión de unidades

La masa de un *frisbee* de competición es de 125 g. Convierta su masa en onzas utilizando el factor de conversión de unidades derivado de la relación 1 oz = 28,349 g (Tabla 1.6).

Solución

Dado el factor de conversión, la masa en onzas puede obtenerse mediante una ecuación similar a la utilizada para convertir la longitud de pulgadas a centímetros.

$$x \text{ oz} = 125 \text{ g} \times \text{factor de conversión de unidades}$$

El factor de conversión de unidades puede representarse como:

$$\frac{1 \text{ oz}}{28{,}349 \text{ g}} \text{ y } \frac{28{,}349 \text{ g}}{1 \text{ oz}}$$

El factor de conversión de unidades correcto es la relación que anula las unidades de gramos y deja las onzas.

$$\begin{aligned} x \text{ oz} &= 125 \cancel{\text{g}} \times \frac{1 \text{ oz}}{28{,}349 \cancel{\text{g}}} \\ &= \left(\frac{125}{28{,}349}\right) \text{oz} \\ &= 4{,}41 \text{ oz (tres cifras significativas)} \end{aligned}$$

Compruebe lo aprendido

Convierta un volumen de 9,345 qt a litros.

Respuesta:

8,844 L

Más allá de las simples conversiones de unidades, el método de factores de conversión puede utilizarse para resolver problemas más complejos que impliquen cálculos. Independientemente de los detalles, el enfoque básico es el mismo: todos los *factores* que intervienen en el cálculo deben orientarse adecuadamente para garantizar que sus *etiquetas* (unidades) se anulen o combinen adecuadamente para dar la unidad deseada en el resultado. A medida que se avanza en el estudio de la química, se encontrarán muchas oportunidades para aplicar este enfoque.

EJEMPLO 1.9

Cálculo de cantidades a partir de los resultados de las mediciones y las relaciones matemáticas conocidas

¿Cuál es la densidad del anticongelante común en unidades de g/mL? Una muestra de 4,00 qt de anticongelante pesa 9,26 libras.

Solución

A partir de $\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}}$, tenemos que dividir la masa en gramos entre el volumen en mililitros. En general: el número de unidades de B = el número de unidades de A × factor de conversión de unidades. Los factores de conversión necesarios figuran en la Tabla 1.6: 1 lb = 453,59 g; 1 L = 1,0567 qt; 1 L = 1,000 mL. La masa se puede convertir de libras a gramos de la siguiente manera:

$$9{,}26\ \cancel{\text{lb}} \times \frac{453{,}59\ \text{g}}{1\ \cancel{\text{lb}}} = 4{,}20 \times 10^3\ \text{g}$$

El volumen se puede convertir de cuartos de galón a mililitros mediante dos pasos:

Paso 1. *Convierta los cuartos de galón a litros.*

$$4{,}00\ \cancel{\text{qt}} \times \frac{1\ \text{L}}{1{,}0567\ \cancel{\text{qt}}} = 3{,}78\ \text{L}$$

Paso 2. *Convierta litros a mililitros.*

$$3{,}78\ \cancel{\text{L}} \times \frac{1.000\ \text{mL}}{1\ \cancel{\text{L}}} = 3{,}78 \times 10^3\ \text{mL}$$

Entonces,

$$\text{densidad} = \frac{4{,}20 \times 10^3\ \text{g}}{3{,}78 \times 10^3\ \text{mL}} = 1{,}11\ \text{g/mL}$$

Como alternativa, el cálculo podría establecerse de forma que se utilicen tres factores de conversión de unidades de forma secuencial, como se indica a continuación:

$$\frac{9{,}26\ \cancel{\text{lb}}}{4{,}00\ \cancel{\text{qt}}} \times \frac{453{,}59\ \text{g}}{1\ \cancel{\text{lb}}} \times \frac{1{,}0567\ \cancel{\text{qt}}}{1\ \cancel{\text{L}}} \times \frac{1\ \cancel{\text{L}}}{1.000\ \text{mL}} = 1{,}11\ \text{g/mL}$$

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es el volumen en litros de 1,000 oz, dado que 1 L = 1,0567 qt y 1 qt = 32 oz (exactamente)?

Respuesta:

$2{,}956 \times 10^{-2}$ L

EJEMPLO 1.10

Cálculo de cantidades a partir de los resultados de las mediciones y las relaciones matemáticas conocidas

Mientras se conduce de Filadelfia a Atlanta, una distancia de unos 1.250 km, un Lamborghini Aventador Roadster de 2014 consume 213 L de gasolina.

(a) ¿Qué ahorro de combustible (promedio), en millas por galón, obtuvo el Roadster durante este viaje?

(b) Si la gasolina cuesta 3,80 dólares por galón, ¿cuál fue el costo del combustible para este viaje?

Solución

(a) Primero convierta la distancia de kilómetros a millas:

$$1.250\ \cancel{\text{km}} \times \frac{0{,}62137\ \text{mi}}{1\ \cancel{\text{km}}} = 777\ \text{mi}$$

y luego convierta el volumen de litros a galones:

$$213\ \cancel{\text{L}} \times \frac{1{,}0567\ \cancel{\text{qt}}}{1\ \cancel{\text{L}}} \times \frac{1\ \text{gal}}{4\ \cancel{\text{qt}}} = 56{,}3\ \text{gal}$$

Finalmente,

$$\text{Kilometraje (medio)} = \frac{777\ \text{mi}}{56{,}3\ \text{gal}} = 13{,}8\ \text{millas/galón} = 13{,}8\ \text{mpg}$$

Como alternativa, el cálculo puede establecerse de forma que se utilicen todos los factores de conversión de forma secuencial, como se indica a continuación:

$$\frac{1.250\ \cancel{\text{km}}}{213\ \cancel{\text{L}}} \times \frac{0{,}62137\ \text{mi}}{1\ \cancel{\text{km}}} \times \frac{1\ \cancel{\text{L}}}{1{,}0567\ \cancel{\text{qt}}} \times \frac{4\ \cancel{\text{qt}}}{1\ \text{gal}} = 13{,}8\ \text{mpg}$$

(b) al utilizar el volumen calculado anteriormente en galones, encontramos:

$$56{,}3\ \cancel{\text{gal}} \times \frac{\$3{,}80}{1\ \cancel{\text{gal}}} = \$214$$

Compruebe lo aprendido

Un Toyota Prius Hybrid utiliza 59,7 L de gasolina para ir de San Francisco a Seattle, una distancia de 1.300 km (dos cifras significativas).

(a) ¿Qué ahorro de combustible (promedio), en millas por galón, obtuvo el Prius durante este viaje?

(b) Si la gasolina cuesta 3,90 dólares por galón, ¿cuál fue el costo del combustible para este viaje?

Respuesta:

(a) 51 mpg; (b) 62 dólares

Conversión de unidades de temperatura

Utilizamos la palabra **temperatura** para referirnos al calor o al frío de una sustancia. Una forma de medir un cambio de temperatura es utilizar el hecho de que la mayoría de las sustancias se expanden cuando su temperatura aumenta y se contraen cuando su temperatura disminuye. El líquido de un termómetro de vidrio común cambia su volumen a medida que cambia la temperatura, y la posición de la superficie del líquido atrapado a lo largo de una escala impresa puede utilizarse como medida de la temperatura.

Las escalas de temperatura se definen en relación con las temperaturas de referencia seleccionadas: Dos de los más utilizados son las temperaturas de congelación y ebullición del agua a una presión atmosférica determinada. En la escala Celsius, 0 °C se define como la temperatura de congelación del agua y 100 °C como la temperatura de ebullición del agua. El espacio entre las dos temperaturas se divide en 100 intervalos iguales, que llamamos grados.

En la escala **Fahrenheit**, el punto de congelación del agua se define como 32 °F y la temperatura de ebullición como 212 °F. El espacio entre estos dos puntos en un termómetro Fahrenheit se divide en 180 partes iguales (grados).

La definición de las escalas de temperatura Celsius y Fahrenheit, tal y como se ha descrito en el párrafo anterior, da lugar a una relación ligeramente más compleja entre los valores de temperatura en estas dos escalas que para las diferentes unidades de medida de otras propiedades. La mayoría de las unidades de medida de una propiedad determinada son directamente proporcionales entre sí (y = mx). Utilizando las unidades de longitud conocidas como un ejemplo:

$$\text{longitud en pies} = \left(\frac{1\ \text{ft}}{12\ \text{in}}\right) \times \text{longitud en pulgadas}$$

donde y = longitud en pies, x = longitud en pulgadas, y la constante de proporcionalidad, m, es el factor de conversión. Sin embargo, las escalas de temperatura Celsius y Fahrenheit no comparten un punto cero común, por lo que la relación entre estas dos escalas es lineal y no proporcional (y = mx + b). En consecuencia, la conversión de una temperatura de una de estas escalas a la otra requiere algo más que la simple multiplicación por un factor de conversión, m, también se debe tener en cuenta las diferencias en los puntos cero de las escalas (b).

La ecuación lineal que relaciona las temperaturas Celsius y Fahrenheit se deriva fácilmente de las dos temperaturas utilizadas para definir cada escala. Al representar la temperatura en grados Celsius como *x* y la temperatura en grados Fahrenheit como *y*, se calcula que la pendiente, *m*, es:

$$m = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{212\ ^\circ\text{F} - 32\ ^\circ\text{F}}{100\ ^\circ\text{C} - 0\ ^\circ\text{C}} = \frac{180\ ^\circ\text{F}}{100\ ^\circ\text{C}} = \frac{9\ ^\circ\text{F}}{5\ ^\circ\text{C}}$$

La intersección en *y* de la ecuación, *b*, se calcula entonces utilizando cualquiera de los pares de temperaturas equivalentes, (100 °C, 212 °F) o (0 °C, 32 °F), como:

$$b = y - mx = 32\ ^\circ\text{F} - \frac{9\ ^\circ\text{F}}{5\ ^\circ\text{C}} \times 0\ ^\circ\text{C} = 32\ ^\circ\text{F}$$

La ecuación que relaciona las escalas de temperatura (*T*) es entonces:

$$T_{^\circ\text{F}} = \left(\frac{9\ ^\circ\text{F}}{5\ ^\circ\text{C}} \times T_{^\circ\text{C}}\right) + 32\ ^\circ\text{F}$$

Una forma abreviada de esta ecuación que omite las unidades de medida es:

$$T_{^\circ\text{F}} = \left(\frac{9}{5} \times T_{^\circ\text{C}}\right) + 32$$

Al reordenar esta ecuación se obtiene la forma útil para convertir de Fahrenheit a Celsius:

$$T_{^\circ\text{C}} = \frac{5}{9}(T_{^\circ\text{F}} - 32)$$

Como se ha mencionado anteriormente en este capítulo, la unidad del SI de temperatura es el kelvin (K). A diferencia de las escalas Celsius y Fahrenheit, la escala kelvin es una escala de temperatura absoluta en la que el 0 (cero) K corresponde a la temperatura más baja que teóricamente se puede alcanzar. Dado que la escala de temperatura kelvin es absoluta, no se incluye el símbolo del grado en la abreviatura de la unidad, K. El descubrimiento a principios del siglo XIX de la relación entre el volumen de un gas y la temperatura sugirió que el volumen de un gas sería cero a -273,15 °C. En 1848, el físico británico William Thompson, que más tarde adoptó el título de Lord Kelvin, propuso una escala de temperatura absoluta basada en este concepto (en el capítulo de este texto dedicado a los gases se trata con más detalle este tema).

La temperatura de congelación del agua en esta escala es de 273,15 K y su temperatura de ebullición es de 373,15 K. Observe que la diferencia numérica de estas dos temperaturas de referencia es de 100, la misma que para la escala Celsius, por lo que la relación lineal entre estas dos escalas de temperatura presentará una pendiente de $1\ \frac{\text{K}}{^\circ\text{C}}$. Con el mismo enfoque, se deducen que las ecuaciones para convertir entre las escalas de temperatura kelvin y Celsius son:

$$T_{\mathrm{K}} = T_{^\circ\mathrm{C}} + 273{,}15$$
$$T_{^\circ\mathrm{C}} = T_{\mathrm{K}} - 273{,}15$$

El 273,15 de estas ecuaciones se ha determinado experimentalmente, por lo que no es exacto. La Figura 1.28 muestra la relación entre las tres escalas de temperatura.

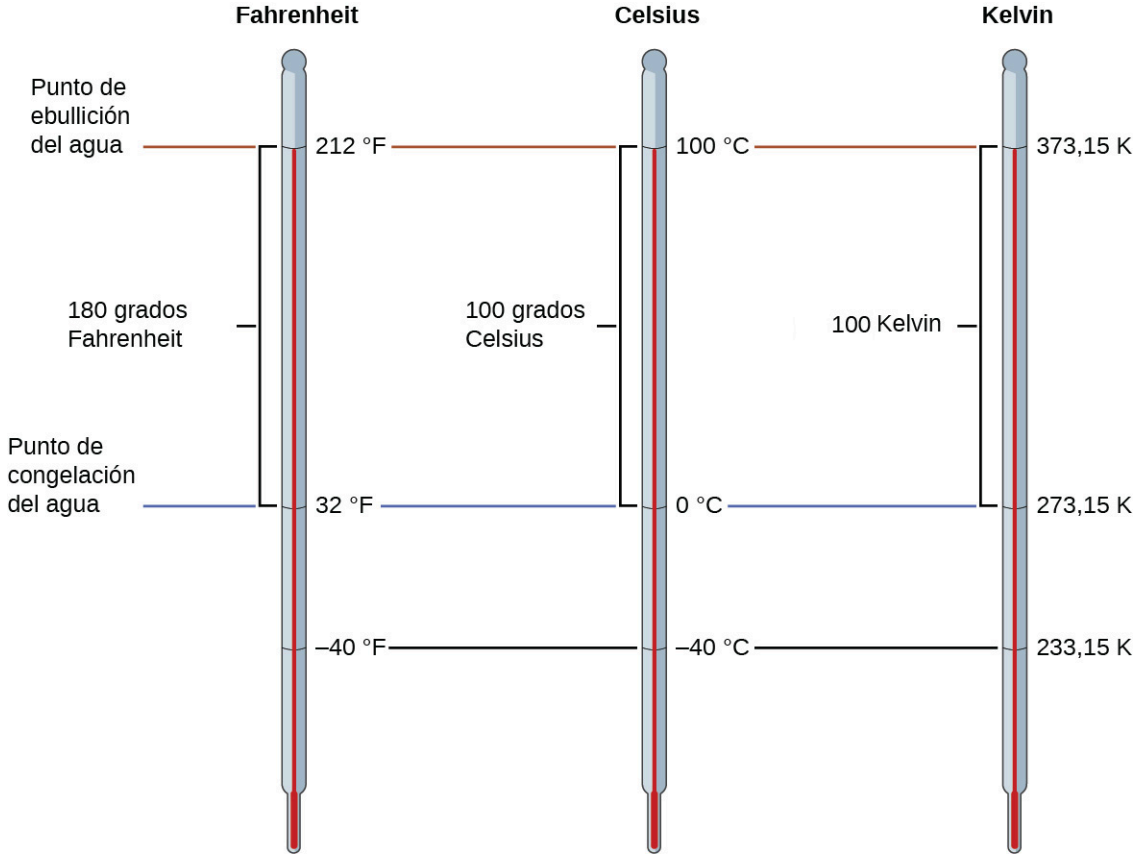


FIGURA 1.28 Se comparan las escalas de temperatura Fahrenheit, Celsius y Kelvin.

Aunque la escala de temperatura kelvin (absoluta) es la escala oficial de temperatura del SI, la escala Celsius se utiliza habitualmente en muchos contextos científicos y es la escala elegida para contextos no científicos en casi todo el mundo. Muy pocos países (los Estados Unidos y sus territorios, las Bahamas, Belice, las Islas Caimán y Palau) siguen utilizando la temperatura Fahrenheit para el clima, la medicina y la cocina.

EJEMPLO 1.11

Conversión de Celsius

La temperatura corporal normal se ha aceptado comúnmente como 37,0 °C (aunque varía según la hora del día y el método de medición, así como entre los individuos). ¿Cuál es esta temperatura en la escala kelvin y en la escala Fahrenheit?

Solución

$$\mathrm{K} = {}^\circ\mathrm{C} + 273{,}15 = 37{,}0 + 273{,}2 = 310{,}2\ \mathrm{K}$$
$$^\circ\mathrm{F} = \frac{9}{5}{}^\circ\mathrm{C} + 32{,}0 = \left(\frac{9}{5} \times 37{,}0\right) + 32{,}0 = 66{,}6 + 32{,}0 = 98{,}6\ ^\circ\mathrm{F}$$

Compruebe lo aprendido

Convierta 80,92 °C a K y °F.

Respuesta:
354,07 K, 177,7 °F

EJEMPLO 1.12

Conversión de Fahrenheit

Para hornear una pizza lista para hornear se necesita una temperatura de horno de 450 °F. Si está en Europa y su termómetro de horno utiliza la escala Celsius, ¿cuál es el ajuste? ¿Cuál es la temperatura kelvin?

Solución

$$°\text{C} = \frac{5}{9}(°\text{F} - 32) = \frac{5}{9}(450 - 32) = \frac{5}{9} \times 418$$

$$= 232\ °\text{C} \longrightarrow \text{ajuste el horno a } 230\ °\text{C} \qquad \text{(dos cifras significativas)}$$

$$\text{K} = °\text{C} + 273{,}15 = 230 + 273$$

$$= 503\ \text{K} \longrightarrow 5{,}0 \times 10^2\ \text{K} \qquad \text{(dos cifras significativas)}$$

Compruebe lo aprendido

Convierta 50 °F a °C y K.

Respuesta:
10 °C, 280 K

Términos clave

análisis dimensional (también, método de factores de conversión) enfoque matemático versátil que puede aplicarse a cálculos que van desde simples conversiones de unidades hasta cálculos más complejos de varios pasos que implican varias cantidades diferentes

átomo partícula más pequeña de un elemento que puede entrar en una combinación química

cambio físico cambio en el estado o las propiedades de la materia que no implica un cambio en su composición química

cambio químico cambio que produce un tipo de materia diferente a la original

Celsius (°C) unidad de temperatura; el agua se congela a 0 °C y hierve a 100 °C en esta escala

centímetro cúbico (cm^3 o cc) volumen de un cubo con una longitud de arista de exactamente 1 cm

cifras significativas (también, dígitos significativos) todos los dígitos medidos en una determinación, incluido el último dígito incierto

compuesto sustancia pura que puede descomponerse en dos o más elementos

densidad relación entre la masa y el volumen de una sustancia u objeto

dominio macroscópico ámbito de las cosas cotidianas que son lo suficientemente grandes como para ser percibidas directamente por la vista y el tacto humanos

dominio microscópico reino de las cosas que son demasiado pequeñas para ser percibidas directamente

dominio simbólico el lenguaje especializado utilizado para representar los componentes de los dominios macroscópico y microscópico, como los símbolos químicos, las fórmulas químicas, las ecuaciones químicas, los gráficos, los dibujos y los cálculos

elemento sustancia que se compone de un solo tipo de átomo; una sustancia que no puede descomponerse por un cambio químico

exactitud el grado de igualdad de una medida con un valor correcto

factor de conversión de unidades relación de cantidades equivalentes expresadas con unidades diferentes; se utiliza para convertir de una unidad a otra unidad diferente

Fahrenheit unidad de temperatura; el agua se congela a 32 °F y hierve a 212 °F en esta escala

gas estado en el que la materia no tiene ni volumen ni forma definidos

hipótesis explicación tentativa de las observaciones que sirve de guía para recoger y comprobar la información

incertidumbre estimación de la cantidad en la que la medición difiere del valor real

kelvin (K) Unidad de temperatura del SI; 273,15 K = 0 °C

kilogramo (kg) unidad de masa estándar del SI; 1 kg = aproximadamente 2,2 libras

ley declaración que resume un gran número de observaciones experimentales y describe o predice algún aspecto del mundo natural

ley de conservación de la materia cuando la materia se convierte de un tipo a otro o cambia de forma, no hay un cambio detectable en la cantidad total de materia presente

líquido estado de la materia que tiene un volumen definido, pero una forma indefinida

litro (L) (también, decímetro cúbico) unidad de volumen; 1 L = 1.000 cm^3

longitud medida de un objeto de una sola dimensión

masa propiedad fundamental que indica la cantidad de materia

materia cualquier cosa que ocupe espacio y tenga masa

método científico camino del descubrimiento que lleva de la pregunta y la observación a la ley o hipótesis a la teoría, combinado con la verificación experimental de la hipótesis y cualquier modificación necesaria de la teoría

metro (m) unidad métrica estándar y del SI de longitud; 1 m = aproximadamente 1,094 yardas

metro cúbico (m^3) Unidad de volumen del SI

mezcla materia que puede separarse en sus componentes por medios físicos

mezcla heterogénea combinación de sustancias con una composición que varía de un punto a otro

mezcla homogénea (también, solución) combinación de sustancias con una composición uniforme en toda su extensión

mililitro (mL) 1/1.000 de litro; equivale a 1 cm^3

molécula conjunto de enlaces de dos o más átomos de un mismo o diferente elemento

número exacto número derivado por conteo o por definición

peso fuerza que la gravedad ejerce sobre un objeto

plasma estado gaseoso de la materia que contiene un gran número de átomos o moléculas cargadas eléctricamente

precisión el grado de igualdad de una medida con la misma cuando se repite

propiedad extensiva propiedad de una sustancia que depende de la cantidad de esta

propiedad física característica de la materia que no está asociada a ningún cambio en su composición

química

propiedad intensiva propiedad de una sustancia que es independiente de la cantidad de esta

propiedad química comportamiento relacionado con el cambio de un tipo de materia en otro tipo de materia

química estudio de la composición, propiedades e interacciones de la materia

redondeo procedimiento utilizado para garantizar que los resultados calculados reflejan adecuadamente la incertidumbre de las mediciones utilizadas en el cálculo

segundo (s) Unidad de tiempo del SI

sólido estado de la materia que es rígido, tiene una forma definida y tiene un volumen bastante constante

sustancia pura sustancia homogénea que tiene una composición constante

temperatura propiedad intensiva que representa el calor o el frío de la materia

teoría explicación bien fundamentada, completa y comprobable de un aspecto concreto de la naturaleza

unidad estándar de comparación para las mediciones

Unidades del SI (Sistema Internacional de Unidades) normas fijadas por acuerdo internacional en el Sistema Internacional de Unidades (*Le Système International d'Unités*)

volumen cantidad de espacio ocupado por un objeto

Ecuaciones clave

$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}}$$

$$T_{^\circ\text{C}} = \frac{5}{9} \times \left(T_{^\circ\text{F}} - 32\right)$$

$$T_{^\circ\text{F}} = \left(\frac{9}{5} \times T_{^\circ\text{C}}\right) + 32$$

$$T_{\text{K}} = {}^\circ\text{C} + 273{,}15$$

$$T_{^\circ\text{C}} = \text{K} - 273{,}15$$

Resumen

1.1 La química en su contexto

La química se ocupa de la composición, la estructura y las propiedades de la materia, así como de los modos de interconversión de las distintas formas de materia. Por ello, ocupa un lugar central en el estudio y la práctica de la ciencia y la tecnología. Los químicos utilizan el método científico para realizar experimentos, plantear hipótesis y formular leyes y desarrollar teorías, de modo que puedan comprender mejor el comportamiento del mundo natural. Para ello, operan en los ámbitos macroscópico, microscópico y simbólico. Los químicos miden, analizan, purifican y sintetizan una gran variedad de sustancias importantes para nuestra vida.

1.2 Fases y clasificación de la materia

La materia es todo lo que ocupa espacio y tiene masa. El bloque básico de la materia es el átomo, la unidad más pequeña de un elemento que puede formar combinaciones con átomos del mismo tipo o con átomos de otros elementos. En muchas sustancias, los átomos se combinan en moléculas. En la Tierra, la materia existe comúnmente en tres estados: sólidos, de forma y volumen fijos; líquidos, de forma variable, pero volumen fijo; y gases, de forma y volumen variables. En condiciones de alta temperatura, la materia también puede existir como plasma. La mayor parte de la materia es una mezcla: Se compone de dos o más tipos de materias que pueden estar presentes en cantidades variables y pueden separarse por medios físicos. Las mezclas heterogéneas varían su composición de un punto a otro; las mezclas homogéneas tienen la misma composición de un punto a otro. Las sustancias puras están formadas por un solo tipo de materia. Una sustancia pura puede ser un elemento, que consta de un solo tipo de átomo y no puede descomponerse mediante un cambio químico, o un compuesto, que consta de dos o más tipos de átomos.

1.3 Propiedades físicas y químicas

Todas las sustancias tienen propiedades físicas y químicas distintas, y pueden sufrir cambios físicos o químicos. Las propiedades físicas, como la dureza y el punto de ebullición, y los cambios físicos, como la fusión o la congelación, no implican un cambio en la composición de la materia. Las propiedades químicas, como la inflamabilidad y la acidez, y los cambios químicos, como la oxidación, implican la producción de una materia diferente a la presente.

Las propiedades medibles pertenecen a una de las dos categorías. Las propiedades extensivas dependen de la cantidad de materia presente, por ejemplo, la masa del oro. Las propiedades intensivas no dependen de la

cantidad de materia presente, por ejemplo, la densidad del oro. El calor es un ejemplo de propiedad extensiva, y la temperatura es un ejemplo de propiedad intensiva.

1.4 Mediciones

Las mediciones proporcionan información cuantitativa que es fundamental en el estudio y la práctica de la química. Cada medida tiene una cantidad, una unidad de comparación y una incertidumbre. Las medidas pueden representarse en notación decimal o científica. Los científicos utilizan principalmente unidades del SI (Sistema Internacional), como los metros, los segundos y los kilogramos, así como unidades derivadas, como los litros (para el volumen) y los g/cm^3 (para la densidad). En muchos casos, es conveniente utilizar prefijos que den lugar a unidades fraccionarias y múltiples, como microsegundos (10^{-6} segundos) y megahercios (10^6 hercios), respectivamente.

1.5 Incertidumbre, exactitud y precisión de las mediciones

Las cantidades pueden definirse o medirse. Las cantidades medidas tienen una incertidumbre asociada que está representada por el número de cifras significativas del número de la cantidad. La incertidumbre de una cantidad calculada depende de las incertidumbres de las cantidades utilizadas en el cálculo y se refleja en el redondeo del valor. Las cantidades se caracterizan con respecto a la exactitud (proximidad a un valor verdadero o aceptado) y la precisión (variación entre los resultados de las mediciones repetidas).

1.6 Tratamiento matemático de los resultados de las mediciones

Las mediciones se realizan utilizando diversas unidades. A menudo es útil o necesario convertir una cantidad medida de una unidad a otra. Estas conversiones se llevan a cabo mediante factores de conversión de unidades, que se obtienen mediante aplicaciones sencillas de un enfoque matemático denominado método de factores de conversión o análisis dimensional. Esta estrategia también se emplea para calcular las cantidades buscadas utilizando las cantidades medidas y las relaciones matemáticas adecuadas.

Ejercicios

1.1 La química en su contexto

1. Explique cómo podría determinar experimentalmente si la temperatura exterior es superior o inferior a 0 °C (32 °F) sin utilizar un termómetro.

2. Identifique cada una de las siguientes afirmaciones como la más parecida a una hipótesis, una ley o una teoría. Explique su razonamiento.
(a) El descenso de la presión barométrica precede a la aparición del mal tiempo.
(b) Toda la vida en la Tierra ha evolucionado a partir de un organismo común y primitivo mediante el proceso de selección natural.
(c) El rendimiento de la gasolina de mi camión ha bajado considerablemente, probablemente porque le toca una puesta a punto.

3. Identifique cada una de las siguientes afirmaciones como la más parecida a una hipótesis, una ley o una teoría. Explique su razonamiento.
(a) La presión de una muestra de gas es directamente proporcional a la temperatura del gas.
(b) La materia está formada por pequeñas partículas que pueden combinarse en cocientes específicos para formar sustancias con propiedades concretas.
(c) A mayor temperatura, los sólidos (como la sal o el azúcar) se disuelven mejor en el agua.

4. Identifique cada uno de los elementos subrayados como parte del dominio macroscópico, del dominio microscópico o del dominio simbólico de la química. Para cualquier elemento en el dominio simbólico, indique si son símbolos para una característica macroscópica o microscópica.
(a) La masa de un tubo de plomo es de 14 lb.
(b) La masa de un determinado átomo de cloro es de 35 u.
(c) Una botella con una etiqueta que dice Al contiene aluminio metálico.
(d) Al es el símbolo de un átomo de aluminio.

5. Identifique cada uno de los elementos subrayados como parte del dominio macroscópico, del dominio microscópico o del dominio simbólico de la química. Para los del dominio simbólico, indique si son símbolos de una característica macroscópica o microscópica.
(a) Una determinada molécula contiene un átomo de H y otro de Cl.
(b) El alambre de cobre tiene una densidad de unos 8 g/cm^3.
(c) La botella contiene 15 gramos de polvo de Ni.
(d) Una molécula de azufre está compuesta por ocho átomos de azufre.
6. Según una teoría, la presión de un gas aumenta a medida que disminuye su volumen porque las moléculas del gas tienen que desplazarse una distancia más corta para chocar con las paredes del recipiente. ¿Sigue esta teoría una descripción macroscópica o microscópica del comportamiento químico? Explique su respuesta.
7. La cantidad de calor necesaria para fundir 2 libras de hielo es el doble de la cantidad de calor necesaria para fundir 1 libra de hielo. ¿Es esta observación una descripción macroscópica o microscópica del comportamiento químico? Explique su respuesta.

1.2 Fases y clasificación de la materia

8. ¿Por qué se utiliza la masa de un objeto, en lugar de su peso, para indicar la cantidad de materia que contiene?
9. ¿Qué propiedades distinguen a los sólidos de los líquidos? ¿A los líquidos de los gases? ¿Sólidos a partir de gases?
10. ¿En qué se diferencia una mezcla heterogénea de una homogénea? ¿En qué se parecen?
11. ¿En qué se diferencia una mezcla homogénea de una sustancia pura? ¿En qué se parecen?
12. ¿En qué se diferencia un elemento de un compuesto? ¿En qué se parecen?
13. ¿En qué se diferencian las moléculas de los elementos y las moléculas de los compuestos? ¿En qué se parecen?
14. ¿En qué se diferencia un átomo de una molécula? ¿En qué se parecen?
15. Muchos de los artículos que se compran son mezclas de compuestos puros. Seleccione tres de estos productos comerciales y prepare una lista de los ingredientes que son compuestos puros.
16. Clasifique cada uno de los artículos de la siguiente lista como un elemento, un compuesto o una mezcla:
(a) cobre
(b) agua
(c) nitrógeno
(d) azufre
(e) aire
(f) sacarosa
(g) una sustancia compuesta por moléculas que contienen cada una dos átomos de yodo
(h) gasolina
17. Clasifique cada uno de los artículos de la siguiente lista como un elemento, un compuesto o una mezcla:
(a) hierro
(b) oxígeno
(c) óxido de mercurio
(d) sirope para panqueques
(e) el dióxido de carbono
(f) una sustancia compuesta por moléculas que contienen cada una un átomo de hidrógeno y un átomo de cloro
(g) bicarbonato de sodio
(h) el polvo de hornear
18. Un átomo de azufre y una molécula de azufre no son idénticos. ¿Cuál es la diferencia?
19. ¿En qué se parecen las moléculas del oxígeno gaseoso, las del hidrógeno gaseoso y las del agua? ¿En qué se diferencian?
20. ¿Por qué se dice que los astronautas en el espacio “no tienen peso", pero sí “tienen masa"?
21. Prepare una lista de los principales productos químicos consumidos y producidos durante el funcionamiento de un automóvil.

22. La materia está en todas partes a nuestro alrededor. Haga una lista con los nombres de los quince tipos de materia que se encuentra cada día. Su lista debe incluir (y marcar al menos un ejemplo de cada uno) lo siguiente: un sólido, un líquido, un gas, un elemento, un compuesto, una mezcla homogénea, una mezcla heterogénea y una sustancia pura.

23. Cuando el hierro elemental se corroe, se combina con el oxígeno del aire y acaba formando un óxido de hierro(III) de color marrón rojizo llamado óxido. (a) Si un clavo de hierro brillante con una masa inicial de 23,2 g se pesa después de ser recubierto con una capa de óxido, ¿esperaría que la masa hubiera aumentado, disminuido o permanecido igual? Explique. (b) Si la masa del clavo de hierro aumenta a 24,1 g, ¿qué masa de oxígeno se ha combinado con el hierro?

24. Como se indica en el texto, los ejemplos convincentes que demuestran la ley de conservación de la materia fuera del laboratorio son escasos. Indique si la masa aumentaría, disminuiría o se mantendría igual para los siguientes escenarios en los que se producen reacciones químicas:
(a) Se coloca exactamente una libra de masa de pan en un molde. La masa se cuece en un horno a 350 °F liberando un maravilloso aroma a pan recién horneado durante el proceso de cocción. ¿La masa del pan horneado es menor, mayor o igual que la libra de masa original? Explique.
(b) Cuando el magnesio arde en el aire se produce una ceniza blanca y escamosa de óxido de magnesio. ¿La masa de óxido de magnesio es menor, mayor o igual que el trozo de magnesio original? Explique.
(c) Antoine Lavoisier, el científico francés al que se le atribuye la primera ley de conservación de la materia, calentó una mezcla de estaño y aire en un matraz sellado para producir óxido de estaño. ¿La masa del matraz cerrado y del contenido disminuyó, aumentó o permaneció igual después del calentamiento?

25. La levadura convierte la glucosa en etanol y dióxido de carbono durante la fermentación anaeróbica, tal y como se representa en la sencilla ecuación química que aparece aquí:

$$\text{glucosa} \longrightarrow \text{etanol} + \text{dióxido de carbono}$$

(a) Si se convierten completamente 200,0 g de glucosa, ¿cuál será la masa total de etanol y dióxido de carbono producida?
(b) Si la fermentación se lleva a cabo en un recipiente abierto, ¿esperaría que la masa del recipiente y del contenido después de la fermentación fuera menor, mayor o igual que la masa del recipiente y del contenido antes de la fermentación? Explique.
(c) Si se producen 97,7 g de dióxido de carbono, ¿qué masa de etanol se produce?

1.3 Propiedades físicas y químicas

26. Clasifique las seis propiedades subrayadas en el siguiente párrafo como químicas o físicas:
El flúor es un gas amarillo pálido que reacciona con la mayoría de las sustancias. El elemento libre se funde a -220 °C y hierve a -188 °C. Los metales finamente divididos arden en flúor con una llama brillante. Diecinueve gramos de flúor reaccionarán con 1,0 gramos de hidrógeno.

27. Clasifique cada uno de los siguientes cambios como físicos o químicos:
(a) condensación del vapor
(b) quema de gasolina
(c) acidificación de la leche
(d) disolución del azúcar en el agua
(e) fundición del oro

28. Clasifique cada uno de los siguientes cambios como físicos o químicos:
(a) la quema de carbón
(b) fusión del hielo
(c) mezclar sirope de chocolate con leche
(d) explosión de un petardo
(e) magnetización de un destornillador

29. El volumen de una muestra de oxígeno gaseoso cambió de 10 mL a 11 mL al cambiar la temperatura. ¿Es un cambio químico o físico?

30. Un volumen de 2,0 litros de hidrógeno gaseoso se combina con 1,0 litros de oxígeno gaseoso para producir 2,0 litros de vapor de agua. ¿El oxígeno sufre un cambio químico o físico?

31. Explique la diferencia entre propiedades extensivas y propiedades intensivas.

32. Identifique las siguientes propiedades como extensivas o intensivas.
(a) volumen
(b) la temperatura
(c) humedad
(d) calor
(e) punto de ebullición

33. La densidad (d) de una sustancia es una propiedad intensiva que se define como la relación entre su masa (m) y su volumen (V).

$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} \qquad \text{d} = \frac{\text{m}}{\text{V}}$$

Considerando que tanto la masa como el volumen son propiedades extensivas, explique por qué su relación, la densidad, es intensiva.

1.4 Mediciones

34. ¿Un litro equivale a una onza, a una pinta, a un cuarto o a un galón?

35. ¿Un metro equivale a una pulgada, a un pie, a una yarda o a una milla?

36. Indique las unidades de base del SI o las unidades derivadas que son apropiadas para las siguientes mediciones:
(a) la longitud de una carrera de maratón (26 millas 385 yardas)
(b) la masa de un automóvil
(c) el volumen de una piscina
(d) la velocidad de un avión
(e) la densidad del oro
(f) el área de un campo de fútbol
(g) la temperatura máxima en el Polo Sur el 1. º de abril de 1913

37. Indique las unidades de base del SI o las unidades derivadas que son apropiadas para las siguientes mediciones:
(a) la masa de la luna
(b) la distancia de Dallas a Oklahoma City
(c) la velocidad del sonido
(d) la densidad del aire
(e) la temperatura de ebullición del alcohol
(f) el área del estado de Delaware
(g) el volumen de una vacuna contra la gripe o el sarampión

38. Indique el nombre y el símbolo de los prefijos utilizados con las unidades del SI para indicar la multiplicación por las siguientes cantidades exactas.
(a) 10^3
(b) 10^{-2}
(c) 0,1
(d) 10^{-3}
(e) 1.000.000
(f) 0,000001

39. Indique el nombre del prefijo y la cantidad indicada por los siguientes símbolos que se utilizan con las unidades base del SI.
(a) c
(b) d
(c) G
(d) k
(e) m
(f) n
(g) p
(h) T

40. Una pieza grande de joyería tiene una masa de 132,6 g. Una probeta graduada contiene inicialmente 48,6 mL de agua. Cuando la joya se sumerge en la probeta graduada, el volumen total aumenta a 61,2 mL.
(a) Determine la densidad de esta pieza de joyería.
(b) Suponiendo que la joya esté hecha de una sola sustancia, ¿qué sustancia es probable que sea? Explique.

41. Visite esta simulación de densidad (http://openstax.org/l/16phetmasvolden) y pulse el botón "turn fluid into water" ("convertir el líquido en agua") para ajustar la densidad del líquido en el vaso de precipitados a 1,00 g/mL.
(a) Utilice el método de desplazamiento de agua para medir la masa y el volumen del material desconocido (seleccione el bloque verde con signos de interrogación).
(b) Utilice los datos de masa y volumen medidos en el paso (a) para calcular la densidad del material desconocido.
(c) Acceda al enlace proporcionado.
(d) Suponiendo que este material es una piedra preciosa que contiene cobre, identifique sus tres identidades más probables comparando la densidad medida con los valores tabulados en esta guía de densidad de piedras preciosas (https://www.ajsgem.com/articles/gemstone-density-definitive-guide.html).
(e) ¿Cómo se relacionan la masa y la densidad para bloques del mismo volumen?

42. Visite esta simulación de densidad (http://openstax.org/l/16phetmasvolden) y haga clic en el botón "reset" ("reiniciar") para asegurarse de que todos los parámetros del simulador están en sus valores por defecto.
(a) Utilice el método de desplazamiento de agua para medir la masa y el volumen del bloque rojo.
(b) Utilice los datos de masa y volumen medidos en el paso (a) para calcular la densidad del bloque rojo.
(c) Utilice el control deslizante verde vertical para ajustar la densidad del fluido a valores muy por encima, luego muy por debajo y finalmente casi iguales a la densidad del bloque rojo, anotando sus observaciones.

43. Visite esta simulación de densidad (http://openstax.org/l/16phetmasvolden) y pulse el botón "turn fluid into water" ("convertir el líquido en agua") para ajustar la densidad del líquido en el vaso de precipitados a 1,00 g/mL. Cambie el material del bloque por espuma y espere pacientemente hasta que el bloque de espuma deje de subir y bajar en el agua.
(a) El bloque de espuma debe estar flotando en la superficie del agua (es decir, solo parcialmente sumergido). ¿Cuál es el volumen de agua desplazado?
(b) Utilice el volumen de agua de la parte (a) y la densidad del agua (1,00 g/mL) para calcular la masa de agua desplazada.
(c) Retire y pese el bloque de espuma. ¿Cómo se compara la masa del bloque con la masa de agua desplazada de la parte (b)?

1.5 Incertidumbre, exactitud y precisión de las mediciones

44. Exprese cada uno de los siguientes números en notación científica con las cifras significativas correctas:
(a) 711,0
(b) 0,239
(c) 90743
(d) 134,2
(e) 0,05499
(f) 10.000,0
(g) 0,000000738592

45. Exprese cada uno de los siguientes números en notación exponencial con las cifras significativas correctas:
(a) 704
(b) 0,03344
(c) 547,9
(d) 22086
(e) 1.000,00
(f) 0,0000000651
(g) 0,007157

46. Indique si cada uno de los siguientes elementos puede determinarse con exactitud o debe medirse con cierto grado de incertidumbre:
(a) el número de huevos en una cesta
(b) la masa de una docena de huevos
(c) el número de galones de gasolina necesarios para llenar el tanque de un automóvil
(d) el número de cm en 2 m
(e) la masa de un libro de texto
(f) el tiempo necesario para ir de San Francisco a Kansas City a una velocidad media de 53 mi/h

47. Indique si cada uno de los siguientes elementos puede determinarse con exactitud o debe medirse con cierto grado de incertidumbre:
(a) el número de segundos de una hora
(b) el número de páginas de este libro
(c) el número de gramos de su peso
(d) el número de gramos en 3 kilogramos
(e) el volumen de agua que se bebe en un día
(f) la distancia de San Francisco a Kansas City

48. ¿Cuántas cifras significativas contienen cada una de las siguientes medidas?
(a) 38,7 g
(b) 2×10^{18} m
c) 3.486.002 kg
(d) $9{,}74150 \times 10^{-4}$ J
(e) 0,0613 cm^3
(f) 17,0 kg
(g) 0,01400 g/mL

49. ¿Cuántas cifras significativas contienen cada una de las siguientes medidas?
(a) 53 cm
(b) $2{,}05 \times 10^{8}$ m
(c) 86.002 J
(d) $9{,}740 \times 10^{4}$ m/s
(e) 10,0613 m^3
(f) 0,17 g/mL
(g) 0,88400 s

50. En las etiquetas de los productos comerciales se indicaban las siguientes cantidades. Determine el número de cifras significativas de cada una.
(a) 0,0055 g de ingredientes activos
(b) 12 tabletas
(c) peróxido de hidrógeno al 3 %
(d) 5,5 onzas
(e) 473 mL
(f) 1,75 % de bismuto
(g) 0,001 % de ácido fosfórico
(h) 99,80 % de ingredientes inertes

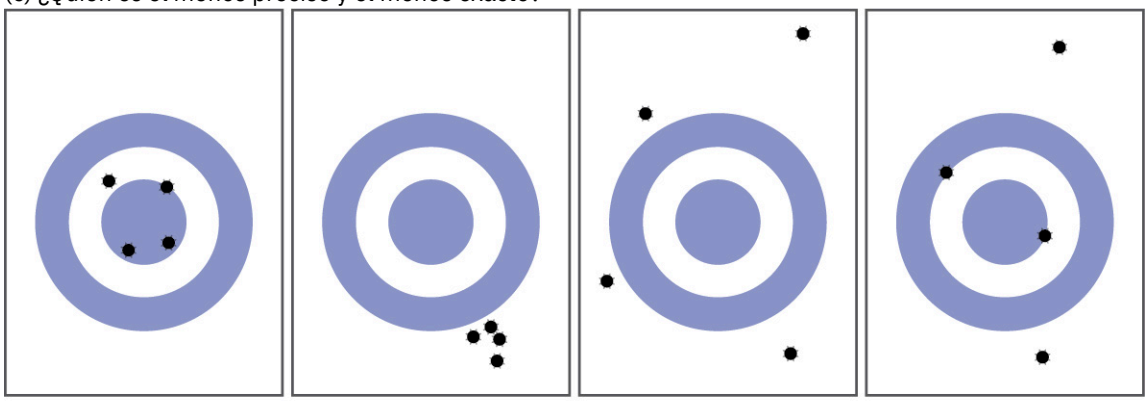
51. Redondee cada uno de los siguientes números a dos cifras significativas:
(a) 0,436
(b) 9,000
(c) 27,2
(d) 135
(e) $1{,}497 \times 10^{-3}$
(f) 0,445

52. Redondee cada uno de los siguientes números a dos cifras significativas:
(a) 517
(b) 86,3
(c) $6{,}382 \times 10^3$
(d) 5,0008
(e) 22,497
(f) 0,885

53. Realice los siguientes cálculos e informe de cada respuesta con el número correcto de cifras significativas.
(a) 628×342
(b) $(5{,}63 \times 10^2) \times (7{,}4 \times 10^3)$
(c) $\frac{28{,}0}{13{,}483}$
(d) $8119 \times 0{,}000023$
(e) 14,98 + 27.340 + 84,7593
(f) 42,7 + 0,259

54. Realice los siguientes cálculos e informe de cada respuesta con el número correcto de cifras significativas.
(a) $62{,}8 \times 34$
(b) 0,147 + 0,0066 + 0,012
(c) $38 \times 95 \times 1{,}792$
(d) 15 - 0,15 - 0,6155
(e) $8{,}78 \times \left(\frac{0{,}0500}{0{,}478}\right)$
(f) 140 + 7,68 + 0,014
(g) 28,7 – 0,0483
(h) $\frac{(88{,}5 - 87{,}57)}{45{,}13}$

55. Tome en cuenta los resultados del concurso de tiro con arco que se muestra en esta figura.
(a) ¿Qué arquero es más preciso?
(b) ¿Qué arquero es más exacto?
(c) ¿Quién es el menos preciso y el menos exacto?



Arquero W Arquero X Arquero Y Arquero Z

56. Clasifique los siguientes conjuntos de medidas como exactas, precisas, ambas o ninguna.
(a) Comprobación de la consistencia del peso de las galletas de chocolate: 17,27 g, 13,05 g, 19,46 g, 16,92 g
(b) Comprobación del volumen de un lote de pipetas de 25 mL: 27,02 mL, 26,99 mL, 26,97 mL, 27,01 mL
(c) Determinación de la pureza del oro: 99,9999 %, 99,9998 %, 99,9998 %, 99,9999 %

1.6 Tratamiento matemático de los resultados de las mediciones

57. Escriba los factores de conversión (en forma de relaciones) para el número de:
(a) yardas en 1 metro
(b) litros en 1 cuarto de galón de líquido
(c) libras en 1 kilo

58. Escriba los factores de conversión (en forma de relaciones) para el número de:
(a) kilómetros en 1 milla
(b) litros en 1 pie cúbico
(c) gramos en 1 onza

59. La etiqueta de una botella de refresco indica el volumen en dos unidades: 2.0 L y 67,6 fl oz. Utilice esta información para obtener un factor de conversión entre las unidades inglesas y las métricas. ¿Cuántas cifras significativas puede justificar en su factor de conversión?

60. La etiqueta de una caja de cereal indica su masa en dos unidades: 978 gramos y 34,5 onzas. Utilice esta información para hallar un factor de conversión entre las unidades inglesas y las métricas. ¿Cuántas cifras significativas puede justificar en su factor de conversión?

61. El fútbol se juega con un balón redondo que tiene una circunferencia de entre 27 y 28 pulgadas y un peso de entre 14 y 16 onzas. ¿Cuáles son estas especificaciones en unidades de centímetros y gramos?

62. Un balón de baloncesto femenino tiene una circunferencia de entre 28,5 y 29,0 pulgadas y un peso máximo de 20 onzas (dos cifras significativas). ¿Cuáles son estas especificaciones en unidades de centímetros y gramos?

63. ¿Cuántos mililitros de un refresco contiene una lata de 12,0 onzas?

64. Un barril de petróleo es exactamente 42 galones. ¿Cuántos litros de petróleo hay en un barril?

65. El diámetro de un glóbulo rojo es de aproximadamente 3×10^{-4} in ¿Cuál es su diámetro en centímetros?

66. La distancia entre los centros de los dos átomos de oxígeno en una molécula de oxígeno es de $1{,}21 \times 10^{-8}$ cm. ¿Cuál es esta distancia en pulgadas?

67. ¿Un levantador de pesas de 197 libras es lo suficientemente liviano como para competir en una clase limitada para aquellos que pesan 90 kg o menos?

68. Un levantador de pesas muy bueno de 197 libras levantó 192 kg en un movimiento llamado cargada y envión. ¿Cuál fue la masa del peso levantado en libras?

69. Muchas pruebas médicas de laboratorio se realizan con 5,0 µL de suero sanguíneo. ¿Cuál es este volumen en mililitros?

70. Si una tableta de aspirina contiene 325 mg de aspirina, ¿cuántos gramos de aspirina contiene?

71. Utilice la notación científica (exponencial) para expresar las siguientes cantidades en términos de las unidades básicas del SI en la Tabla 1.2:
(a) 0,13 g
(b) 232 Gg
(c) 5,23 pm
(d) 86,3 mg
(e) 37,6 cm
(f) 54 µm
(g) 1 Ts
(h) 27 ps
(i) 0,15 mK

72. Complete las siguientes conversiones entre unidades del SI.
(a) 612 g = _____ mg
(b) 8,160 m = _____ cm
(c) 3779 µg = _____ g
(d) 781 mL = _____ L
(e) 4,18 kg = _____ g
(f) 27,8 m = _____ km
(g) 0,13 mL = _____ L
(h) 1738 km = _____ m
(i) 1,9 Gg = _____ g

73. La gasolina se vende por litros en muchos países. ¿Cuántos litros se necesitan para llenar un depósito de gasolina de 12,0 galones?

74. La leche se vende por litros en muchos países. ¿Cuál es el volumen de exactamente 1/2 galón de leche en litros?

75. Una tonelada larga se define exactamente como 2240 lb. ¿Cuál es esta masa en kilogramos?

76. Realice la conversión indicada en cada uno de los siguientes puntos:
(a) el récord mundial masculino de salto de longitud, 29 pies 4¼ pulgadas, a metros
(b) la mayor profundidad del océano, aproximadamente 6,5 mi, a kilómetros
(c) la superficie del estado de Oregón, 96.981 mi^2, a kilómetros cuadrados
(d) el volumen de 1 gill (exactamente 4 oz) a mililitros
(e) el volumen estimado de los océanos, 330.000.000 mi^3, a kilómetros cúbicos.
(f) la masa de un automóvil de 3525 libras a kilogramos
(g) la masa de un huevo de 2,3 onzas a gramos

77. Realice la conversión indicada en cada uno de los siguientes puntos:
(a) la longitud de un campo de fútbol, 120 m (tres cifras significativas), a pies
(b) la altura del Monte Kilimanjaro, con 19.565 pies, la montaña más alta de África, a kilómetros
(c) el área de una hoja de papel de 8,5 × 11 pulgadas a cm^2
(d) el volumen de desplazamiento de un motor de automóvil, 161 in^3, a litros
(e) la masa estimada de la atmósfera, $5,6 \times 10^{15}$ toneladas, a kilogramos
(f) la masa de una fanega de centeno, 32,0 libras, a kilogramos
(g) la masa de una tableta de aspirina de 5,00 granos en miligramos (1 grano = 0,00229 oz)

78. En muchos congresos de química se ha celebrado una carrera de 50 billones de angstroms (dos cifras significativas). ¿Qué longitud tiene esta carrera en kilómetros y en millas? ($1 Å = 1 \times 10^{-10}$ m)

79. La carrera de 50 billones de angstroms de un químico (vea el Ejercicio 1.78) sería la carrera de 10.900 codos de un arqueólogo. ¿Cuánto mide un codo en metros y en pies? ($1 Å = 1 \times 10^{-8}$ cm)

80. El tanque de gasolina de cierto automóvil de lujo tiene una capacidad de 22,3 galones, según el manual del propietario. Si la densidad de la gasolina es de 0,8206 g/mL, determine la masa en kilogramos y libras del combustible en un tanque lleno.

81. Cuando un instructor está preparando un experimento, necesita 225 g de ácido fosfórico. El único recipiente disponible es un matraz Erlenmeyer de 150 mL. ¿Es lo suficientemente grande para contener el ácido, cuya densidad es de 1,83 g/mL?

82. Para preparar una clase de laboratorio, un estudiante asistente de laboratorio necesita 125 g de un compuesto. Hay un frasco con 1/4 de libra. ¿Tenía el estudiante suficiente cantidad de compuesto?

83. Un estudiante de química mide 159 cm y pesa 45,8 kg. ¿Cuál es su altura en pulgadas y su peso en libras?

84. En un reciente Gran Premio, el ganador completó la carrera con una rapidez media de 229,8 km/h. ¿Cuál era su velocidad en millas por hora, metros por segundo y pies por segundo?

85. Resuelva estos problemas relacionados con las dimensiones de la madera.
(a) Para describir a un europeo cómo se construyen las casas en los EE. UU., hay que convertir las dimensiones de la madera de "dos por cuatro" a unidades métricas. Las dimensiones del grosor × el ancho × la longitud es de 1,50 in × 3,50 in × 8,00 ft en los EE. UU. ¿Cuáles son las dimensiones en cm × cm × m?
(b) Esta madera se puede utilizar como montantes verticales, que normalmente se colocan a 16,0 in de distancia. ¿Cuál es esa distancia en centímetros?

86. Se creía que el contenido de mercurio en un arroyo era superior al mínimo considerado seguro: 1 parte por mil millones (Part Per Billion, ppb) en peso. Un análisis indicó que la concentración era de 0,68 partes por mil millones. ¿Qué cantidad de mercurio en gramos estaba presente en 15,0 L de agua, cuya densidad es de 0,998 g/ml? $\left(1 \text{ ppb Hg} = \frac{1 \text{ ng Hg}}{1 \text{ g de agua}}\right)$

87. Calcule la densidad del aluminio si 27,6 cm^3 tienen una masa de 74,6 g.

88. El osmio es uno de los elementos más densos conocidos. ¿Cuál es su densidad si 2,72 g tienen un volumen de 0,121 cm^3?

89. Calcule estas masas.
(a) ¿Cuál es la masa de 6,00 cm^3 de mercurio, de densidad = 13,5939 g/cm^3?
(b) ¿Cuál es la masa de 25,0 mL de octano, de densidad = 0,702 g/cm^3?

90. Calcule estas masas.
(a) ¿Cuál es la masa de 4,00 cm^3 de sodio, de densidad = 0,97 g/cm^3?
(b) ¿Cuál es la masa de 125 mL de cloro gaseoso, de densidad = 3,16 g/L?

91. Calcule estos volúmenes.
(a) ¿Cuál es el volumen de 25 g de yodo, de densidad = 4,93 g/cm^3?
(b) ¿Cuál es el volumen de 3,28 g de hidrógeno gaseoso, de densidad = 0,089 g/L?

92. Calcule estos volúmenes.
(a) ¿Cuál es el volumen de 11,3 g de grafito, de densidad = 2,25 g/cm^3?
(b) ¿Cuál es el volumen de 39,657 g de bromo, de densidad = 2,928 g/cm^3?
93. Convierta la temperatura de ebullición del oro, 2966 °C, en grados Fahrenheit y kelvin.
94. Convierta la temperatura del agua hirviendo, 54 °C, en grados Fahrenheit y kelvin.
95. Convierta la temperatura de la zona más fría de un congelador, -10 °F, a grados Celsius y kelvin.
96. Convierta la temperatura del hielo seco, -77 °C, en grados Fahrenheit y kelvin.
97. Convierta la temperatura de ebullición del amoníaco líquido, -28,1 °F, en grados Celsius y kelvin.
98. La etiqueta de una lata presurizada de desinfectante en aerosol advierte que no se debe calentar la lata a más de 130 °F. ¿Cuáles son las temperaturas correspondientes en las escalas de temperatura Celsius y Kelvin?
99. El clima en Europa fue inusualmente cálido durante el verano de 1995. Las noticias de la televisión informaron de temperaturas de hasta 45 °C. ¿Cuál era la temperatura en la escala Fahrenheit?

CAPÍTULO 2
Átomos, moléculas e iones

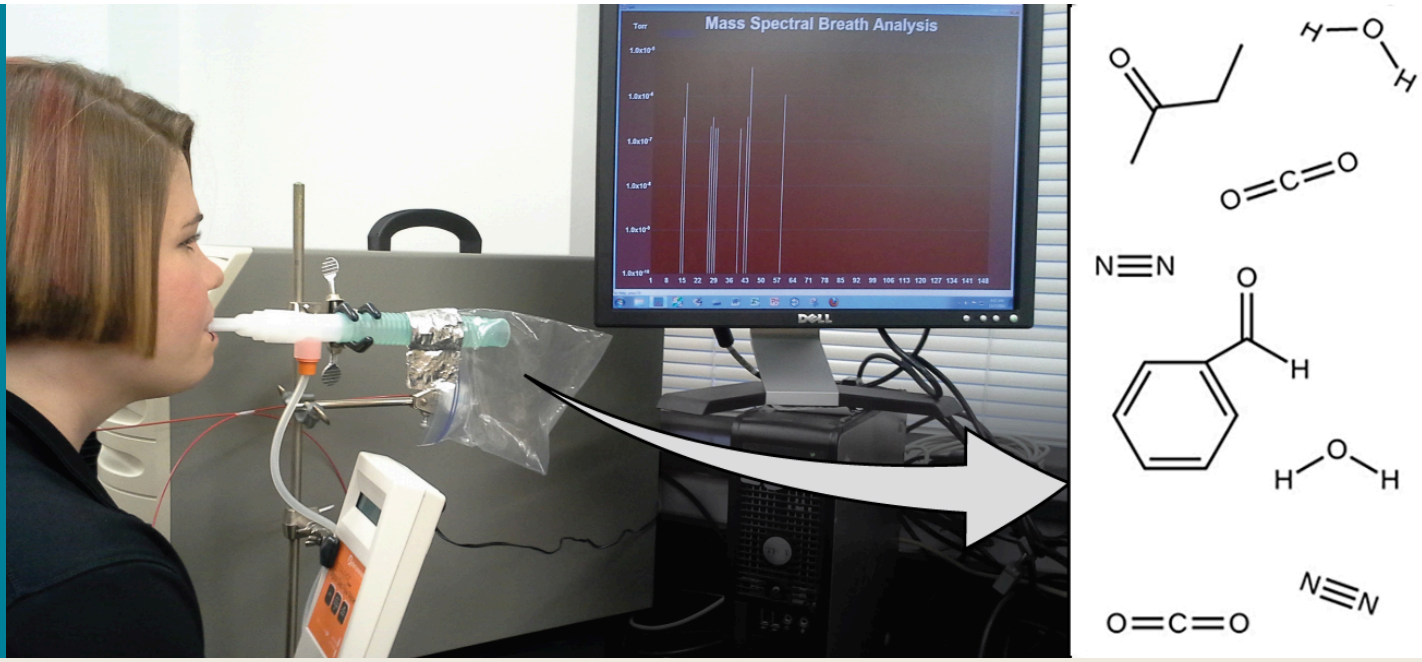


FIGURA 2.1 El análisis de las moléculas de un aliento exhalado puede proporcionar información valiosa, lo que permite el diagnóstico precoz de enfermedades o la detección de la exposición ambiental a sustancias nocivas (créditos: modificación del trabajo de Paul Flowers).

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

2.1 Las primeras ideas de la teoría atómica
2.2 Evolución de la teoría atómica
2.3 Estructura atómica y simbolismo
2.4 Fórmulas químicas
2.5 La tabla periódica
2.6 Compuestos iónicos y moleculares
2.7 Nomenclatura química

INTRODUCCIÓN Las afecciones pulmonares y el cáncer de pulmón se encuentran entre las enfermedades más devastadoras del mundo, en parte debido a la detección y el diagnóstico tardíos. La mayoría de los procedimientos de detección no invasivos no son fiables, y los pacientes suelen resistirse a los métodos más precisos debido a la incomodidad de los procedimientos o al peligro potencial que estos conllevan. Sin embargo, ¿qué pasaría si se pudiera diagnosticar con precisión mediante una simple prueba de aliento?

La detección precoz de biomarcadores, sustancias que indican la enfermedad o el estado fisiológico de un organismo, podría permitir el diagnóstico y el tratamiento antes de que una afección se vuelva grave o irreversible. Estudios recientes han demostrado que el aliento exhalado puede contener moléculas que pueden ser biomarcadores de una exposición reciente a contaminantes ambientales o de patologías que van desde el asma hasta el cáncer de pulmón. Los científicos están trabajando en el desarrollo de "huellas" de biomarcadores que podrían utilizarse para diagnosticar una enfermedad específica basándose en las cantidades e identidades de ciertas moléculas del aliento exhalado por un paciente. En el laboratorio de Sangeeta Bhatia en el MIT, un equipo utilizó sustancias que reaccionan específicamente en el interior del tejido pulmonar enfermo; los productos de las reacciones estarán presentes como biomarcadores que pueden identificarse mediante espectrometría de masas (un método analítico que se comenta más adelante en el capítulo). Una posible aplicación permitiría a los pacientes con síntomas tempranos inhalar o ingerir una sustancia "sensor" y, minutos después, respirar en un detector para el

diagnóstico. Investigaciones similares realizadas por científicos como Laura López-Sánchez ofrecen procesos similares para el cáncer de pulmón. Un concepto esencial que subyace a este objetivo es el de la identidad de una molécula, que viene determinada por el número y los tipos de átomos que contiene, y por cómo están unidos entre sí. En este capítulo se describen algunos de los principios químicos fundamentales relacionados con la composición de la materia, incluidos los fundamentales para el concepto de identidad molecular.

2.1 Las primeras ideas de la teoría atómica

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Enunciar los postulados de la teoría atómica de Dalton.
- Utilizar los postulados de la teoría atómica de Dalton para explicar las leyes de las proporciones definidas y múltiples.

La primera discusión registrada sobre la estructura básica de la materia proviene de los antiguos filósofos griegos, los científicos de su época. En el siglo V a.C., Leucipo y Demócrito sostenían que toda la materia estaba compuesta por partículas pequeñas y finitas que llamaban *átomos*, término derivado de la palabra griega "indivisible". Pensaron en los átomos como partículas móviles que diferían en forma y tamaño, y que podían unirse. Más tarde, Aristóteles y otros llegaron a la conclusión de que la materia estaba formada por diversas combinaciones de los cuatro “elementos”: fuego, tierra, aire y agua, y podía dividirse infinitamente. Curiosamente, estos filósofos pensaban en los átomos y los "elementos" como conceptos filosóficos, pero aparentemente nunca se plantearon realizar experimentos para comprobar sus ideas.

La visión aristotélica de la composición de la materia se mantuvo durante más de dos mil años, hasta que el maestro de escuela inglés John Dalton contribuyó a revolucionar la química con su hipótesis de que el comportamiento de la materia podía explicarse mediante una teoría atómica. Publicada por primera vez en 1807, muchas de las hipótesis de Dalton sobre las características microscópicas de la materia siguen siendo válidas en la teoría atómica moderna. Estos son los postulados de la **teoría atómica de Dalton**.

1. La materia está compuesta por partículas extremadamente pequeñas llamadas átomos. Un átomo es la unidad más pequeña de un elemento que puede participar en un cambio químico.
2. Un elemento está formado por un solo tipo de átomo, que tiene una masa característica del elemento y que es la misma para todos los átomos de ese elemento (Figura 2.2). Una muestra macroscópica de un elemento contiene un número increíblemente grande de átomos, todos los cuales tienen propiedades químicas idénticas.

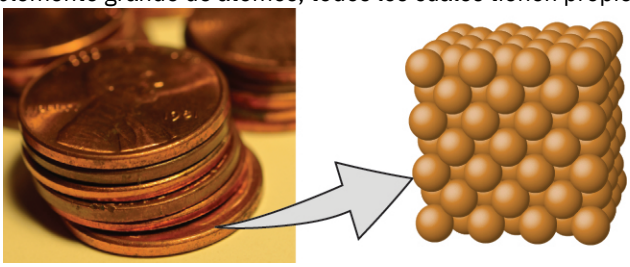


FIGURA 2.2 Un centavo de cobre anterior a 1982 (izquierda) contiene aproximadamente 3×10^{22} átomos de cobre (varias docenas se representan como esferas marrones a la derecha), cada uno de los cuales tiene las mismas propiedades químicas (créditos: modificación del trabajo de "slgckgc”/Flickr).

3. Los átomos de un elemento difieren en propiedades de los átomos de todos los demás elementos.
4. Un compuesto está formado por átomos de dos o más elementos combinados en una pequeña proporción de números enteros. En un determinado compuesto, el número de átomos de cada uno de sus elementos está siempre presente en la misma proporción (Figura 2.3).

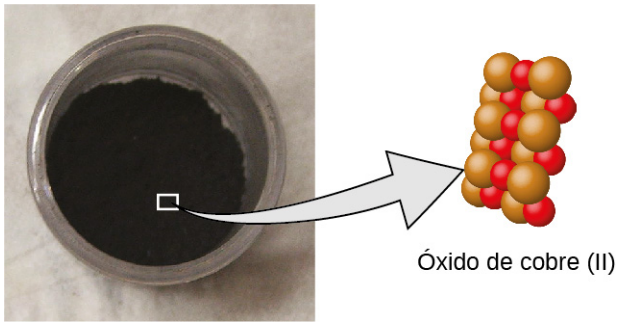


FIGURA 2.3 El óxido de cobre(II), un compuesto negro y pulverulento, resulta de la combinación de dos tipos de átomos, cobre (esferas marrones) y oxígeno (esferas rojas), en una proporción de 1:1 (créditos: modificación de la obra de "Chemicalinterest"/Wikimedia Commons).

5. Los átomos no se crean ni se destruyen durante un cambio químico, sino que se reordenan para dar lugar a sustancias diferentes de las presentes antes del cambio (Figura 2.4).

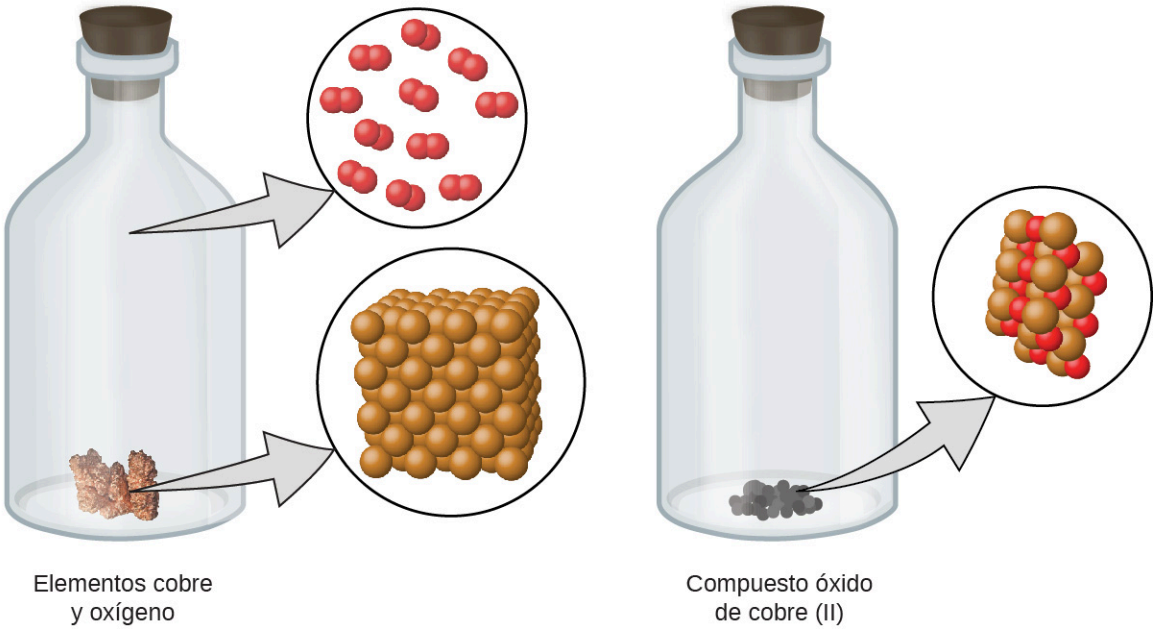


FIGURA 2.4 Cuando los elementos cobre (un sólido brillante de color marrón rojizo, mostrado aquí como esferas marrones) y oxígeno (un gas claro e incoloro, mostrado aquí como esferas rojas) reaccionan, sus átomos se reordenan para formar un compuesto que contiene cobre y oxígeno (un sólido negro en polvo) (créditos de cobre: modificación del trabajo de http://images-of-elements.com/copper.php).

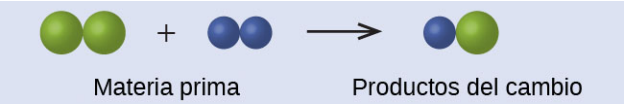
La teoría atómica de Dalton ofrece una explicación microscópica de las numerosas propiedades macroscópicas de la materia de las que ha aprendido. Por ejemplo, si un elemento como el cobre está formado por un solo tipo de átomos, no puede descomponerse en sustancias más simples, es decir, en sustancias compuestas por menos tipos de átomos. Y si los átomos no se crean ni se destruyen durante un cambio químico, entonces la masa total de materia presente cuando la materia cambia de un tipo a otro permanecerá constante (ley de conservación de la materia).

EJEMPLO 2.1

Prueba de la teoría atómica de Dalton

En el siguiente dibujo, las esferas verdes representan átomos de un determinado elemento. Las esferas moradas representan átomos de otro elemento. Si las esferas se tocan, forman parte de una unidad de un compuesto. ¿El siguiente cambio químico representado por estos símbolos viola alguna de las ideas de la teoría atómica de Dalton?

Si es así, ¿cuál?

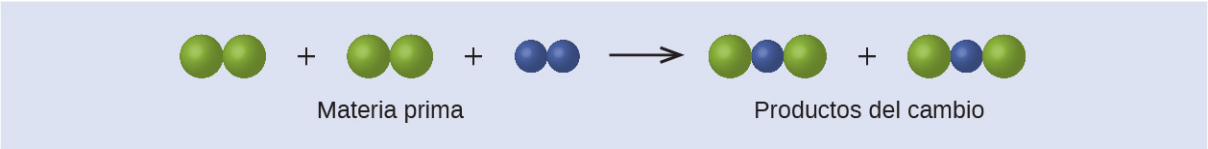


Solución

Los materiales de partida consisten en dos esferas verdes y dos esferas púrpura. Los productos consisten en una sola esfera verde y una esfera púrpura. Esto viola el postulado de Dalton de que los átomos no se crean ni se destruyen durante un cambio químico, sino que simplemente se redistribuyen (en este caso, los átomos parecen haber sido destruidos).

Compruebe lo aprendido

En el siguiente dibujo, las esferas verdes representan átomos de un determinado elemento. Las esferas moradas representan átomos de otro elemento. Si las esferas se tocan, forman parte de una unidad de un compuesto. ¿El siguiente cambio químico representado por estos símbolos viola alguna de las ideas de la teoría atómica de Dalton? Si es así, ¿cuál?



Respuesta:

Los materiales de partida consisten en cuatro esferas verdes y dos esferas púrpura. Los productos consisten en cuatro esferas verdes y dos esferas púrpura. Esto no viola ninguno de los postulados de Dalton: los átomos no se crean ni se destruyen, sino que se redistribuyen en pequeñas proporciones de números enteros.

Dalton conocía los experimentos del químico francés Joseph Proust, quien demostró que *todas las muestras de un compuesto puro contienen los mismos elementos en la misma proporción en masa*. Esta afirmación se conoce como la **ley de las proporciones definidas** o la **ley de la composición constante**. La sugerencia de que el número de átomos de los elementos de un determinado compuesto existe siempre en la misma proporción es coherente con estas observaciones. Por ejemplo, cuando se analizan diferentes muestras de isooctano (un componente de la gasolina y uno de los estándares utilizados en el sistema de octanaje), se encuentra que tienen una proporción de masa de carbono a hidrógeno de 5,33:1, como se muestra en la Tabla 2.1.

Composición constante del isooctano

Muestra	Carbono	Hidrógeno	Relación de masa
A	14,82 g	2,78 g	$\frac{14{,}82\text{ g de carbono}}{2{,}78\text{ g de hidrógeno}} = \frac{5{,}33\text{ g de carbono}}{1{,}00\text{ g de hidrógeno}}$
B	22,33 g	4,19 g	$\frac{22{,}33\text{ g de carbono}}{4{,}19\text{ g de hidrógeno}} = \frac{5{,}33\text{ g de carbono}}{1{,}00\text{ g de hidrógeno}}$
C	19,40 g	3,64 g	$\frac{19{,}40\text{ g de carbono}}{3{,}63\text{ g de hidrógeno}} = \frac{5{,}33\text{ g de carbono}}{1{,}00\text{ g de hidrógeno}}$

TABLA 2.1

Cabe destacar que, aunque todas las muestras de un determinado compuesto tengan la misma relación de masas, lo contrario no es cierto en general. Es decir, las muestras que tienen la misma relación de masa no son necesariamente la misma sustancia. Por ejemplo, hay muchos compuestos, además del isooctano, que también tienen una relación de masas de carbono a hidrógeno de 5,33:1,00.

Dalton también utilizó los datos de Proust, así como los resultados de sus propios experimentos, para formular otra

ley interesante. La **ley de las proporciones múltiples** establece que *cuando dos elementos reaccionan para formar más de un compuesto, una masa fija de un elemento reaccionará con masas del otro elemento en una relación de números enteros y sencillos*. Por ejemplo, el cobre y el cloro pueden formar un sólido verde y cristalino con una relación de masas de 0,558 g de cloro por 1 g de cobre, así como un sólido cristalino marrón con una relación de masas de 1,116 g de cloro por 1 g de cobre. Estas relaciones por sí mismas pueden no parecer especialmente interesantes o informativas; sin embargo, si tomamos una relación de estas proporciones obtenemos un resultado útil y posiblemente sorprendente: una relación de números enteros y sencillos.

$$\frac{\frac{1{,}116\text{ g Cl}}{1\text{ g de Cu}}}{\frac{0{,}558\text{ g Cl}}{1\text{ g de Cu}}} = \frac{2}{1}$$

Esta relación de 2 a 1 significa que el compuesto marrón tiene el doble de cantidad de cloro por cantidad de cobre que el compuesto verde.

Esto puede explicarse mediante la teoría atómica si la relación cobre-cloro en el compuesto marrón es de 1 átomo de cobre por 2 átomos de cloro, y la relación en el compuesto verde es de 1 átomo de cobre por 1 átomo de cloro. La relación de los átomos de cloro (y, por lo tanto, la relación de sus masas) es por consiguiente de 2 a 1 (Figura 2.5).

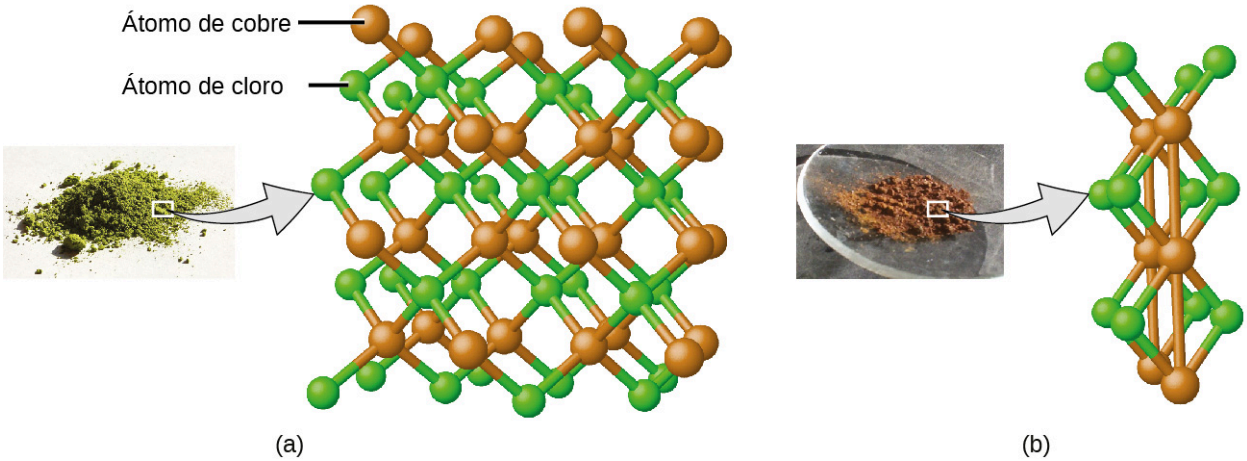


FIGURA 2.5 En comparación con el compuesto de cobre y cloro de (a), donde el cobre está representado por esferas marrones y el cloro por esferas verdes, el compuesto de cobre y cloro de (b) tiene el doble de átomos de cloro por cada átomo de cobre (créditos a: modificación de la obra de "Benjah-bmm27"/Wikimedia Commons; créditos b: modificación de la obra de "Walkerma"/Wikimedia Commons).

EJEMPLO 2.2

Leyes de las proporciones definidas y múltiples

Se analiza una muestra del compuesto A (un gas claro e incoloro) y se encuentra que contiene 4,27 g de carbono y 5,69 g de oxígeno. Se analiza una muestra del compuesto B (también un gas claro e incoloro) y se encuentra que contiene 5,19 g de carbono y 13,84 g de oxígeno. ¿Son estos datos un ejemplo de la ley de las proporciones definidas, de la ley de las proporciones múltiples o de ninguna de ellas? ¿Qué le dicen estos datos sobre las sustancias A y B?

Solución

En el compuesto A, la relación de masas entre el oxígeno y el carbono es:

$$\frac{1{,}33\text{ g de O}}{1\text{ g de C}}$$

En el compuesto B, la relación de masas entre el oxígeno y el carbono es:

$$\frac{2{,}67 \text{ g de O}}{1 \text{ g de C}}$$

La relación de estas proporciones es:

$$\frac{\frac{1{,}33 \text{ g de O}}{1 \text{ g de C}}}{\frac{2{,}67 \text{ g de O}}{1 \text{ g de C}}} = \frac{1}{2}$$

Esto apoya la ley de las proporciones múltiples. Esto significa que A y B son compuestos diferentes, teniendo A la mitad de oxígeno por cantidad de carbono (o el doble de carbono por cantidad de oxígeno) que B. Un posible par de compuestos que se ajustaría a esta relación sería A = CO y B =CO_2.

Compruebe lo aprendido

Se analiza una muestra del compuesto X (un líquido claro, incoloro y combustible con un olor perceptible) y se encuentra que contiene 14,13 g de carbono y 2,96 g de hidrógeno. Se analiza una muestra del compuesto Y (un líquido claro, incoloro y combustible con un olor perceptible que es ligeramente diferente del olor de X) y se encuentra que contiene 19,91 g de carbono y 3,34 g de hidrógeno. ¿Son estos datos un ejemplo de la ley de las proporciones definidas, de la ley de las proporciones múltiples o de ninguna de ellas? ¿Qué le dicen estos datos sobre las sustancias “X” y “Y”?

Respuesta:

En el compuesto X, la relación de masas entre el carbono y el hidrógeno es $\frac{14{,}13 \text{ g de C}}{2{,}96 \text{ g de H}}$. En el compuesto Y, la relación de masas entre el carbono y el hidrógeno es $\frac{19{,}91 \text{ g de C}}{3{,}34 \text{ g de H}}$. La relación de estas proporciones es $\frac{\frac{14{,}13 \text{ g de C}}{2{,}96 \text{ g de H}}}{\frac{19{,}91 \text{ g de C}}{3{,}34 \text{ g de H}}} = \frac{4{,}77 \text{ g C/g H}}{5{,}96 \text{ g C/g H}} = 0{,}800 = \frac{4}{5}$. Esta pequeña relación de números enteros apoya la ley de las proporciones múltiples. Esto significa que X y Y son compuestos diferentes.

2.2 Evolución de la teoría atómica

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Resumir los hitos en el desarrollo de la teoría atómica moderna.
- Resumir e interpretar los resultados de los experimentos de Thomson, Millikan y Rutherford.
- Describir las tres partículas subatómicas que componen los átomos.
- Definir los isótopos y dar ejemplos de varios elementos.

Si la materia está compuesta de átomos, ¿de qué están compuestos los átomos? ¿Son las partículas más pequeñas o hay algo más pequeño? A finales del siglo XIX, varios científicos interesados en cuestiones como estas investigaron las descargas eléctricas que podían producirse en los gases a baja presión, siendo el descubrimiento más importante el realizado por el físico inglés J. J. Thomson con un tubo de rayos catódicos. Este aparato consistía en un tubo de vidrio sellado al que se le había quitado casi todo el aire; el tubo contenía dos electrodos metálicos. Cuando se aplicaba un alto voltaje a través de los electrodos, aparecía entre ellos un rayo visible llamado rayo catódico. Este haz se desviaba hacia la carga positiva y se alejaba de la carga negativa, y se producía de la misma manera con idénticas propiedades cuando se utilizaban diferentes metales para los electrodos. En experimentos similares, el rayo fue desviado simultáneamente por un campo magnético aplicado, y las mediciones de la extensión de la desviación y la intensidad del campo magnético permitieron a Thomson calcular la relación carga-masa de las partículas del rayo catódico. Los resultados de estas mediciones indicaron que estas partículas eran mucho más ligeras que los átomos (Figura 2.6).

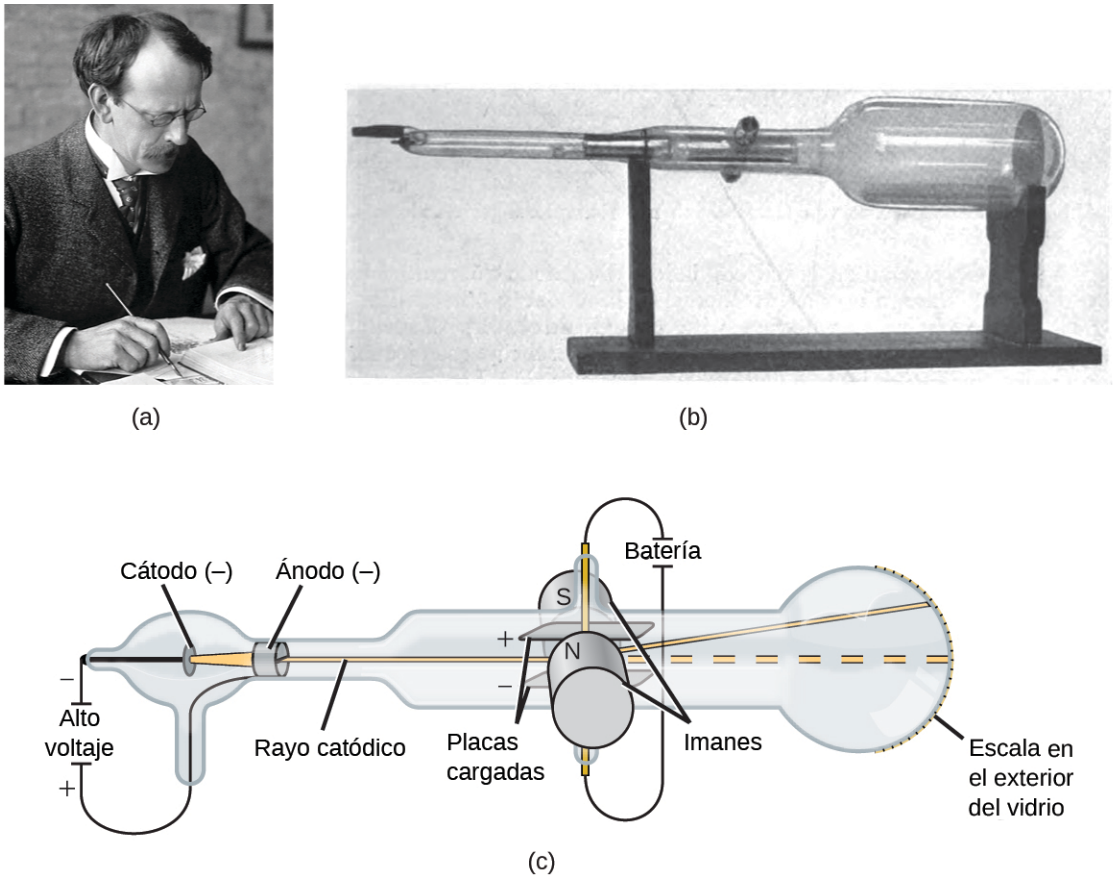


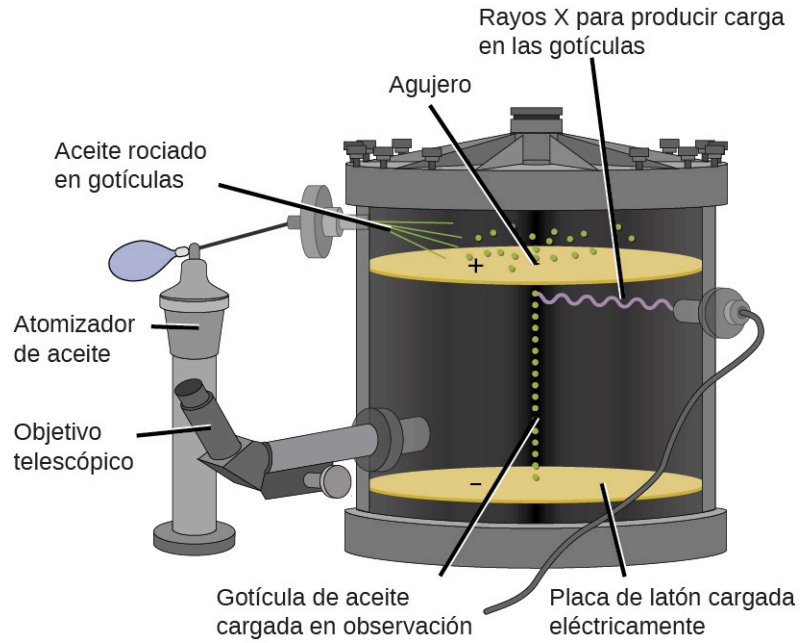
FIGURA 2.6 (a) J. J. Thomson produjo un rayo visible en un tubo de rayos catódicos. (b) Este es uno de los primeros tubos de rayos catódicos, inventado en 1897 por Ferdinand Braun. (c) En el tubo de rayos catódicos, el rayo (mostrado en amarillo) sale del cátodo y es acelerado más allá del ánodo hacia una escala fluorescente en el extremo del tubo. Las desviaciones simultáneas por campos eléctricos y magnéticos aplicados permitieron a Thomson calcular la relación masa/carga de las partículas que componen el rayo catódico (créditos a: modificación del trabajo de la Fundación Nobel; créditos b: modificación del trabajo de Eugen Nesper; créditos c: modificación del trabajo de "Kurzon"/Wikimedia Commons).

Basándose en sus observaciones, esto es lo que propuso Thomson y por qué: Las partículas son atraídas por cargas positivas (+) y repelidas por cargas negativas (-), por lo que deben estar cargadas negativamente (las cargas similares se repelen y las cargas diferentes se atraen); son menos masivos que los átomos y no se distinguen, independientemente del material de origen, por lo que deben ser componentes fundamentales y subatómicos de todos los átomos. Aunque controvertida en su momento, la idea de Thomson fue aceptada gradualmente, y su partícula de rayos catódicos es lo que ahora llamamos **electrón**, una partícula subatómica con carga negativa y una masa más de mil veces inferior a la de un átomo. El término "electrón" fue acuñado en 1891 por el físico irlandés George Stoney, a partir de "*ion eléctrico*".

ENLACE AL APRENDIZAJE

Haga clic aquí (http://openstax.org/l/16JJThomson) para escuchar a Thomson describir su descubrimiento con su propia voz.

En 1909, el físico estadounidense Robert A. Millikan descubrió más información sobre el electrón gracias a sus experimentos con "gotas de aceite". Millikan creó gotas de aceite microscópicas, que podían cargarse eléctricamente por fricción mientras se formaban o utilizando rayos X. Estas gotas caen inicialmente por gravedad, pero su avance hacia abajo puede ser frenado o incluso invertido por un campo eléctrico situado en la parte inferior del aparato. Al ajustar la intensidad del campo eléctrico y realizar cuidadosas mediciones y cálculos adecuados, Millikan pudo determinar la carga de las gotas individuales (Figura 2.7).



Gota de aceite	Carga en culombios (C)
A	$4{,}8 \times 10^{-19}$ C
B	$3{,}2 \times 10^{-19}$ C
C	$6{,}4 \times 10^{-19}$ C
D	$1{,}6 \times 10^{-19}$ C
E	$4{,}8 \times 10^{-19}$ C

FIGURA 2.7 El experimento de Millikan midió la carga de las gotas de aceite individuales. Los datos tabulados son ejemplos de algunos valores posibles.

Observando los datos de carga que recogió Millikan, se habrá reconocido que la carga de una gota de aceite es siempre un múltiplo de una carga específica, $1{,}6 \times 10^{-19}$ C. Millikan llegó a la conclusión de que este valor debe ser, por tanto, una carga fundamental (la carga de un solo electrón) y que sus cargas medidas se deben a un exceso de un electrón (1 por $1{,}6 \times 10^{-19}$ C), dos electrones (2 por $1{,}6 \times 10^{-19}$ C), tres electrones (3 por $1{,}6 \times 10^{-19}$ C), y así sucesivamente, en una determinada gota de aceite. Dado que la carga de un electrón ya se conocía gracias a las investigaciones de Millikan, y la relación carga/masa ya se conocía gracias a las investigaciones de Thomson (1759×10^{11} C/kg), solo hacía falta un simple cálculo para determinar también la masa del electrón.

$$\text{Masa del electrón} = 1{,}602 \times 10^{-19}\ \text{C} \times \frac{1\ \text{kg}}{1{,}759 \times 10^{11}\ \text{C}} = 9{,}107 \times 10^{-31}\ \text{kg}$$

Para ese momento, los científicos habían establecido que el átomo no era indivisible, como creía Dalton, y gracias al trabajo de Thomson, Millikan y otros, se conocía la carga y la masa de las partículas subatómicas negativas, los electrones. Sin embargo, la parte de carga positiva de un átomo aún no se comprendía bien. En 1904, Thomson propuso el modelo del "pudín de pasas" de los átomos, que describía una masa cargada positivamente con una cantidad igual de carga negativa en forma de electrones incrustados en ella, ya que todos los átomos son eléctricamente neutros. En 1903, Hantaro Nagaoka propuso un modelo que le hacía competencia y era un átomo similar a Saturno, compuesto por una esfera con carga positiva rodeada de un halo de electrones (Figura 2.8).

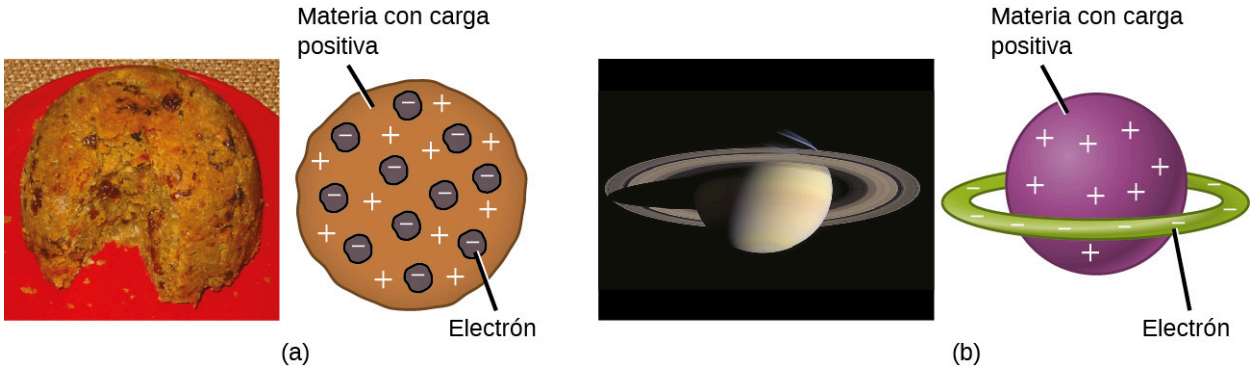


FIGURA 2.8 (a) Thomson propuso que los átomos se parecían al pudín de pasas, un postre inglés consistente en un pastel húmedo con pasas ("ciruelas") incrustadas. (b) Nagaoka propuso que los átomos se parecían al planeta Saturno, con un anillo de electrones que rodeaba a un "planeta" positivo (créditos a: modificación del trabajo de "Man vyi"/Wikimedia Commons; créditos b: modificación del trabajo de la Administración Nacional de Aeronáutica y el Espacio [National Aeronautics and Space Administration, "NASA"]/Wikimedia Commons).

El siguiente gran avance en la comprensión del átomo vino de la mano de Ernest Rutherford, un físico neozelandés que desarrolló gran parte de su carrera científica en Canadá e Inglaterra. Realizó una serie de experimentos utilizando un haz de **partículas alfa (partículas α)** de alta velocidad y carga positiva que se producían por el decaimiento radiactivo del radio; las partículas α están formadas por dos protones y dos neutrones (aprenderá más sobre el decaimiento radiactivo en el capítulo sobre química nuclear). Rutherford y sus colegas Hans Geiger (más tarde famoso por el contador Geiger) y Ernest Marsden dirigieron un haz de partículas α, cuya fuente estaba incrustada en un bloque de plomo para absorber la mayor parte de la radiación, a una pieza muy fina de lámina de oro y examinaron la dispersión resultante de las partículas α utilizando una pantalla luminiscente que brillaba brevemente cuando era golpeada por una partícula α.

¿Qué descubrieron? La mayoría de las partículas atravesaron la lámina sin ser desviadas en absoluto. Sin embargo, algunas se desviaron ligeramente, y un número muy pequeño se desvió casi directamente hacia la fuente (Figura 2.9). Rutherford describió el hallazgo de estos resultados: "Fue el acontecimiento más increíble que me ha ocurrido en mi vida. Era casi tan increíble como si disparara un proyectil de 15 pulgadas a un trozo de papel de seda y este volviera y lo golpeara".[1]

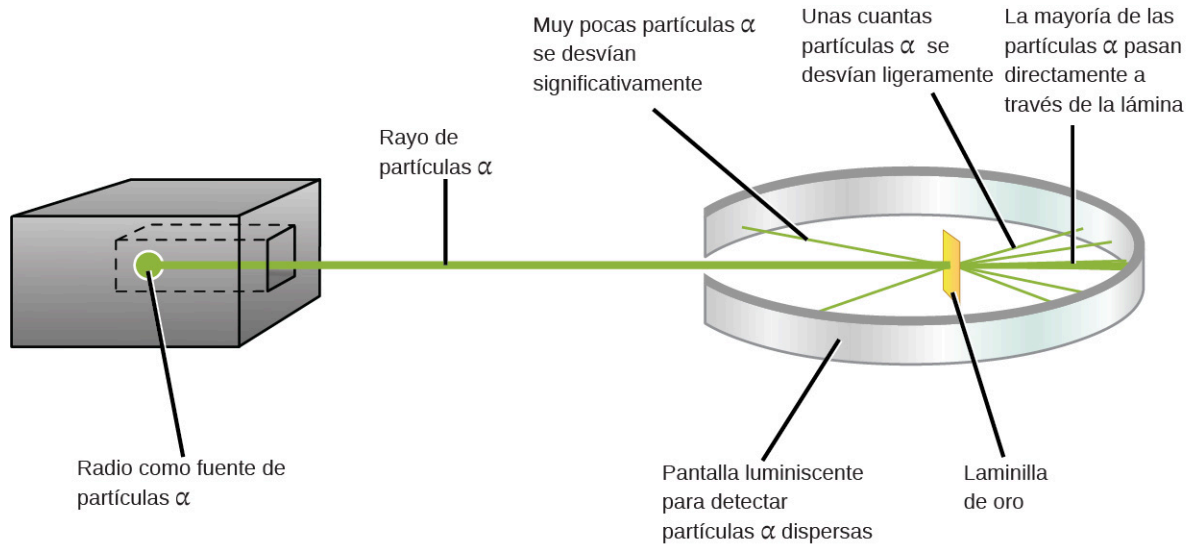


FIGURA 2.9 Geiger y Rutherford dispararon partículas α a un trozo de lámina de oro y detectaron dónde iban esas partículas, como se muestra en este diagrama esquemático de su experimento. La mayoría de las partículas pasaron directamente a través de la lámina, pero unas pocas se desviaron ligeramente y un número muy pequeño se desvió significativamente.

Esto es lo que Rutherford dedujo: dado que la mayoría de las partículas α de movimiento rápido atravesaron los átomos de oro sin desviarse, deben haber viajado a través de un espacio esencialmente vacío dentro del átomo. Las partículas alfa están cargadas positivamente, por lo que las desviaciones surgieron cuando se encontraron con otra carga positiva (las cargas similares se repelen). Como las cargas similares se repelen, las pocas partículas α con carga positiva que cambiaron bruscamente de trayectoria debieron chocar, o acercarse, a otro cuerpo que también tenía una carga positiva muy concentrada. Debido a que las desviaciones se produjeron una pequeña fracción de tiempo, esta carga solo ocupó una pequeña cantidad del espacio en la lámina de oro. Analizando detalladamente una serie de estos experimentos, Rutherford llegó a dos conclusiones:

1. El volumen ocupado por un átomo debe consistir en una gran cantidad de espacio vacío.
2. En el centro de cada átomo debe haber un cuerpo pequeño, relativamente pesado y con carga positiva, el **núcleo**.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Vea esta simulación (http://openstax.org/l/16Rutherford) del experimento de la lámina de oro de Rutherford. Ajuste

1 Ernest Rutherford, "The Development of the Theory of Atomic Structure" ("El desarrollo de la teoría de la estructura atómica"), ed. J. A. Ratcliffe, en *Background to Modern Science*, eds. Joseph Needham y Walter Pagel, (Cambridge, Reino Unido: Cambridge University Press, 1938), 61-74. Consultado el 22 de septiembre de 2014, https://ia600508.us.archive.org/3/items/backgroundtomode032734mbp/backgroundtomode032734mbp.pdf.

la anchura de la rendija para producir un haz más estrecho o más amplio de partículas α para ver cómo afecta al patrón de dispersión.

Este análisis llevó a Rutherford a proponer un modelo en el que un átomo consiste en un núcleo muy pequeño, cargado positivamente, en el que se concentra la mayor parte de la masa del átomo, rodeado por los electrones cargados negativamente, de modo que el átomo es eléctricamente neutro (Figura 2.10). Después de muchos más experimentos, Rutherford también descubrió que los núcleos de otros elementos contienen el núcleo de hidrógeno como un "bloque de construcción", y llamó a esta partícula más fundamental el **protón**, la partícula subatómica de carga positiva que se encuentra en el núcleo. Este modelo nuclear del átomo, propuesto hace más de un siglo, se sigue utilizando hoy en día, con un pequeño añadido que aprenderá a continuación.

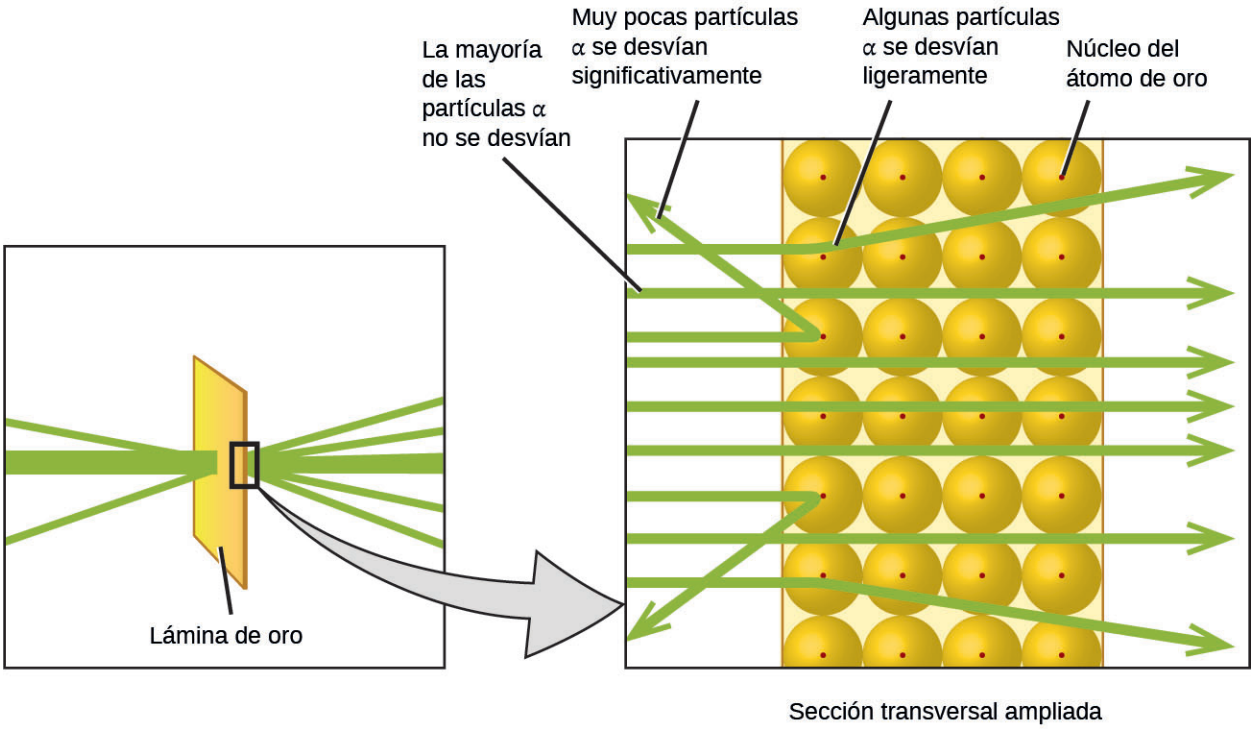


FIGURA 2.10 Las partículas α solo se desvían cuando chocan o pasan cerca del núcleo de oro, mucho más pesado y cargado positivamente. Como el núcleo es muy pequeño en comparación con el tamaño del átomo, muy pocas partículas α se desvían. La mayoría pasa a través de la región relativamente grande ocupada por los electrones, que son demasiado ligeros para desviar las partículas que se mueven rápidamente.

ENLACE AL APRENDIZAJE

La simulación de dispersión de Rutherford (http://openstax.org/l/16PhetScatter) permite investigar las diferencias entre un átomo de "pudín de pasas" y un átomo de Rutherford disparando partículas α a cada tipo de átomo.

Otro hallazgo importante fue el descubrimiento de los isótopos. A principios del siglo XX, los científicos identificaron varias sustancias que parecían ser nuevos elementos, aislándolas de minerales radiactivos. Por ejemplo, un "nuevo elemento" producido por el decaimiento radiactivo del torio recibió inicialmente el nombre de mesotorio. Sin embargo, un análisis más detallado demostró que el mesotorio era químicamente idéntico al radio (otro producto de decaimiento), a pesar de tener una masa atómica diferente. Este resultado, junto con hallazgos similares para otros elementos, llevó al químico inglés Frederick Soddy a darse cuenta de que un elemento podía tener tipos de átomos con masas diferentes que eran químicamente idénticos. Estos diferentes tipos se denominan **isótopos**, es decir, átomos del mismo elemento que difieren en masa. Soddy recibió el Premio Nobel de Química en 1921 por este descubrimiento.

Aún quedaba un enigma: Se sabía que el núcleo contenía casi toda la masa de un átomo, y que el número de protones solo aportaba la mitad, o menos, de esa masa. Se hicieron diferentes propuestas para explicar lo que constituía la masa restante, incluida la existencia de partículas neutras en el núcleo. Como es de esperar, detectar

partículas sin carga es un gran reto, y no fue hasta 1932 cuando James Chadwick encontró pruebas de la existencia de **neutrones**, partículas subatómicas sin carga con una masa aproximadamente igual a la de los protones. La existencia del neutrón también explica los isótopos: Difieren en masa porque tienen diferente número de neutrones, pero son químicamente idénticos porque tienen el mismo número de protones. Esto se explicará con más detalle más adelante en este capítulo.

2.3 Estructura atómica y simbolismo

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Escribir e interpretar los símbolos que representan el número atómico, el número de masa y la carga de un átomo o un ion.
- Definir la unidad de masa atómica y la masa atómica promedio.
- Calcular la masa atómica promedio y la abundancia isotópica.

El desarrollo de la teoría atómica moderna reveló mucho sobre la estructura interna de los átomos. Se aprendió que un átomo contiene un núcleo muy pequeño compuesto por protones con carga positiva y neutrones sin carga, rodeado por un volumen de espacio mucho mayor que contiene electrones con carga negativa. El núcleo contiene la mayor parte de la masa de un átomo porque los protones y los neutrones son mucho más pesados que los electrones, mientras que estos ocupan casi todo el volumen del átomo. El diámetro de un átomo es del orden de 10^{-10} m, mientras que el diámetro del núcleo es de aproximadamente 10^{-15} m, aproximadamente unas 100,000 veces menor. Para tener una perspectiva sobre sus tamaños relativos, tome en cuenta esto: si el núcleo fuera del tamaño de un arándano, el átomo tendría el tamaño de un estadio de fútbol (Figura 2.11).

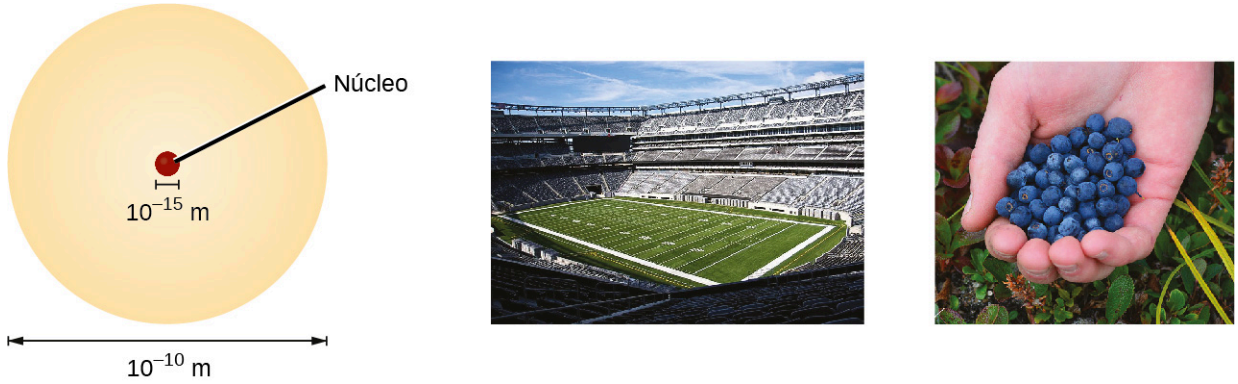


FIGURA 2.11 Si un átomo pudiera expandirse hasta alcanzar el tamaño de un estadio de fútbol, el núcleo tendría el tamaño de un solo arándano (créditos de la imagen central: modificación de la obra de "babyknight"/Wikimedia Commons; créditos de la imagen de la derecha: modificación de la obra de Paxson Woelber).

Los átomos, y los protones, neutrones y electrones que los componen, son extremadamente pequeños. Por ejemplo, un átomo de carbono pesa menos de 2×10^{-23} g, y un electrón tiene una carga inferior a 2×10^{-19} (culombio). Al describir las propiedades de objetos diminutos como los átomos, utilizamos unidades de medida adecuadamente pequeñas, como la **unidad de masa atómica (uma o su equivalente u)** y la **unidad de carga fundamental (e)**. La u se definió originalmente en función del hidrógeno, el elemento más ligero, y posteriormente en función del oxígeno. Desde 1961, se define con respecto al isótopo más abundante del carbono, cuyos átomos tienen asignadas masas de exactamente 12 u. (Este isótopo se conoce como "carbono-12", como se verá más adelante en este módulo). Por lo tanto, una u es exactamente $\frac{1}{12}$ de la masa de un átomo de carbono-12: 1 u = $1{,}6605 \times 10^{-24}$ g. (El **Dalton (Da)** y la **unidad de masa atómica unificada (u)** son unidades alternativas equivalentes a la uma). La unidad fundamental de carga (también llamada carga elemental) es igual a la magnitud de la carga de un electrón (e) donde e = $1{,}602 \times 10^{-19}$ C.

Un protón tiene una masa de 1,0073 u y una carga de 1+. Un neutrón es una partícula ligeramente más pesada con una masa de 1,0087 u y una carga de cero; como su nombre indica, es neutral. El electrón tiene una carga de 1, y es una partícula mucho más ligera con una masa de aproximadamente 0,00055 u (se necesitarían unos 1800 electrones para igualar la masa de un protón). Las propiedades de estas partículas fundamentales se resumen en la Tabla 2.2. (Un estudiante observador podría notar que la suma de las partículas subatómicas de un átomo no es

igual a la masa real del átomo: la masa total de seis protones, seis neutrones y seis electrones es de 12,0993 u, ligeramente mayor que 12,00 u. Esta masa "ausente" se conoce como defecto de masa, y lo aprenderá en el capítulo de química nuclear).

Propiedades de las partículas subatómicas

Nombre	Ubicación	Carga (C)	Unidad de carga	Masa (u)	Masa (g)
electrón	núcleo exterior	$-1{,}602 \times 10^{-19}$	1−	0,00055	$0{,}00091 \times 10^{-24}$
protón	núcleo	$1{,}602 \times 10^{-19}$	1+	1,00727	$1{,}67262 \times 10^{-24}$
neutrón	núcleo	0	0	1,00866	$1{,}67493 \times 10^{-24}$

TABLA 2.2

El número de protones en el núcleo de un átomo es su **número atómico (Z)**. Es el rasgo que define a un elemento: Su valor determina la identidad del átomo. Por ejemplo, cualquier átomo que contenga seis protones es el elemento carbono y tiene el número atómico 6, independientemente del número de neutrones o electrones que pueda tener. Un átomo neutro debe contener el mismo número de cargas positivas y negativas, por lo que el número de protones es igual al número de electrones. Por lo tanto, el número atómico también indica el número de electrones de un átomo. El número total de protones y neutrones de un átomo se denomina **número de masa (A)**. El número de neutrones es, por tanto, la diferencia entre el número de masa y el número atómico: A – Z = número de neutrones.

$$\begin{aligned} \text{número atómico (Z)} &= \text{número de protones} \\ \text{número de masa (A)} &= \text{número de protones} + \text{número de neutrones} \\ \text{A} - \text{Z} &= \text{número de neutrones} \end{aligned}$$

Los átomos son eléctricamente neutros si contienen el mismo número de protones con carga positiva y de electrones con carga negativa. Cuando los números de estas partículas subatómicas *no* son iguales, el átomo está cargado eléctricamente y se llama **ion**. La carga de un átomo se define de la siguiente forma:

Carga atómica = número de protones − número de electrones

Como se verá con más detalle más adelante en este capítulo, los átomos (y las moléculas) suelen adquirir carga al ganar o perder electrones. Un átomo que gana uno o más electrones mostrará una carga negativa y se llama **anión**. Los átomos con carga positiva, llamados **cationes**, se forman cuando un átomo pierde uno o más electrones. Por ejemplo, un átomo de sodio neutro (Z = 11) tiene 11 electrones. Si este átomo pierde un electrón, se convertirá en un catión con carga 1+ (11 - 10 = 1+). Un átomo de oxígeno neutro (Z = 8) tiene ocho electrones, y si gana dos electrones se convertirá en un anión con carga 2 (8 - 10 = 2-).

EJEMPLO 2.3

Composición de un átomo

El yodo es un oligoelemento esencial en nuestra dieta; es necesario para producir la hormona tiroidea. Una cantidad insuficiente de yodo en la dieta puede provocar el desarrollo de un bocio, un agrandamiento de la glándula tiroides (Figura 2.12).

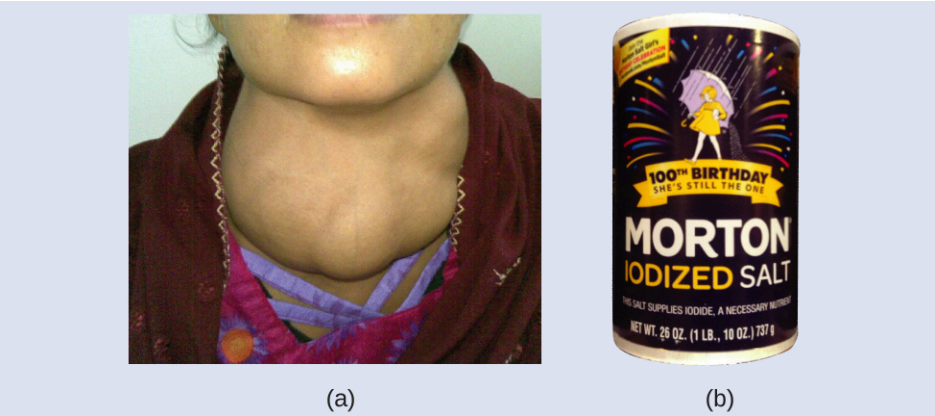


FIGURA 2.12 (a) Una cantidad insuficiente de yodo en la dieta puede causar un agrandamiento de la glándula tiroides llamado bocio. (b) La adición de pequeñas cantidades de yodo a la sal, que previene la formación de bocios, ha ayudado a eliminar esta preocupación en los EE. UU., donde el consumo de sal es elevado (créditos a: modificación de la obra de "Almazi"/Wikimedia Commons; créditos b: modificación de la obra de Mike Mozart).

La adición de pequeñas cantidades de yodo a la sal de mesa (sal yodada) ha eliminado esencialmente este problema de salud en los Estados Unidos, pero casi el 40 % de la población mundial sigue corriendo el riesgo de sufrir una carencia de yodo. Los átomos de yodo se añaden como aniones, y cada uno tiene una carga de 1- y un número de masa de 127. Determine el número de protones, neutrones y electrones en uno de estos aniones de yodo.

Solución

El número atómico del yodo (53) nos dice que un átomo neutro de yodo contiene 53 protones en su núcleo y 53 electrones fuera de él. Como la suma de los números de protones y neutrones es igual al número de masa, 127, el número de neutrones es 74 (127 - 53 = 74). Como el yodo se añade como anión 1-, el número de electrones es 54 [53 - (1-) = 54].

Compruebe lo aprendido

Un ion de platino tiene un número de masa de 195 y contiene 74 electrones. ¿Cuántos protones y neutrones contiene y cuál es su carga?

Respuesta:

78 protones; 117 neutrones; la carga es 4+

Símbolos químicos

Un **símbolo químico** es una abreviatura que utilizamos para indicar un elemento o un átomo de un elemento. Por ejemplo, el símbolo del mercurio es Hg (Figura 2.13). Utilizamos el mismo símbolo para indicar un átomo de mercurio (en un dominio microscópico) o para marcar un contenedor de muchos átomos del elemento mercurio (en un dominio macroscópico).



FIGURA 2.13 El símbolo Hg representa el elemento mercurio independientemente de la cantidad; puede representar un átomo de mercurio o una gran cantidad de mercurio.

Los símbolos de varios elementos comunes y de sus átomos se muestran en la Tabla 2.3. Algunos símbolos se derivan del nombre común del elemento; otros son abreviaturas del nombre en otro idioma. La mayoría de los símbolos tienen una o dos letras, pero se han utilizado símbolos de tres letras para describir algunos elementos que tienen números atómicos superiores a 112. Para evitar confusiones con otras notaciones, solo se escribe en mayúsculas la primera letra de un símbolo. Por ejemplo, Co es el símbolo del elemento cobalto, pero CO es la notación del compuesto monóxido de carbono, que contiene átomos de los elementos carbono (C) y oxígeno (O). Todos los elementos conocidos y sus símbolos se encuentran en la tabla periódica en la Figura 2.26 (que también se encuentra en el Apéndice A).

Algunos elementos comunes y sus símbolos

Elemento	Símbolo	Elemento	Símbolo
aluminio	Al	hierro	Fe (de *ferrum*)
bromo	Br	plomo	Pb (de *plumbum*)
calcio	Ca	magnesio	Mg
carbono	C	mercurio	Hg (de *hydrargyrum*)
cloro	Cl	nitrógeno	N
cromo	Cr	oxígeno	O
cobalto	Co	potasio	K (de *kalium*)
cobre	Cu (de *cuprum*)	silicio	Si
flúor	F	plata	Ag (de *argentum*)
oro	Au (de *aurum*)	sodio	Na (de *natrium*)
helio	He	azufre	S

TABLA 2.3

Elemento	Símbolo	Elemento	Símbolo
hidrógeno	H	estaño	Sn (de *stannum*)
yodo	I	zinc	Zn

TABLA 2.3

Tradicionalmente, el descubridor (o los descubridores) de un nuevo elemento le da el nombre. Sin embargo, hasta que el nombre sea reconocido por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), el nombre recomendado del nuevo elemento se basa en las palabras latinas de su número atómico. Por ejemplo, el elemento 106 se llamó unnilhexium (Unh), el elemento 107 se llamó unnilseptium (Uns) y el elemento 108 se llamó unniloctium (Uno) durante varios años. Estos elementos reciben ahora el nombre de los científicos (u ocasionalmente de los lugares), por ejemplo, el elemento 106 se conoce ahora como *seaborgio* (Sg) en honor a Glenn Seaborg, un premio Nobel que participó en el descubrimiento de varios elementos pesados. El elemento 109 recibió su nombre en honor a Lise Meitner, que descubrió la fisión nuclear, un fenómeno que tendría repercusiones en todo el mundo. Meitner también contribuyó al descubrimiento de algunos isótopos importantes, que se comentan a continuación.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Visite este sitio (http://openstax.org/l/16IUPAC) para saber más sobre la IUPAC, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, y revise su tabla periódica.

Isótopos

El símbolo de un isótopo específico de cualquier elemento se escribe colocando el número de masa como superíndice a la izquierda del símbolo del elemento (Figura 2.14). El número atómico se escribe a veces como un subíndice que precede al símbolo, pero como este número define la identidad del elemento, al igual que su símbolo, a menudo se omite. Por ejemplo, el magnesio existe como una mezcla de tres isótopos, cada uno con un número atómico de 12 y con números de masa de 24, 25 y 26, respectivamente. Estos isótopos pueden identificarse como ^{24}Mg, ^{25}Mg, y ^{26}Mg. Estos símbolos de isótopos se leen como "elemento, número de masa" y se pueden simbolizar de acuerdo con esta lectura. Por ejemplo, ^{24}Mg se lee como "magnesio 24", y puede escribirse como "magnesio-24" o "Mg-24" ^{25}Mg se lee como "magnesio 25", y puede escribirse como "magnesio-25" o "Mg-25" Todos los átomos de magnesio tienen 12 protones en su núcleo. Solo se diferencian porque un átomo de ^{24}Mg tiene 12 neutrones en su núcleo, un átomo de ^{25}Mg tiene 13 neutrones y un ^{26}Mg tiene 14 neutrones.

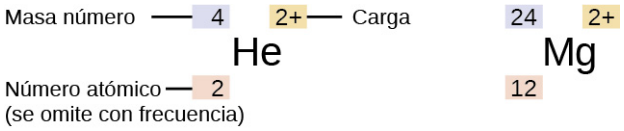


FIGURA 2.14 El símbolo de un átomo indica el elemento mediante su símbolo habitual de dos letras, el número de masa como superíndice izquierdo, el número atómico como subíndice izquierdo (a veces omitido) y la carga como superíndice derecho.

La información sobre los isótopos naturales de los elementos con números atómicos del 1 al 10 se encuentra en la Tabla 2.4. Observe que, además de los nombres y símbolos estándar, los isótopos del hidrógeno suelen denominarse con nombres comunes y los símbolos que los acompañan. El hidrógeno-2, simbolizado como ^{2}H, también se llama deuterio y a veces se simboliza como D. El hidrógeno-3, simbolizado como ^{3}H, también se llama tritio y a veces se simboliza como T.

Composiciones nucleares de los átomos de los elementos muy ligeros

Elemento	Símbolo	Número atómico	Número de protones	Número de neutrones	Masa (u)	% de abundancia natural
hidrógeno	$^{1}_{1}\mathrm{H}$ (protio)	1	1	0	1,0078	99,989
	$^{2}_{1}\mathrm{H}$ (deuterio)	1	1	1	2,0141	0,0115
	$^{3}_{1}\mathrm{H}$ (tritio)	1	1	2	3,01605	— (trazas)
helio	$^{3}_{2}\mathrm{He}$	2	2	1	3,01603	0,00013
	$^{4}_{2}\mathrm{He}$	2	2	2	4,0026	100
litio	$^{6}_{3}\mathrm{Li}$	3	3	3	6,0151	7,59
	$^{7}_{3}\mathrm{Li}$	3	3	4	7,0160	92,41
berilio	$^{9}_{4}\mathrm{Be}$	4	4	5	9,0122	100
boro	$^{10}_{5}\mathrm{B}$	5	5	5	10,0129	19,9
	$^{11}_{5}\mathrm{B}$	5	5	6	11,0093	80,1
carbono	$^{12}_{6}\mathrm{C}$	6	6	6	12,0000	98,89
	$^{13}_{6}\mathrm{C}$	6	6	7	13,0034	1,11
	$^{14}_{6}\mathrm{C}$	6	6	8	14,0032	— (trazas)
nitrógeno	$^{14}_{7}\mathrm{N}$	7	7	7	14,0031	99,63
	$^{15}_{7}\mathrm{N}$	7	7	8	15,0001	0,37
oxígeno	$^{16}_{8}\mathrm{O}$	8	8	8	15,9949	99,757
	$^{17}_{8}\mathrm{O}$	8	8	9	16,9991	0,038
	$^{18}_{8}\mathrm{O}$	8	8	10	17,9992	0,205
flúor	$^{19}_{9}\mathrm{F}$	9	9	10	18,9984	100
neón	$^{20}_{10}\mathrm{Ne}$	10	10	10	19,9924	90,48

TABLA 2.4

Elemento	Símbolo	Número atómico	Número de protones	Número de neutrones	Masa (u)	% de abundancia natural
	$^{21}_{10}\text{Ne}$	10	10	11	20,9938	0,27
	$^{22}_{10}\text{Ne}$	10	10	12	21,9914	9,25

TABLA 2.4

ENLACE AL APRENDIZAJE

Utilice este simulador de construcción de átomos (http://openstax.org/l/16PhetAtomBld) para construir átomos de los 10 primeros elementos, verifique qué isótopos existen, compruebe la estabilidad nuclear y adquiera experiencia con los símbolos de los isótopos.

Masa atómica

Dado que cada protón y cada neutrón contribuyen aproximadamente con una u a la masa de un átomo, y cada electrón contribuye con mucho menos, la **masa atómica** de un solo átomo es aproximadamente igual a su número de masa (un número entero). Sin embargo, las masas medias de los átomos de la mayoría de los elementos no son números enteros porque la mayoría de los elementos existen de forma natural como mezclas de dos o más isótopos.

La masa de un elemento que aparece en una tabla periódica o en una tabla de masas atómicas es una masa promedio ponderada de todos los isótopos presentes en una muestra natural de ese elemento. Es igual a la suma de la masa de cada isótopo individual multiplicada por su abundancia fraccionada.

$$\text{masa media} = \sum_i (\text{abundancia fraccionada} \times \text{masa isotópica})_i$$

Por ejemplo, el elemento boro está compuesto por dos isótopos: Alrededor del 19,9 % de todos los átomos de boro son ^{10}B con una masa de 10,0129 u, y el 80,1 % restante son ^{11}B con una masa de 11,0093 u. Se calcula que la masa atómica promedio del boro es:

$$\begin{aligned}\text{masa promedio del boro} &= (0{,}199 \times 10{,}0129\ \text{u}) + (0{,}801 \times 11{,}0093\ \text{u}) \\ &= 1{,}99\ \text{u} + 8{,}82\ \text{u} \\ &= 10{,}81\ \text{u}\end{aligned}$$

Es importante entender que ningún átomo de boro pesa exactamente 10,8 u; 10,8 u es la masa media de todos los átomos de boro, y los átomos de boro individuales pesan aproximadamente 10 u o también 11 u.

EJEMPLO 2.4

Cálculo de la masa atómica promedio

Un meteorito encontrado en el centro de Indiana contiene trazas del gas noble neón recogido por el viento solar durante el viaje del meteorito a través del sistema solar. El análisis de una muestra del gas mostró que estaba compuesto por un 91,84 % de ^{20}Ne (masa 19,9924 u), un 0,47 % de ^{21}Ne (masa 20,9940 u) y un 7,69 % de ^{22}Ne (masa 21,9914 u). ¿Cuál es la masa media del neón en el viento solar?

Solución

$$\begin{aligned}\text{masa media} &= (0{,}9184 \times 19{,}9924\ \text{u}) + (0{,}0047 \times 20{,}9940\ \text{u}) + (0{,}0769 \times 21{,}9914\ \text{u}) \\ &= (18{,}36 + 0{,}099 + 1{,}69)\ \text{u} \\ &= 20{,}15\ \text{u}\end{aligned}$$

La masa media de un átomo de neón en el viento solar es de 20,15 u. (La masa media de un átomo de neón

terrestre es de 20,1796 u. Este resultado demuestra que podemos encontrar ligeras diferencias en la abundancia natural de los isótopos, dependiendo de su origen).

Compruebe lo aprendido

Una muestra de magnesio contiene un 78,70 % de átomos de ^{24}Mg (masa 23,98 u), un 10,13 % de átomos de ^{25}Mg (masa 24,99 u) y un 11,17 % de átomos de ^{26}Mg (masa 25,98 u). Calcule la masa media de un átomo de Mg.

Respuesta:

24,31 u

También podemos hacer variaciones de este tipo de cálculo, como se muestra en el siguiente ejemplo.

EJEMPLO 2.5

Cálculo del porcentaje de abundancia

El cloro natural se compone de ^{35}Cl (masa 34,96885 u) y ^{37}Cl (masa 36,96590 u), con una masa media de 35,453 u. ¿Cuál es la composición porcentual del Cl en términos de estos dos isótopos?

Solución

La masa media de cloro es la fracción que es ^{35}Cl por la masa de ^{35}Cl más la fracción que es ^{37}Cl por la masa de ^{37}Cl.

$$\text{masa media} = (\text{fracción de } ^{35}\text{Cl} \times \text{masa de } ^{35}\text{Cl}) + (\text{fracción de } ^{37}\text{Cl} \times \text{masa de } ^{37}\text{Cl})$$

Si dejamos que x represente la fracción que es ^{35}Cl, entonces la fracción que es ^{37}Cl está representada por 1,00 - x.

(La fracción que es ^{35}Cl + la fracción que es ^{37}Cl deben sumar 1, por lo que la fracción de ^{37}Cl debe ser igual a 1,00 - la fracción de ^{35}Cl.)

Al sustituir esto en la ecuación de la masa media, tenemos:

$$\begin{aligned} 35{,}453\ \text{u} &= (x \times 34{,}96885\ \text{u}) + [(1{,}00 - x) \times 36{,}96590\ \text{u}] \\ 35{,}453 &= 34{,}96885x + 36{,}96590 - 36{,}96590x \\ 1{,}99705x &= 1{,}513 \\ x &= \frac{1{,}513}{1{,}99705} = 0{,}7576 \end{aligned}$$

Por lo tanto, al resolver se obtiene: x = 0,7576, lo que significa que 1,00 - 0,7576 = 0,2424. Por lo tanto, el cloro está compuesto por un 75,76 % de ^{35}Cl y un 24,24 % de ^{37}Cl.

Compruebe lo aprendido

El cobre natural se compone de ^{63}Cu (masa 62,9296 u) y ^{65}Cu (masa 64,9278 u), con una masa media de 63,546 u. ¿Cuál es la composición porcentual del Cu en términos de estos dos isótopos?

Respuesta:

69,15 % de Cu-63 y 30,85 % de Cu-65

ENLACE AL APRENDIZAJE

Visite este sitio (http://openstax.org/l/16PhetAtomMass) para hacer mezclas de los principales isótopos de los primeros 18 elementos, ganar experiencia con la masa atómica promedio y comprobar las proporciones de los isótopos naturales utilizando la simulación de Isótopos y masa atómica.

Como podrá descubrir, los isótopos son importantes en la naturaleza y, sobre todo, en la comprensión humana de la ciencia y la medicina. Consideremos un solo isótopo natural y estable: el oxígeno-18, que aparece en la tabla anterior, es uno de los isótopos ambientales. Es importante en paleoclimatología, por ejemplo, porque los científicos pueden utilizar la relación entre el oxígeno-18 y el oxígeno-16 en un núcleo de hielo para determinar la

temperatura de las precipitaciones a lo largo del tiempo. El oxígeno-18 también fue fundamental para descubrir las vías metabólicas y los mecanismos de las enzimas. Mildred Cohn fue pionera en el uso de estos isótopos para que actuaran como trazadores, de modo que los investigadores pudieran seguir su trayectoria a través de las reacciones y comprender mejor lo que ocurre. Uno de sus primeros descubrimientos permitió conocer la fosforilación de la glucosa que tiene lugar en las mitocondrias. Además, los métodos de utilización de los isótopos para esta investigación contribuyeron a campos de estudio enteros.

La presencia y la abundancia natural de los isótopos pueden determinarse experimentalmente mediante un instrumento llamado espectrómetro de masas. La espectrometría de masas (EM) se utiliza ampliamente en química, medicina forense, ciencias medioambientales y muchos otros campos para analizar y ayudar a identificar las sustancias de una muestra de material. En un espectrómetro de masas típico (Figura 2.15), la muestra se vaporiza y se expone a un haz de electrones de alta energía que hace que los átomos (o moléculas) de la muestra se carguen eléctricamente, normalmente perdiendo uno o más electrones. A continuación, estos cationes atraviesan un campo eléctrico o magnético (variable) que desvía la trayectoria de cada catión en una medida que depende tanto de su masa como de su carga (de forma similar a como se desvía la trayectoria de una gran bola de acero que rueda junto a un imán en menor medida que la de una pequeña bola de acero). Los iones se detectan y se realiza un gráfico del número relativo de iones generados frente a sus relaciones masa/carga (un *espectro de masas*). La altura de cada característica vertical o pico en un espectro de masas es proporcional a la fracción de cationes con la relación masa/carga especificada. Desde su uso inicial durante el desarrollo de la teoría atómica moderna, la EM ha evolucionado hasta convertirse en una potente herramienta de análisis químico en una amplia gama de aplicaciones.

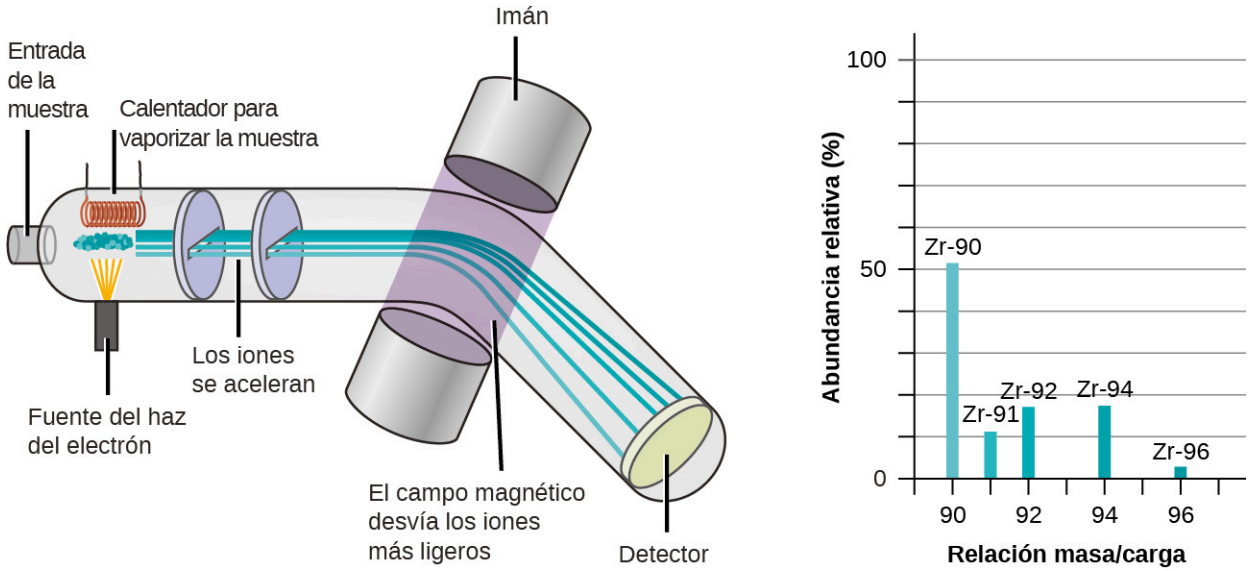


FIGURA 2.15 El análisis del circonio en un espectrómetro de masas produce un espectro de masas con picos que muestran los diferentes isótopos del Zr.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Vea una animación (http://openstax.org/l/16MassSpec) que explica la espectrometría de masas. Vea este video (http://openstax.org/l/16RSChemistry) de la Royal Society for Chemistry (Real Sociedad de Química) para obtener una breve descripción de los rudimentos de la espectrometría de masas.

2.4 Fórmulas químicas

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Simbolizar la composición de las moléculas mediante fórmulas moleculares y fórmulas empíricas.
- Representar la disposición de los enlaces de los átomos en las moléculas mediante fórmulas estructurales.

Una **fórmula molecular** es una representación de una molécula que utiliza símbolos químicos para indicar los tipos

de átomos seguidos de subíndices para mostrar el número de átomos de cada tipo en la molécula. (Solo se utiliza un subíndice cuando hay más de un átomo de un tipo determinado). Las fórmulas moleculares también se utilizan como abreviaturas de los nombres de los compuestos.

La **fórmula estructural** de un compuesto proporciona la misma información que su fórmula molecular (los tipos y números de átomos de la molécula), pero también muestra cómo están conectados los átomos en la molécula. La fórmula estructural del metano contiene símbolos para un átomo de C y cuatro átomos de H, indicando el número de átomos de la molécula (Figura 2.16). Las líneas representan los enlaces que mantienen unidos los átomos. (Un enlace químico es una atracción entre átomos o iones que los mantiene unidos en una molécula o un cristal). Más adelante hablaremos de los enlaces químicos y veremos cómo predecir la disposición de los átomos en una molécula. Por ahora, basta con saber que las líneas son una indicación de cómo están conectados los átomos en una molécula. Un modelo de barras y esferas muestra la disposición geométrica de los átomos con tamaños atómicos no a escala, y un modelo de espacio lleno muestra los tamaños relativos de los átomos.

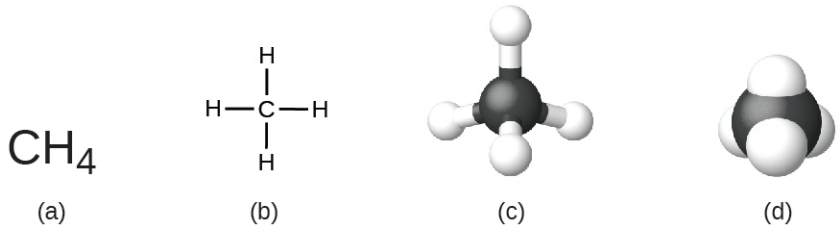


FIGURA 2.16 Una molécula de metano puede representarse como (a) una fórmula molecular, (b) una fórmula estructural, (c) un modelo de barras y esferas, y (d) un modelo de espacio lleno. Los átomos de carbono e hidrógeno están representados por esferas negras y blancas, respectivamente.

Aunque muchos elementos están formados por átomos individuales, algunos existen como moléculas formadas por dos o más átomos del elemento unidos químicamente. Por ejemplo, la mayoría de las muestras de los elementos hidrógeno, oxígeno y nitrógeno están compuestas por moléculas que contienen dos átomos cada una (llamadas moléculas diatómicas) y, por tanto, tienen las fórmulas moleculares H_2, O_2, y N_2, respectivamente. Otros elementos que suelen encontrarse como moléculas diatómicas son el flúor (F_2), cloro (Cl_2), bromo (Br_2), y el yodo (I_2). La forma más común del elemento azufre está compuesta por moléculas que constan de ocho átomos de azufre; su fórmula molecular es S_8 (Figura 2.17).

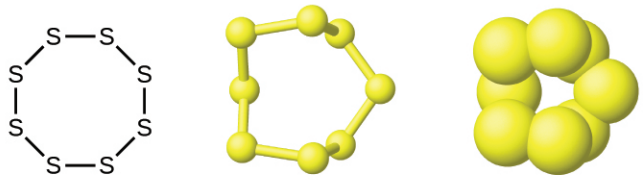


FIGURA 2.17 Una molécula de azufre está compuesta por ocho átomos de azufre y, por tanto, se escribe S_8. Puede representarse como (a) una fórmula estructural, (b) un modelo de barras y esferas, y (c) un modelo de espacio lleno. Los átomos de azufre están representados por esferas amarillas.

Es importante tener en cuenta que un subíndice a continuación de un símbolo y un número delante de un símbolo no representan lo mismo; por ejemplo, H_2 y 2H representan especies claramente diferentes. H_2 es una fórmula molecular; representa una molécula diatómica de hidrógeno, formada por dos átomos del elemento que están químicamente enlazados. La expresión 2H, en cambio, indica dos átomos de hidrógeno separados que no están combinados como una unidad. La expresión $2H_2$ representa dos moléculas de hidrógeno diatómico (Figura 2.18).

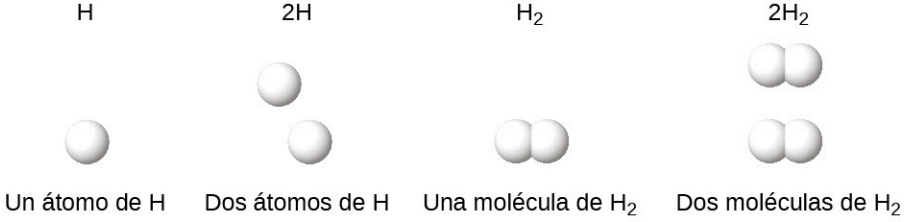


FIGURA 2.18 Los símbolos H, 2H, H_2, y $2H_2$ representan entidades muy diferentes.

Los compuestos se forman cuando dos o más elementos se combinan químicamente, dando lugar a la formación de enlaces. Por ejemplo, el hidrógeno y el oxígeno pueden reaccionar para formar agua, y el sodio y el cloro pueden reaccionar para formar sal de mesa. A veces describimos la composición de estos compuestos con una **fórmula empírica**, que indica los tipos de átomos presentes y *la relación numérica más sencilla del número de átomos (o iones) del compuesto*. Por ejemplo, el dióxido de titanio (utilizado como pigmento en la pintura blanca y en los protectores solares de tipo blanco y espeso) tiene una fórmula empírica de TiO_2. Esto identifica los elementos titanio (Ti) y oxígeno (O) como constituyentes del dióxido de titanio, e indica la presencia del doble de átomos del elemento oxígeno que de átomos del elemento titanio (Figura 2.19).

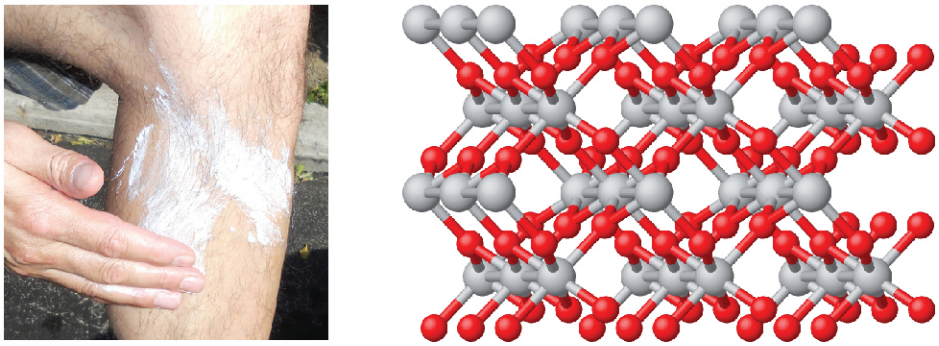


FIGURA 2.19 (a) El compuesto blanco dióxido de titanio proporciona una protección eficaz contra el sol. (b) Un cristal de dióxido de titanio, TiO_2, contiene titanio y oxígeno en una relación de 1 a 2. Los átomos de titanio son grises y los de oxígeno son rojos (créditos a: modificación del trabajo de "osseous"/Flickr).

Como se ha comentado anteriormente, podemos describir un compuesto con una fórmula molecular, en la que los subíndices indican el *número real de átomos* de cada elemento en una molécula del compuesto. En muchos casos, la fórmula molecular de una sustancia se deriva de la determinación experimental tanto de su fórmula empírica como de su masa molecular (la suma de las masas atómicas de todos los átomos que componen la molécula). Por ejemplo, se puede determinar experimentalmente que el benceno contiene dos elementos, carbono (C) e hidrógeno (H), y que por cada átomo de carbono en el benceno hay un átomo de hidrógeno. Así, la fórmula empírica es CH. Una determinación experimental de la masa molecular revela que una molécula de benceno contiene seis átomos de carbono y seis de hidrógeno, por lo que la fórmula molecular del benceno es C_6H_6 (Figura 2.20).

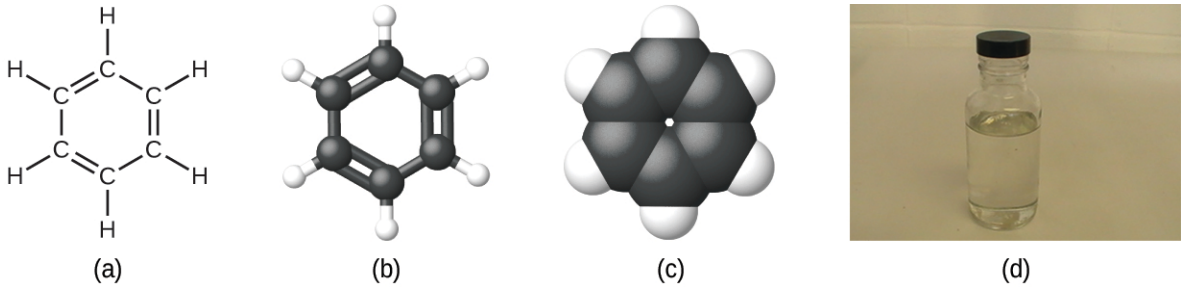
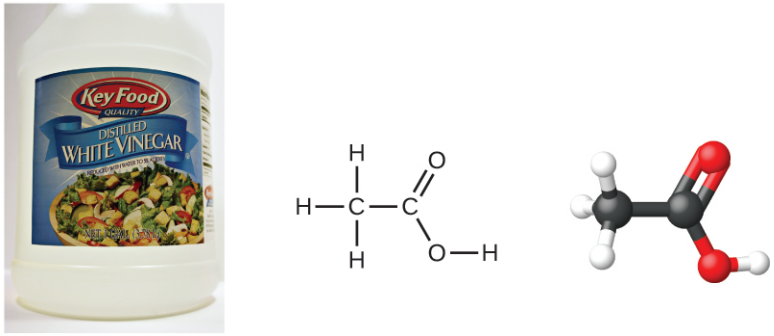


FIGURA 2.20 El benceno, C_6H_6, se produce durante el refinado del petróleo y tiene muchos usos industriales. Una molécula de benceno puede representarse como (a) una fórmula estructural, (b) un modelo de barras y esferas, y (c) un modelo de espacio lleno. (d) El benceno es un líquido transparente (créditos d: modificación del trabajo de Sahar Atwa).

Si conocemos la fórmula de un compuesto, podemos determinar fácilmente la fórmula empírica. (Este es un ejercicio un tanto académico; en la práctica se suele seguir la cronología inversa). Por ejemplo, la fórmula molecular del ácido acético, el componente que da al vinagre su sabor fuerte, es $C_2H_4O_2$. Esta fórmula indica que una molécula de ácido acético (Figura 2.21) contiene dos átomos de carbono, cuatro de hidrógeno y dos de oxígeno. La relación de átomos es de 2:4:2. Al dividir entre el mínimo común denominador (2) se obtiene la relación más sencilla de números enteros de átomos, 1:2:1, por lo que la fórmula empírica es CH_2O. Tome en cuenta que una fórmula molecular es siempre un múltiplo entero de una fórmula empírica.



(a) (b) (c)

FIGURA 2.21 (a) El vinagre contiene ácido acético, $C_2H_4O_2$, cuya fórmula empírica es CH_2O. Puede representarse como (b) una fórmula estructural y (c) como un modelo de barras y esferas (créditos a: modificación del trabajo de "HomeSpot HQ"/Flickr).

EJEMPLO 2.6

Fórmulas empíricas y moleculares

Las moléculas de glucosa (azúcar en la sangre) contienen 6 átomos de carbono, 12 de hidrógeno y 6 de oxígeno. ¿Cuáles son las fórmulas molecular y empírica de la glucosa?

Solución

La fórmula molecular es $C_6H_{12}O_6$ porque una molécula contiene realmente 6 átomos de C, 12 de H y 6 de O. La relación numérica más sencilla entre los átomos de C, H y O en la glucosa es de 1:2:1, por lo que la fórmula empírica es CH_2.

Compruebe lo aprendido

Una molécula de metaldehído (un pesticida utilizado para caracoles y babosas) contiene 8 átomos de carbono, 16 átomos de hidrógeno y 4 átomos de oxígeno. ¿Cuáles son las fórmulas molecular y empírica del metaldehído?

Respuesta:

Fórmula molecular, $C_8H_{16}O_4$; fórmula empírica, C_2H_4O

ENLACE AL APRENDIZAJE

Puede explorar la construcción de moléculas (http://openstax.org/l/16molbuilding) mediante una simulación en línea.

Retrato de un químico

Lee Cronin

¿Qué es lo que hacen los químicos? Según Lee Cronin (Figura 2.22), los químicos fabrican moléculas muy complicadas "troceando" moléculas pequeñas y haciendo "ingeniería inversa" con ellas. Se pregunta si podríamos "hacer un juego de química universal realmente genial" mediante lo que él llama "app-ing" (aplicar) química. ¿Podríamos "aplicar" la química?

En una charla TED de 2012, Lee describe una posibilidad fascinante: combinar una colección de "tintas" químicas con una impresora 3D capaz de fabricar un aparato de reacción (diminutos tubos de ensayo, vasos de precipitados y similares) para conformar una "caja de herramientas universal de la química". Este conjunto de herramientas podría utilizarse para crear fármacos a medida para luchar contra una nueva superbacteria o para "imprimir" medicamentos configurados personalmente según la composición genética, el ambiente y la situación de salud de las personas. Dice Cronin: "Lo que Apple hizo por la música, me gustaría hacerlo por el descubrimiento y la distribución de medicamentos con receta".[2] Vea su charla completa (http://openstax.org/l/16LeeCronin) en el sitio web de TED.



FIGURA 2.22 El químico Lee Cronin ha sido nombrado uno de los 10 científicos más inspiradores del Reino Unido. Lee, el catedrático más joven de la Universidad de Glasgow, dirige un gran grupo de investigación, colabora con muchos científicos de todo el mundo, ha publicado más de 250 artículos en las mejores revistas científicas y ha dado más de 150 charlas como invitado. Sus investigaciones se centran en los sistemas químicos complejos y su potencial para transformar la tecnología, pero también se ramifican en la nanociencia, los combustibles solares, la biología sintética e incluso la vida y la evolución artificiales (créditos: imagen cortesía de Lee Cronin).

Es importante tener en cuenta que es posible que los mismos átomos estén dispuestos de diferentes maneras: Los compuestos con la misma fórmula molecular pueden tener diferentes enlaces entre átomos y, por tanto, diferentes estructuras. Por ejemplo, ¿podría haber otro compuesto con la misma fórmula que el ácido acético, $C_2H_4O_2$? Y si es así, ¿cuál sería la estructura de sus moléculas?

Si predice que podría existir otro compuesto con la fórmula $C_2H_4O_2$, entonces ha demostrado una buena perspicacia química y está en lo cierto. Dos átomos de C, cuatro átomos de H y dos átomos de O también pueden disponerse para formar un formiato de metilo, que se utiliza en la fabricación, como insecticida y para acabados de secado rápido. Las moléculas de formiato de metilo tienen uno de los átomos de oxígeno entre los dos átomos de carbono, lo que difiere de la disposición de las moléculas de ácido acético. El ácido acético y el formiato de metilo son ejemplos de **isómeros**, es decir, compuestos con la misma fórmula química, pero con estructuras moleculares diferentes (Figura 2.23). Observe que esta pequeña diferencia en la disposición de los átomos tiene un efecto importante en sus respectivas propiedades químicas. Desde luego, no querrá utilizar una solución de formiato de metilo como sustituto de una solución de ácido acético (vinagre) cuando prepare un aliño para la ensalada.

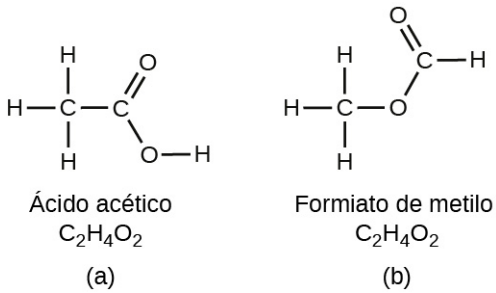


FIGURA 2.23 Las moléculas de (a) ácido acético y de formiato de metilo (b) son isómeros estructurales; tienen la misma fórmula ($C_2H_4O_2$), pero diferentes estructuras (y, por lo tanto, diferentes propiedades químicas).

Existen muchos tipos de isómeros (Figura 2.24). El ácido acético y el formiato de metilo son **isómeros estructurales**, compuestos en los que las moléculas difieren en la forma en que los átomos están conectados entre

2 Lee Cronin, "Print Your Own Medicine" (Imprima su propia medicina), charla presentada en TED Global 2012, Edimburgo, Escocia, en junio de 2012.

sí. También hay varios tipos de **isómeros espaciales**, en los que las orientaciones relativas de los átomos en el espacio pueden ser diferentes. Por ejemplo, el compuesto carvona (que se encuentra en las semillas de alcaravea, la menta verde y las cáscaras de mandarina) consta de dos isómeros que son imágenes especulares entre sí. La *S*-(+)-carvona huele a alcaravea, y la *R*-(-)-carvona huele a menta verde.

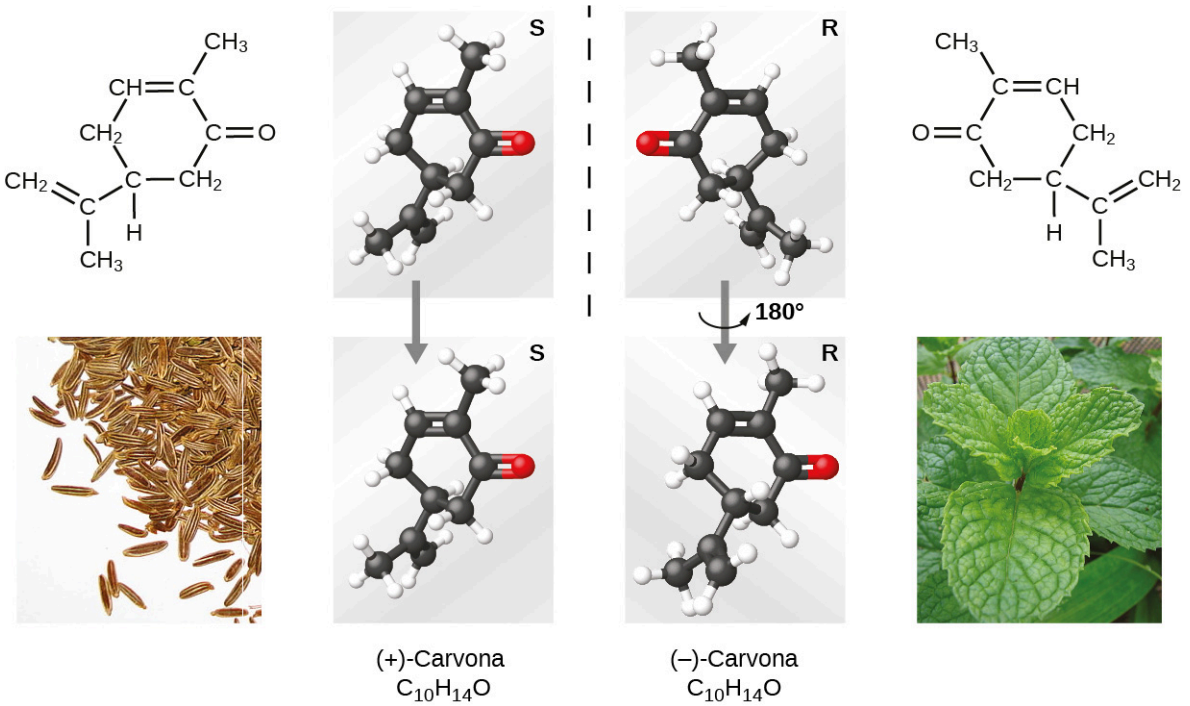


FIGURA 2.24 Las moléculas de carvona son isómeros espaciales; solo difieren en las orientaciones relativas de los átomos en el espacio (créditos inferior izquierdo: modificación de la obra de "Miansari66"/Wikimedia Commons; créditos inferior derecho: modificación de la obra de Forest & Kim Starr).

ENLACE AL APRENDIZAJE

Seleccione este enlace (http://openstax.org/l/16isomers) para ver una explicación de los isómeros, los isómeros espaciales y por qué tienen olores diferentes (seleccione el video titulado “Mirror Molecule: Carvona” (Molécula espejo: carvona).

2.5 La tabla periódica

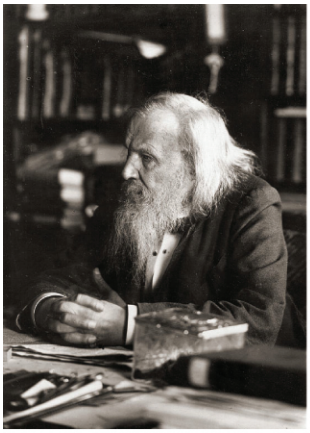
OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Enunciar la ley periódica y explicar la organización de los elementos en la tabla periódica.
- Predecir las propiedades generales de los elementos en función de su ubicación en la tabla periódica.
- Identificar los metales, los no metales y los metaloides por sus propiedades o su ubicación en la tabla periódica.

A medida que los primeros químicos trabajaban en la purificación de los minerales y descubrían más elementos, se dieron cuenta de que varios elementos podían agruparse por sus comportamientos químicos similares. Una de estas agrupaciones incluye el litio (Li), el sodio (Na) y el potasio (K): Todos estos elementos son brillantes, conducen bien el calor y la electricidad y tienen propiedades químicas similares. Una segunda agrupación incluye el calcio (Ca), el estroncio (Sr) y el bario (Ba), que también son brillantes, buenos conductores del calor y la electricidad, y tienen propiedades químicas en común. Sin embargo, las propiedades específicas de estas dos agrupaciones son notablemente diferentes entre sí. Por ejemplo: El Li, el Na y el K son mucho más reactivos que el Ca, el Sr y el Ba; el Li, el Na y el K forman compuestos con el oxígeno en una relación de dos de sus átomos por uno de oxígeno, mientras que el Ca, el Sr y el Ba forman compuestos con uno de sus átomos por uno de oxígeno. El flúor (F), el cloro (Cl), el bromo (Br) y el yodo (I) también presentan propiedades similares entre sí, pero estas propiedades son drásticamente diferentes a las de cualquiera de los elementos anteriores.

Dimitri Mendeleev en Rusia (1869) y Lothar Meyer en Alemania (1870) reconocieron de forma independiente que existía una relación periódica entre las propiedades de los elementos conocidos en aquella época. Ambos publicaron tablas con los elementos ordenados según el aumento de la masa atómica. Pero Mendeleev fue un paso más allá que Meyer: Utilizó su tabla para predecir la existencia de elementos que tendrían propiedades similares al aluminio y al silicio, pero que aún eran desconocidos. Los descubrimientos del galio (1875) y del germanio (1886) supusieron un gran apoyo para los trabajos de Mendeleev. Aunque Mendeleev y Meyer mantuvieron una larga disputa sobre la prioridad, las contribuciones de Mendeleev al desarrollo de la tabla periódica son ahora más reconocidas (Figura 2.25).



(a)

Reihen	Gruppo I. — R^1O	Gruppo II. — RO	Gruppo III. — R^2O^3	Gruppo IV. RH^4 RO^2	Gruppo V. RH^3 R^2O^5	Gruppo VI. RH^2 RO^3	Gruppo VII. RH R^2O^7	Gruppo VIII. — RO^4
1	H=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63.
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—=100	Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108.
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	—	—	—	— — — —
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	—	Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199.
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	
12	—	—	—	Th=231	—	U=240	—	— — — —

(b)

FIGURA 2.25 (a) A Dimitri Mendeleev se le atribuye la creación de (b) la primera tabla periódica de los elementos. (créditos a: modificación de la obra de Serge Lachinov; créditos b: modificación de la obra de "Den fjättrade ankan"/Wikimedia Commons).

En el siglo XX, se hizo evidente que la relación periódica implicaba números atómicos en lugar de masas atómicas. El enunciado moderno de esta relación, la **ley periódica**, es el siguiente: *las propiedades de los elementos son funciones periódicas de sus números atómicos*. Una **tabla periódica** moderna organiza los elementos en orden creciente de sus números atómicos y agrupa los átomos con propiedades similares en la misma columna vertical (Figura 2.26). Cada casilla representa un elemento y contiene su número atómico, símbolo, masa atómica promedio y (a veces) su nombre. Los elementos están dispuestos en siete filas horizontales, llamadas **periodos** o **series**, y 18 columnas verticales, llamadas **grupos**. Los grupos están marcados en la parte superior de cada columna. En los Estados Unidos, las marcaciones eran tradicionalmente números con letras mayúsculas. Sin embargo, la IUPAC recomienda que se utilicen los números del 1 al 18, y estas marcaciones son más comunes. Para que la tabla quepa en una sola página, se suelen escribir partes de dos de las filas, un total de 14 columnas, debajo del cuerpo principal de la tabla.

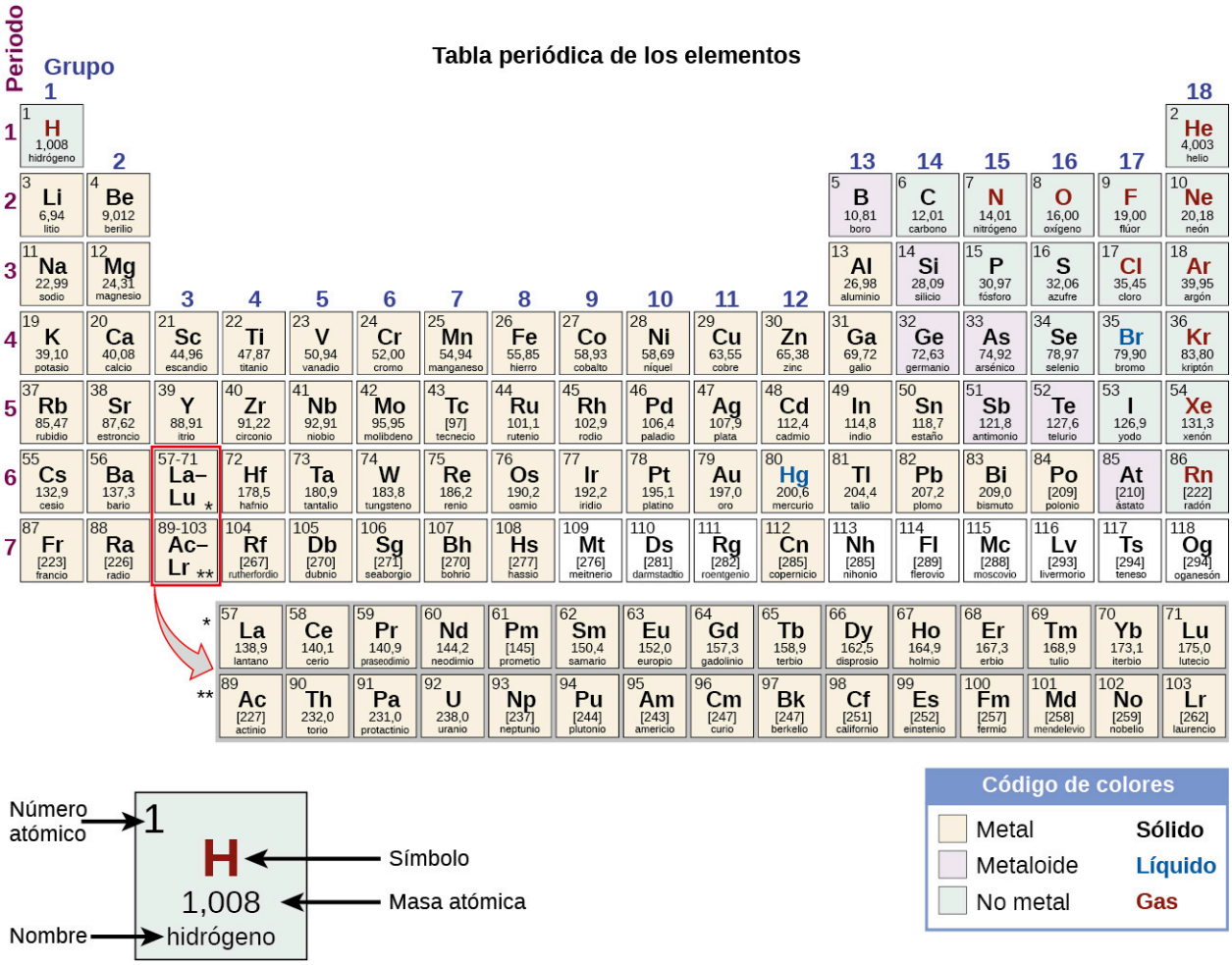


FIGURA 2.26 Los elementos de la tabla periódica están organizados según sus propiedades.

Incluso después de que la naturaleza periódica de los elementos y la propia tabla fueran ampliamente aceptadas, seguían existiendo lagunas. Mendeleev predijo, y otros, como Henry Moseley, lo confirmaron más tarde, que debía haber elementos por debajo del manganeso en el grupo 7. Los químicos alemanes Ida Tacke y Walter Noddack se propusieron encontrar los elementos, una búsqueda que continúan científicos de todo el mundo. Su método era único, ya que no solo tenían en cuenta las propiedades del manganeso, sino también los elementos horizontalmente adyacentes a los elementos 43 y 75 que faltaban en la tabla. Por lo tanto, al investigar las menas que contenían minerales de rutenio (Ru), wolframio (W), osmio (Os), etc., pudieron identificar elementos naturales que ayudaron a completar la tabla. El renio, uno de sus descubrimientos, fue uno de los últimos elementos naturales que se descubrieron y es el último elemento estable que se descubrió (el francio, el último elemento natural descubierto, fue identificado por Marguerite Perey en 1939).

Muchos elementos difieren drásticamente en sus propiedades químicas y físicas, pero algunos elementos son similares en sus comportamientos. Por ejemplo, muchos elementos tienen un aspecto brillante, son maleables (se pueden deformar sin romperse) y dúctiles (se pueden estirar en forma de alambres), y conducen bien el calor y la electricidad. Otros elementos no son brillantes, maleables o dúctiles, y son malos conductores del calor y la electricidad. Podemos clasificar los elementos en grandes clases con propiedades comunes: **metales** (elementos que son brillantes, maleables, buenos conductores del calor y la electricidad, sombreados en amarillo); **no metales** (elementos que parecen opacos, malos conductores del calor y la electricidad, sombreados en verde); y **metaloides** (elementos que conducen el calor y la electricidad moderadamente bien, y poseen algunas propiedades de los metales y otras de los no metales, sombreados en púrpura).

Los elementos también se pueden clasificar en los **elementos del grupo principal** (o **elementos representativos**) en las columnas marcadas como 1, 2 y 13 a 18; los **metales de transición** en las columnas marcadas como 3 a 12[3] y los **metales de transición interna** en las dos filas de la parte inferior de la tabla (los elementos de la fila superior se denominan **lantánidos** y los de la fila inferior **actínidos**; Figura 2.27). Los elementos pueden subdividirse en función de propiedades más específicas, como la composición de los compuestos que forman. Por ejemplo, los elementos del grupo 1 (la primera columna) forman compuestos que constan de un átomo del elemento y un átomo de hidrógeno. Estos elementos (excepto el hidrógeno) se conocen como **metales alcalinos**, y todos ellos tienen propiedades químicas similares. Los elementos del grupo 2 (la segunda columna) forman compuestos formados por un átomo del elemento y dos átomos de hidrógeno: Son los llamados **metales alcalinotérreos**, con propiedades similares entre los miembros de ese grupo. Otros grupos con nombres específicos son los **pnictógenos** (grupo 15), **los calcógenos** (grupo 16), **los halógenos** (grupo 17) y los **gases nobles** (grupo 18, también conocidos como **gases inertes**). También se puede hacer referencia a los grupos por el primer elemento del grupo: Por ejemplo, los calcógenos pueden denominarse grupo de oxígeno o familia de oxígeno. El hidrógeno es un elemento único, no metálico, con propiedades similares a los elementos del grupo 1 y del grupo 17. Por ello, el hidrógeno puede aparecer en la parte superior de ambos grupos, o por sí mismo.

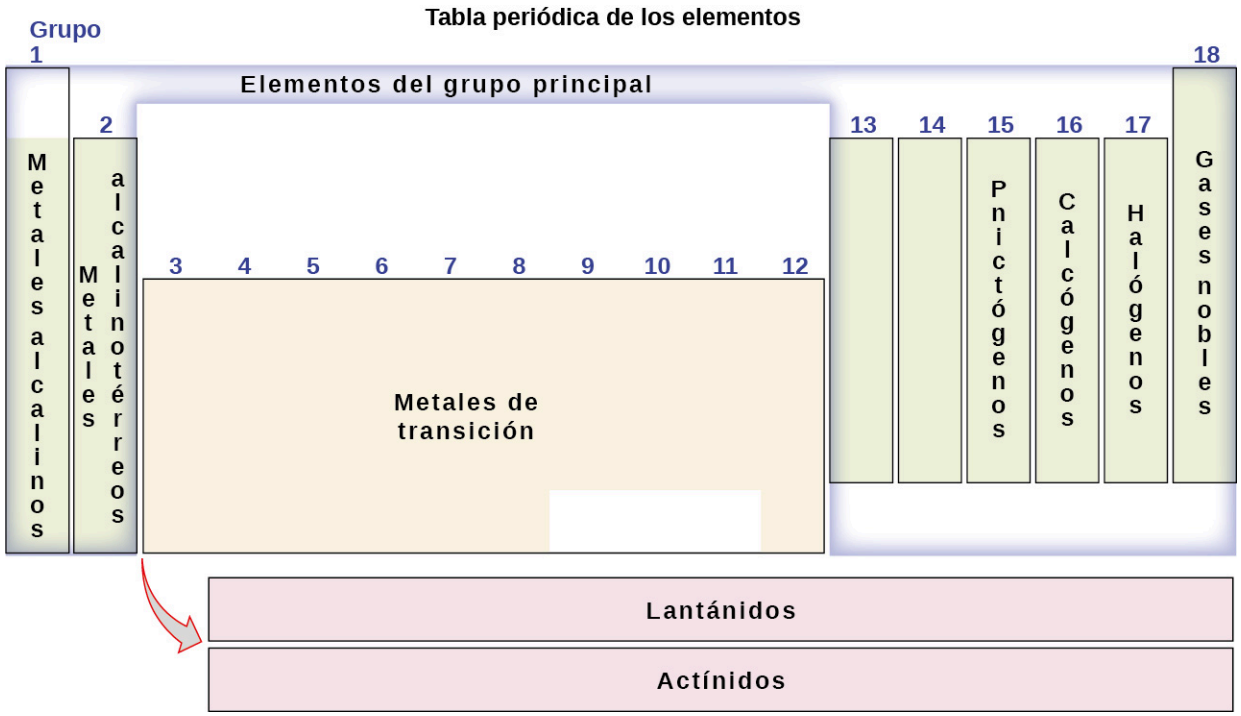


FIGURA 2.27 La tabla periódica organiza los elementos con propiedades similares en grupos.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Haga clic en este enlace (https://openstax.org/l/16Periodic) para ver una tabla periódica interactiva, que puede utilizar para explorar las propiedades de los elementos (incluye pódcast y videos de cada elemento). También puede explorar este otro (https://openstax.org/l/16Periodic2) que muestra fotos de todos los elementos.

EJEMPLO 2.7

Nombrar grupos de elementos

Los átomos de cada uno de los siguientes elementos son esenciales para la vida. Indique el nombre del grupo de los siguientes elementos:

(a) cloro

3 Según la definición de la IUPAC, los elementos del grupo 12 no son metales de transición, aunque a menudo se les llama así. En el capítulo dedicado a los metales de transición y la química de coordinación se ofrecen más detalles sobre los elementos de este grupo.

(b) el calcio

(c) sodio

(d) azufre

Solución

Los nombres de las familias son los siguientes:

(a) halógeno

(b) metal alcalinotérreo

(c) metal alcalino

(d) calcógeno

Compruebe lo aprendido

Indique el nombre del grupo para cada uno de los siguientes elementos:

(a) criptón

(b) selenio

(c) bario

(d) litio

Respuesta:

(a) gas noble; (b) calcógeno; (c) metal alcalinotérreo; (d) metal alcalino

Como podrá comprobar en sus estudios posteriores de química, los elementos que forman parte de un grupo suelen comportarse de forma similar. Esto se debe, en parte, al número de electrones de su capa exterior y a su similar disposición a enlazarse. Estas propiedades compartidas pueden tener implicaciones de gran alcance en la naturaleza, la ciencia y la medicina. Por ejemplo, cuando Gertrude Elion y George Hitchens investigaban formas de interrumpir la replicación de las células y los virus para luchar contra las enfermedades, utilizaron la similitud entre el azufre y el oxígeno (ambos en el grupo 16) y su capacidad de enlazarse de forma similar. Elion se centró en las purinas, que son componentes clave del ADN y que contienen oxígeno. Descubrió que, al introducir compuestos a base de azufre (llamados análogos de la purina) que imitan la estructura de las purinas, las moléculas del ADN se unían a los análogos en lugar de a la purina "normal" del ADN. Con la unión y la estructura normal del ADN alterada, Elion interrumpió con éxito la replicación celular. En el fondo, la estrategia funcionó por la similitud entre el azufre y el oxígeno. Su descubrimiento condujo directamente a importantes tratamientos para la leucemia. En general, el trabajo de Elion con George Hitchens no solo permitió obtener más tratamientos, sino que cambió toda la metodología del desarrollo de fármacos. Al utilizar elementos y compuestos específicos para atacar aspectos concretos de las células tumorales, los virus y las bacterias, sentaron las bases de muchos de los medicamentos actuales más comunes e importantes, utilizados para ayudar a millones de personas cada año. Se les otorgó el Premio Nobel en 1988.

Al estudiar la tabla periódica, es posible que haya notado algo sobre las masas atómicas de algunos de los elementos. El elemento 43 (tecnecio), el elemento 61 (prometio) y la mayoría de los elementos con número atómico 84 (polonio) y superiores tienen su masa atómica entre corchetes. Esto se hace en el caso de los elementos que están formados en su totalidad por isótopos inestables y radiactivos (aprenderá más sobre la radiactividad en el capítulo de química nuclear). No se puede determinar un peso atómico medio para estos elementos porque sus radioisótopos pueden variar significativamente en abundancia relativa, dependiendo de la fuente, o incluso pueden no existir en la naturaleza. El número entre corchetes es el número de masa atómica (una masa atómica aproximada) del isótopo más estable de ese elemento.

2.6 Compuestos iónicos y moleculares

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Definir los compuestos iónicos y moleculares (covalentes).
- Predecir el tipo de compuesto que se forma a partir de los elementos en función de su ubicación en la tabla periódica.
- Determinar las fórmulas de los compuestos iónicos simples.

En las reacciones químicas ordinarias, el núcleo de cada átomo (y, por lo tanto, la identidad del elemento) permanece inalterado. Sin embargo, los electrones pueden añadirse a los átomos por transferencia desde otros átomos, perderse por transferencia a otros átomos o compartirse con otros átomos. La transferencia y el intercambio de electrones entre los átomos rigen la química de los elementos. Durante la formación de algunos compuestos, los átomos ganan o pierden electrones y forman partículas cargadas eléctricamente llamadas iones (Figura 2.28).

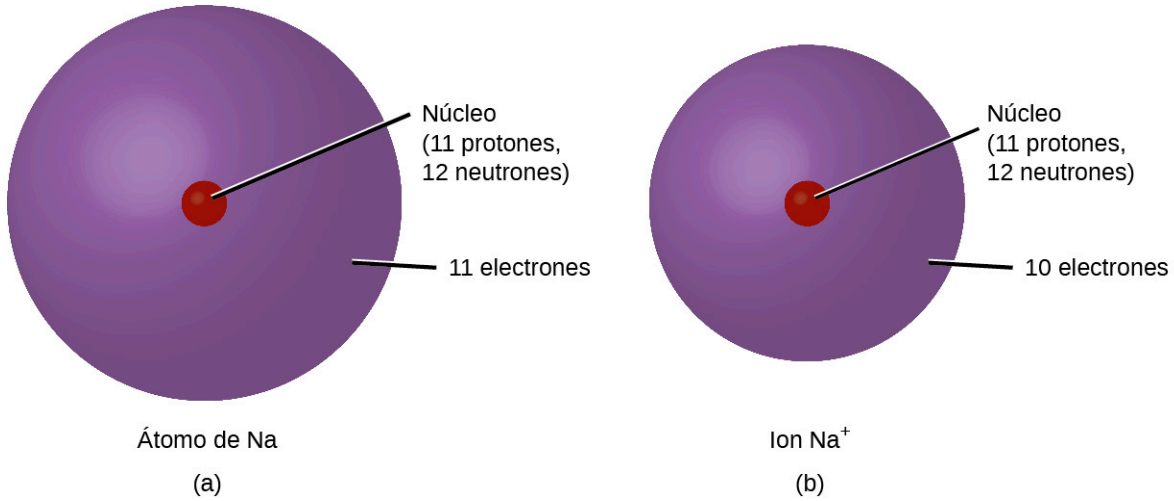


FIGURA 2.28 (a) Un átomo de sodio (Na) tiene el mismo número de protones y de electrones (11) y no tiene carga. (b) Un catión de sodio (Na^+) ha perdido un electrón, por lo que tiene un protón más (11) que electrones (10), lo que le confiere una carga global positiva, señalada con un signo positivo en superíndice.

Puede utilizar la tabla periódica para predecir si un átomo formará un anión o un catión, y a menudo se puede predecir la carga del ion resultante. Los átomos de muchos metales del grupo principal pierden suficientes electrones para dejarlos con el mismo número de electrones que un átomo del gas noble anterior. Por ejemplo, un átomo de un metal alcalino (grupo 1) pierde un electrón y forma un catión con carga 1+; un metal alcalinotérreo (grupo 2) pierde dos electrones y forma un catión con carga 2+, y así sucesivamente. Por ejemplo, un átomo de calcio neutro, con 20 protones y 20 electrones, pierde fácilmente dos electrones. El resultado es un catión con 20 protones, 18 electrones y una carga 2+. Tiene el mismo número de electrones que los átomos del gas noble anterior, el argón, y se simboliza como Ca^{2+}. El nombre de un ion metálico es el mismo que el del átomo metálico del que se forma, por lo que el Ca^{2+} se llama ion calcio.

Cuando los átomos de los elementos no metálicos forman iones, generalmente ganan suficientes electrones para tener el mismo número de electrones que un átomo del siguiente gas noble de la tabla periódica. Los átomos del grupo 17 ganan un electrón y forman aniones con carga 1-; los átomos del grupo 16 ganan dos electrones y forman iones con carga 2-, y así sucesivamente. Por ejemplo, el átomo neutro de bromo, con 35 protones y 35 electrones, puede ganar un electrón para disponer de 36 electrones. El resultado es un anión con 35 protones, 36 electrones y una carga de 1-. Tiene el mismo número de electrones que los átomos del siguiente gas noble, el criptón, y se simboliza como Br^-. (En un capítulo posterior de este texto se ofrece una discusión de la teoría que apoya el estatus favorecido de los números de electrones de los gases nobles reflejados en estas reglas de predicción para la formación de iones).

Observe la utilidad de la tabla periódica para predecir la formación y la carga probable de los iones (Figura 2.29). Al desplazarse del extremo izquierdo al derecho en la tabla periódica, los elementos del grupo principal tienden a

formar cationes con una carga igual al número de grupo. Es decir, los elementos del grupo 1 forman iones 1+; los del grupo 2, iones 2+, y así sucesivamente. Al desplazarse del extremo derecho al izquierdo en la tabla periódica, los elementos suelen formar aniones con una carga negativa igual al número de grupos desplazados a la izquierda de los gases nobles. Por ejemplo, los elementos del grupo 17 (un grupo a la izquierda de los gases nobles) forman iones 1-; los elementos del grupo 16 (dos grupos a la izquierda) forman iones 2-, y así sucesivamente. Esta tendencia puede servir de guía en muchos casos, pero su valor predictivo disminuye cuando se avanza hacia el centro de la tabla periódica. De hecho, los metales de transición y algunos otros metales suelen presentar cargas variables que no son predecibles por su ubicación en la tabla. Por ejemplo, el cobre puede formar iones con una carga 1+ o 2+, y el hierro puede formar iones con una carga 2+ o 3+.

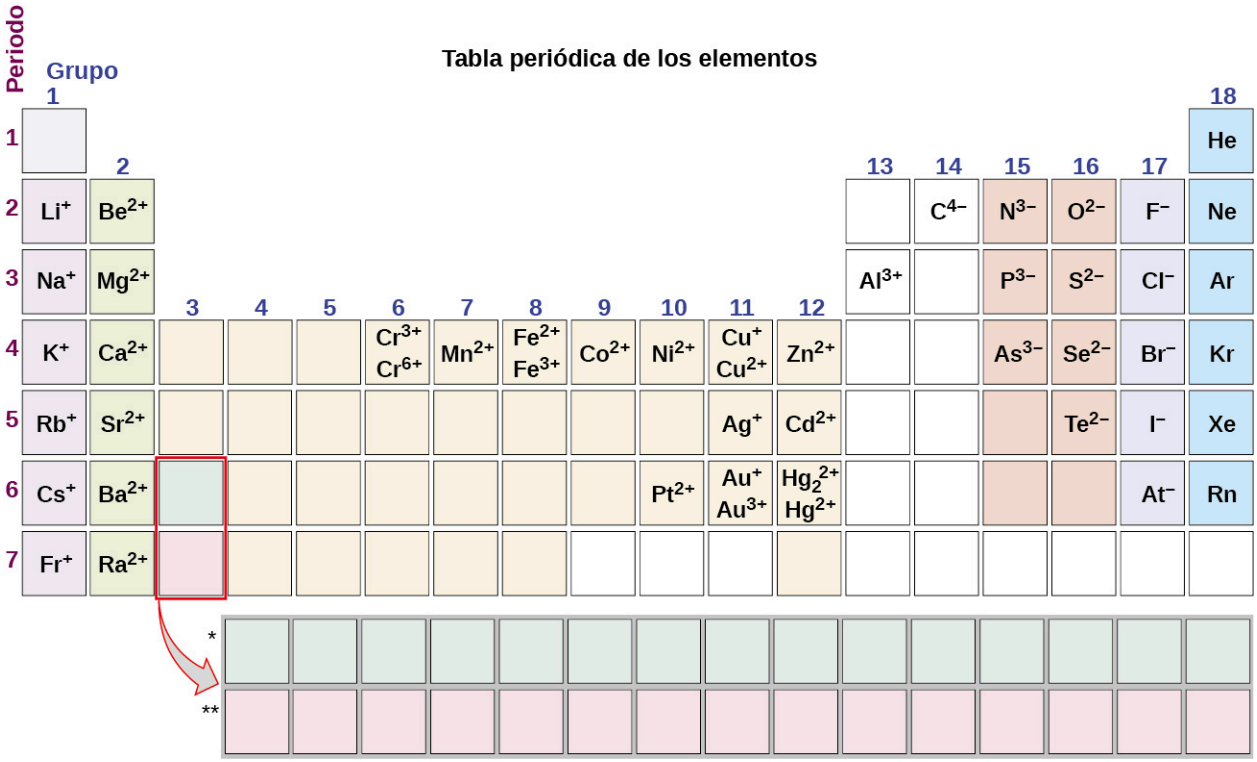


FIGURA 2.29 Algunos elementos presentan un patrón regular de carga iónica cuando forman iones.

EJEMPLO 2.8

Composición de los iones

Un ion que se encuentra en algunos compuestos utilizados como antitranspirantes contiene 13 protones y 10 electrones. ¿Cuál es su símbolo?

Solución

Como el número de protones no cambia cuando un átomo forma un ion, el número atómico del elemento debe ser 13. Saber esto nos permite utilizar la tabla periódica para identificar el elemento como Al (aluminio). El átomo de Al ha perdido tres electrones y, por lo tanto, tiene tres cargas positivas más (13) que electrones (10). Se trata del catión aluminio, Al^{3+}.

Compruebe lo aprendido

Indique el símbolo y el nombre del ion con 34 protones y 36 electrones.

Respuesta:

Se^{2-}, el ion seleniuro

EJEMPLO 2.9

Formación de iones

El magnesio y el nitrógeno reaccionan para formar un compuesto iónico. Prediga cuál forma un anión, cuál forma un catión y las cargas de cada ion. Escriba el símbolo de cada ion y nómbrelos.

Solución

La posición del magnesio en la tabla periódica (grupo 2) nos indica que es un metal. Los metales forman iones positivos (cationes). Un átomo de magnesio debe perder dos electrones para tener el mismo número de electrones que un átomo del anterior gas noble, el neón. Por lo tanto, un átomo de magnesio formará un catión con dos electrones menos que protones y una carga de 2+. El símbolo del ion es Mg^{2+}, y se denomina ion magnesio.

La posición del nitrógeno en la tabla periódica (grupo 15) revela que es un no metal. Los no metales forman iones negativos (aniones). Un átomo de nitrógeno debe ganar tres electrones para tener el mismo número de electrones que un átomo del siguiente gas noble, el neón. Por lo tanto, un átomo de nitrógeno formará un anión con tres electrones más que protones y una carga de 3-. El símbolo del ion es N^{3-}, y se denomina ion nitruro.

Compruebe lo aprendido

El aluminio y el carbono reaccionan para formar un compuesto iónico. Prediga cuál forma un anión, cuál forma un catión y las cargas de cada ion. Escriba el símbolo de cada ion y nómbrelos.

Respuesta:

El Al formará un catión con una carga de 3+: Al^{3+}, un ion aluminio. El carbono formará un anión con una carga de 4-: C^{4-}, un ion carburo.

Los iones de los que hemos hablado hasta ahora se llaman **iones monoatómicos**, es decir, son iones formados por un solo átomo. También encontramos muchos **iones poliatómicos**. Estos iones, que actúan como unidades discretas, son moléculas cargadas eléctricamente (un grupo de átomos enlazados con una carga global). Algunos de los iones poliatómicos más importantes se enumeran en la Tabla 2.5. **Los oxianiones** son iones poliatómicos que contienen uno o más átomos de oxígeno. A estas alturas de su estudio de la química, debería memorizar los nombres, fórmulas y cargas de los iones poliatómicos más comunes. Como los utilizará repetidamente, pronto se le harán familiares.

Iones poliatómicos comunes

Nombre	Fórmula	Ácido relacionado	Fórmula
amonio	NH_4^+		
hidronio	H_3O^+		
peróxido	O_2^{2-}		
hidróxido	OH^-		
acetato	CH_3COO^-	ácido acético	CH_3COOH
cianuro	CN^-	ácido cianhídrico	HCN
azida	N_3^-	ácido hidrazoico	HN_3

TABLA 2.5

Nombre	Fórmula	Ácido relacionado	Fórmula
carbonato	CO_3^{2-}	ácido carbónico	H_2CO_3
bicarbonato	HCO_3		
nitrato	NO_3^-	ácido nítrico	HNO_3
nitrito	NO_2^-	ácido nitroso	HNO_2
sulfato	SO_4^{2-}	ácido sulfúrico	H_2SO_4
sulfato de hidrógeno	HSO_4^-		
sulfito	SO_3^{2-}	ácido sulfuroso	H_2SO_3
sulfito de hidrógeno	HSO_3^-		
fosfato	PO_4^{3-}	ácido fosfórico	H_3PO_4
fosfato de hidrógeno	HPO_4^{2-}		
fosfato de dihidrógeno	$H_2PO_4^-$		
perclorato	ClO_4^-	ácido perclórico	$HClO_4$
clorato	ClO_3^-	ácido clórico	$HClO_3$
clorito	ClO_2^-	ácido clorhídrico	$HClO_2$
hipoclorito	ClO^-	ácido hipocloroso	HClO
cromato	CrO_4^{2-}	ácido crómico	H_2CrO_4
dicromato	$Cr_2O_7^{2-}$	ácido dicrómico	$H_2Cr_2O_7$
permanganato	MnO_4^-	ácido permangánico	$HMnO_4$

TABLA 2.5

Tenga en cuenta que existe un sistema para nombrar algunos iones poliatómicos; *-ato* e *-ito* son sufijos que designan iones poliatómicos que contienen más o menos átomos de oxígeno. *Per-* (abreviatura de "hiper") e *hipo-* (que significa "bajo") son prefijos que significan más átomos de oxígeno que *-ato* y menos átomos de oxígeno que *-ito*, respectivamente. Por ejemplo, el perclorato es ClO_4^-, el clorato es ClO_3^-, el clorito es ClO_2^- y el hipoclorito es ClO^-. Por desgracia, el número de átomos de oxígeno que corresponde a un sufijo o prefijo determinado no es coherente; por ejemplo, el nitrato es NO_3^- mientras que el sulfato es SO_4^{2-}. Esto se tratará con más detalle en el próximo módulo sobre nomenclatura.

La naturaleza de las fuerzas de atracción que mantienen unidos a los átomos o iones dentro de un compuesto es la base para clasificar el enlace químico. Cuando se transfieren electrones y se forman iones, se producen **enlaces iónicos**. Los enlaces iónicos son fuerzas electrostáticas de atracción, es decir, las fuerzas de atracción experimentadas entre objetos de carga eléctrica opuesta (en este caso, cationes y aniones). Cuando se "comparten" electrones y se forman moléculas, se producen **enlaces covalentes**. Los enlaces covalentes son las fuerzas de

atracción entre los núcleos cargados positivamente de los átomos enlazados y uno o más pares de electrones que se encuentran entre los átomos. Los compuestos se clasifican como iónicos o moleculares (covalentes) en función de los enlaces presentes en ellos.

Compuestos iónicos

Cuando un elemento compuesto por átomos que pierden fácilmente electrones (un metal) reacciona con un elemento compuesto por átomos que ganan fácilmente electrones (un no metal), suele producirse una transferencia de electrones que da lugar a iones. El compuesto formado por esta transferencia se estabiliza por las atracciones electrostáticas (enlaces iónicos) entre los iones de carga opuesta presentes en el compuesto. Por ejemplo, cuando cada átomo de sodio en una muestra de sodio metálico (grupo 1) cede un electrón para formar un catión de sodio, Na^+, y cada átomo de cloro en una muestra de cloro gaseoso (grupo 17) acepta un electrón para formar un anión de cloruro, Cl^-, el compuesto resultante, NaCl, está formado por iones de sodio e iones de cloruro en la proporción de un ion Na^+ por cada ion Cl^-. Del mismo modo, cada átomo de calcio (grupo 2) puede ceder dos electrones y transferir uno a cada uno de los dos átomos de cloro para formar $CaCl_2$, que está compuesto por iones Ca^{2+} y Cl^- en la proporción de un ion Ca^{2+} por dos iones Cl^-.

Un compuesto que contiene iones y se mantiene unido por enlaces iónicos se llama **compuesto iónico**. La tabla periódica puede ayudarnos a reconocer muchos de los compuestos que son iónicos: Cuando un metal se combina con uno o más no metales, el compuesto suele ser iónico. Esta pauta funciona bien para predecir la formación de compuestos iónicos para la mayoría de los compuestos que se encuentran típicamente en un curso de introducción a la química. Sin embargo, no siempre es cierto (por ejemplo, el cloruro de aluminio, $AlCl_3$, no es iónico).

A menudo se pueden reconocer los compuestos iónicos por sus propiedades. Los compuestos iónicos son sólidos que suelen fundirse a altas temperaturas y hervir a temperaturas aún más altas. Por ejemplo, el cloruro de sodio se funde a 801 °C y hierve a 1413 °C. (Como comparación, el compuesto molecular agua se funde a 0 °C y hierve a 100 °C) En forma sólida, un compuesto iónico no es conductor de electricidad porque sus iones no pueden fluir (la "electricidad" es el flujo de partículas cargadas). Sin embargo, cuando está fundido, puede conducir la electricidad porque sus iones pueden moverse libremente por el líquido (Figura 2.30).

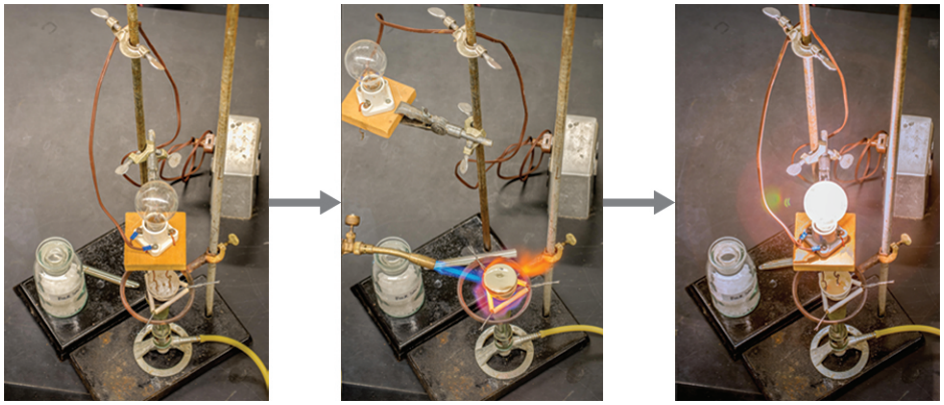


FIGURA 2.30 El cloruro de sodio se funde a 801 °C y conduce la electricidad cuando está fundido (créditos: modificación del trabajo de Mark Blaser y Matt Evans).

ENLACE AL APRENDIZAJE

Observe este video (http://openstax.org/l/16moltensalt) para ver cómo una mezcla de sales se funde y conduce electricidad.

En todo compuesto iónico, el número total de cargas positivas de los cationes es igual al número total de cargas negativas de los aniones. Así, los compuestos iónicos son eléctricamente neutros en su conjunto, aunque contengan iones positivos y negativos. Podemos utilizar esta observación para ayudarnos a escribir la fórmula de un compuesto iónico. La fórmula de un compuesto iónico debe tener una proporción de iones tal que los números de cargas positivas y negativas sean iguales.

EJEMPLO 2.10

Predicción de la fórmula de un compuesto iónico

La piedra preciosa zafiro (Figura 2.31) es principalmente un compuesto de aluminio y oxígeno que contiene cationes de aluminio, Al^{3+}, y aniones de oxígeno, O^{2-}. ¿Cuál es la fórmula de este compuesto?



FIGURA 2.31 Aunque el óxido de aluminio puro es incoloro, las trazas de hierro y titanio dan al zafiro azul su color característico (créditos: modificación del trabajo de Stanislav Doronenko).

Solución

Como el compuesto iónico debe ser eléctricamente neutro, debe tener el mismo número de cargas positivas y negativas. Dos iones de aluminio, cada uno con una carga de 3+, nos darían seis cargas positivas, y tres iones de óxido, cada uno con una carga de 2-, nos darían seis cargas negativas. La fórmula sería Al_2O_3.

Compruebe lo aprendido

Prediga la fórmula del compuesto iónico formado entre el catión sodio, Na^+, y el anión sulfuro, S^{2-}.

Respuesta:

Na_2S

Muchos compuestos iónicos contienen iones poliatómicos (Tabla 2.5) como el catión, el anión o ambos. Al igual que los compuestos iónicos simples, estos compuestos también deben ser eléctricamente neutros, por lo que sus fórmulas pueden predecirse tratando los iones poliatómicos como unidades discretas. Utilizamos paréntesis en una fórmula para indicar un grupo de átomos que se comportan como una unidad. Por ejemplo, la fórmula del fosfato de calcio, uno de los minerales de nuestros huesos, es $Ca_3(PO_4)_2$. Esta fórmula indica que hay tres iones de calcio (Ca^{2+}) por cada dos de grupos de fosfato ($PO_4{}^{3-}$). Los grupos $PO_4{}^{3-}$ son unidades discretas, cada una de ellas formada por un átomo de fósforo y cuatro de oxígeno, y con una carga global de 3-. El compuesto es eléctricamente neutro, y su fórmula muestra un recuento total de tres átomos de Ca, dos de P y ocho de O.

EJEMPLO 2.11

Predicción de la fórmula de un compuesto con un anión poliatómico

El polvo de hornear contiene dihidrógeno fosfato de calcio, un compuesto iónico formado por los iones Ca^{2+} y $H_2PO_4{}^-$. ¿Cuál es la fórmula de este compuesto?

Solución

Las cargas positivas y negativas deben balancearse, y este compuesto iónico debe ser eléctricamente neutro. Por lo tanto, debemos tener dos cargas negativas para balancear la carga 2+ del ion calcio. Esto requiere una proporción de un ion Ca^{2+} por cada dos iones $H_2PO_4{}^-$. Para designarlo, encerramos la fórmula del ion fosfato dihidrógeno entre paréntesis y añadimos un subíndice 2. La fórmula es $Ca(H_2PO_4)_2$.

Compruebe lo aprendido

Prediga la fórmula del compuesto iónico formado entre el ion litio y el ion peróxido, $O_2{}^{2-}$ (Pista: Utilice la tabla periódica para predecir el signo y la carga del ion litio).

Respuesta:

Li_2O_2

Dado que un compuesto iónico no está formado por moléculas individuales y discretas, no puede simbolizarse adecuadamente mediante una fórmula *molecular*. En cambio, los compuestos iónicos deben simbolizarse mediante una fórmula que indique el *número relativo* de sus iones constituyentes. Para los compuestos que solo contienen iones monoatómicos (como el NaCl) y para muchos compuestos que contienen iones poliatómicos (como el $CaSO_4$), estas fórmulas son solo las fórmulas empíricas introducidas anteriormente en este capítulo. Sin embargo, las fórmulas de algunos compuestos iónicos que contienen iones poliatómicos no son fórmulas empíricas. Por ejemplo, el compuesto iónico oxalato de sodio está formado por iones Na^+ y $C_2O_4{}^{2-}$ combinados en una proporción de 2:1, y su fórmula se escribe como $Na_2C_2O_4$. Los subíndices de esta fórmula no son los números enteros más pequeños posibles, ya que cada uno puede dividirse entre 2 para obtener la fórmula empírica, $NaCO_2$. Sin embargo, esta no es la fórmula aceptada para el oxalato de sodio, ya que no representa con exactitud el anión poliatómico del compuesto, $C_2O_4{}^{2-}$.

Compuestos moleculares

Muchos compuestos no contienen iones, sino que están formados únicamente por moléculas discretas y neutras. Estos **compuestos moleculares** (compuestos covalentes) resultan cuando los átomos comparten, en lugar de transferir (ganar o perder), electrones. El enlace covalente es un concepto importante y extenso en química, y se tratará con bastante detalle en un capítulo posterior de este texto. A menudo podemos identificar los compuestos moleculares en función de sus propiedades físicas. En condiciones normales, los compuestos moleculares suelen existir como gases, líquidos de bajo punto de ebullición y sólidos de bajo punto de fusión, aunque existen muchas excepciones importantes.

Mientras que los compuestos iónicos suelen formarse cuando se combinan un metal y un no metal, los compuestos covalentes suelen formarse por una combinación de no metales. Por lo tanto, la tabla periódica puede ayudarnos a reconocer muchos de los compuestos que son covalentes. Aunque en este punto de nuestro estudio de la química podemos utilizar las posiciones de los elementos de un compuesto en la tabla periódica para predecir si es iónico o covalente, se debes ser consciente de que se trata de un enfoque muy simplista que no tiene en cuenta una serie de excepciones interesantes. Existen matices entre los compuestos iónicos y los moleculares, de los que aprenderá más adelante.

EJEMPLO 2.12

Predecir el tipo de enlace en los compuestos

Prediga si los siguientes compuestos son iónicos o moleculares:

(a) KI, el compuesto utilizado como fuente de yodo en la sal de mesa

b) H_2O_2, el peróxido de hidrógeno del blanqueador y desinfectante

(c) $CHCl_3$, el anestésico cloroformo

(d) Li_2CO_3, una fuente de litio en los antidepresivos

Solución

(a) El potasio (grupo 1) es un metal, y el yodo (grupo 17) es un no metal; se predice que el KI es iónico.

(b) El hidrógeno (grupo 1) es un no metal, y el oxígeno (grupo 16) es un no metal; se predice que el H_2O_2 es molecular.

(c) El carbono (grupo 14) es un no metal, el hidrógeno (grupo 1) es un no metal y el cloro (grupo 17) es un no metal; se predice que $CHCl_3$ es molecular.

(d) El litio (grupo 1) es un metal, y el carbonato es un ion poliatómico; se predice que el Li_2CO_3 es iónico.

Compruebe lo aprendido

Según la tabla periódica, prediga si los siguientes compuestos son iónicos o covalentes:

(a) SO_2

(b) CaF_2

(c) N_2H_4

(d) $Al_2(SO_4)_3$

Respuesta:
(a) molecular; (b) iónico; (c) molecular; (d) iónico

2.7 Nomenclatura química

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Derivar los nombres de los tipos comunes de compuestos inorgánicos con un enfoque sistemático.

La **nomenclatura**, un conjunto de reglas para nombrar las cosas, es importante en la ciencia y en muchas otras situaciones. Este módulo describe un enfoque que se utiliza para nombrar compuestos iónicos y moleculares simples, como NaCl, $CaCO_3$ y N_2O_4. Los más sencillos son los **compuestos binarios**, los que contienen solo dos elementos, pero también consideraremos cómo nombrar los compuestos iónicos que contienen iones poliatómicos, y una clase específica y muy importante de compuestos conocidos como ácidos (los capítulos siguientes de este texto se centrarán en estos compuestos con gran detalle). Nos limitaremos aquí a los compuestos inorgánicos, compuestos que están formados principalmente por elementos distintos del carbono, y seguiremos las directrices de nomenclatura propuestas por la IUPAC. Las reglas de los compuestos orgánicos, en los que el carbono es el elemento principal, se tratarán en un capítulo posterior sobre química orgánica.

Compuestos iónicos

Para nombrar un compuesto inorgánico, debemos tener en cuenta las respuestas a las siguientes preguntas. En primer lugar, ¿el compuesto es iónico o molecular? Si el compuesto es iónico, ¿el metal forma iones de un solo tipo (carga fija) o de más de un tipo (carga variable)? ¿Los iones son monoatómicos o poliatómicos? Si el compuesto es molecular, ¿contiene hidrógeno? Si es así, ¿también contiene oxígeno? A partir de las respuestas que obtenemos, colocamos el compuesto en una categoría adecuada y le damos el nombre correspondiente.

Compuestos que solo contienen iones monoatómicos

El nombre de un compuesto binario que contiene iones monoatómicos consiste en el nombre del catión (el nombre del metal) seguido del nombre del anión (el nombre del elemento no metálico con su terminación sustituida por el sufijo *-uro*). Algunos ejemplos se recogen en la Tabla 2.6.

Nombres de algunos compuestos iónicos

NaCl, cloruro de sodio	Na_2O, óxido de sodio
KBr, bromuro de potasio	CdS, sulfuro de cadmio
CaI_2, yoduro de calcio	Mg_3N_2, nitruro de magnesio
CsF, fluoruro de cesio	Ca_3P_2, fosfuro de calcio
LiCl, cloruro de litio	Al_4C_3, carburo de aluminio

TABLA 2.6

Compuestos que contienen iones poliatómicos

Los compuestos que contienen iones poliatómicos se nombran de forma similar a los que solo contienen iones monoatómicos, es decir, nombrando primero el catión y luego el anión. Los ejemplos se muestran en la Tabla 2.7.

Nombres de algunos compuestos iónicos poliatómicos

$KC_2H_3O_2$, acetato de potasio	NH_4Cl, cloruro de amonio
$NaHCO_3$, bicarbonato de sodio	$CaSO_4$, sulfato de calcio
$Al_2(CO_3)_3$, carbonato de aluminio	$Mg_3(PO_4)_2$, fosfato de magnesio

TABLA 2.7

La química en la vida cotidiana

Compuestos iónicos en sus armarios

Cada día usted encuentra y utiliza un gran número de compuestos iónicos En la Tabla 2.8, se listan algunos de estos compuestos, dónde se encuentran y para qué se utilizan. Observe la etiqueta o la lista de ingredientes de los distintos productos que utilice durante los próximos días, y compruebe si se encuentra con alguno de los que aparecen en esta tabla, o halle otros compuestos iónicos que ahora podría nombrar o escribir como fórmula.

Compuestos iónicos cotidianos

Compuesto iónico	Uso
NaCl, cloruro de sodio	sal de mesa común
KI, yoduro de potasio	añadido a la sal "yodada" para la salud de la tiroides
NaF, fluoruro de sodio	ingrediente de la pasta de dientes
$NaHCO_3$, bicarbonato de sodio	bicarbonato de sodio; se utiliza en la cocina (y como antiácido)
Na_2CO_3, carbonato de sodio	sosa; se utiliza en productos de limpieza
NaOCl, hipoclorito de sodio	ingrediente activo de la lejía de uso doméstico
$CaCO_3$, carbonato de calcio	ingrediente de los antiácidos
$Mg(OH)_2$, hidróxido de magnesio	ingrediente de los antiácidos
$Al(OH)_3$, hidróxido de aluminio	ingrediente de los antiácidos
NaOH, hidróxido de sodio	lejía; se utiliza como limpiador de desagües
K_3PO_4, fosfato de potasio	aditivo alimentario (muchos propósitos)
$MgSO_4$, sulfato de magnesio	añadido al agua purificada
Na_2HPO_4, hidrogenofosfato de sodio	agente antiaglomerante; utilizado en productos en polvo
Na_2SO_3, sulfito de sodio	conservante

TABLA 2.8

Compuestos que contienen un ion metálico con carga variable

La mayoría de los metales de transición y algunos metales del grupo principal pueden formar dos o más cationes con cargas diferentes. Los compuestos de estos metales con no metales se nombran con el mismo método que los compuestos de la primera categoría, salvo que la carga del ion metálico se especifica con un número romano entre paréntesis después del nombre del metal. La carga del ion metálico se determina a partir de la fórmula del compuesto y la carga del anión. Por ejemplo, consideremos los compuestos iónicos binarios de hierro y cloro. El hierro suele presentar una carga de 2+ o 3+ (vea la Figura 2.29), y las dos fórmulas compuestas correspondientes son $FeCl_2$ y $FeCl_3$. El nombre más sencillo, "cloruro de hierro", será en este caso ambiguo, ya que no distingue entre estos dos compuestos. En estos casos, la carga del ion metálico se incluye como un número romano entre paréntesis inmediatamente después del nombre del metal. Estos dos compuestos se denominan inequívocamente cloruro de hierro(II) y cloruro de hierro(III), respectivamente. Otros ejemplos se encuentran en la Tabla 2.9.

Algunos compuestos iónicos con iones metálicos de carga variable

Compuesto	Nombre
$FeCl_2$	cloruro de hierro(II)
$FeCl_3$	cloruro de hierro(III)
Hg_2O	óxido de mercurio(I)
HgO	óxido de mercurio(II)
SnF_2	fluoruro de estaño(II)
SnF_4	fluoruro de estaño(IV)

TABLA 2.9

La nomenclatura anticuada utilizaba los sufijos *-ico* y *-oso* para designar los metales con mayor y menor carga, respectivamente: El cloruro de hierro(III), $FeCl_3$, se denominaba anteriormente cloruro férrico, y el cloruro de hierro(II), $FeCl_2$, se conocía como cloruro ferroso. Aunque la comunidad científica ha abandonado en gran medida esta convención de nomenclatura, sigue siendo utilizada por algunos segmentos de la industria. Por ejemplo, puede ver las palabras *fluoruro de estañoso* en un tubo de pasta de dientes. Esto representa la fórmula SnF_2, que se denomina más correctamente fluoruro de estaño(II). El otro fluoruro de estaño es el SnF_4, que antes se llamaba fluoruro estánico, pero que ahora se denomina fluoruro de estaño(IV).

Hidratos iónicos

Los compuestos iónicos que contienen moléculas de agua como componentes integrales de sus cristales se denominan **hidratos**. El nombre de un hidrato iónico se obtiene añadiendo un término al nombre del compuesto anhidro (que significa "no hidratado") que indica el número de moléculas de agua asociadas a cada unidad de fórmula del compuesto. La palabra añadida comienza con un prefijo griego que denota el número de moléculas de agua (vea la Tabla 2.10) y termina con "hidrato". Por ejemplo, el compuesto anhidro de sulfato de cobre(II) también existe como un hidrato que contiene cinco moléculas de agua y se denomina sulfato de cobre(II) pentahidratado. La sosa es el nombre común de un hidrato de carbonato de sodio que contiene 10 moléculas de agua; el nombre sistemático es carbonato de sodio decahidratado.

Las fórmulas de los hidratos iónicos se escriben añadiendo un punto centrado verticalmente, un coeficiente que representa el número de moléculas de agua y la fórmula del agua. Los dos ejemplos mencionados en el párrafo anterior están representados por las fórmulas

$$\text{sulfato de cobre(II) pentahidratado } CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

carbonato de sodio decahidratado $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$

Prefijos de la nomenclatura

Número	Prefijo	Número	Prefijo
1 (a veces se omite)	mono-	6	hexa-
2	di-	7	hepta-
3	tri-	8	octa-
4	tetra-	9	nona-
5	penta-	10	deca-

TABLA 2.10

EJEMPLO 2.13

Cómo nombrar los compuestos iónicos

Nombre los siguientes compuestos iónicos

(a) Fe_2S_3

(b) CuSe

(c) GaN

(d) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$

(e) $Ti_2(SO_4)_3$

Solución

Los aniones de estos compuestos tienen una carga negativa fija (S^{2-}, Se^{2-}, N^{3-} y SO_4^{2-}), y los compuestos deben ser neutros. Como el número total de cargas positivas en cada compuesto debe ser igual al número total de cargas negativas, los iones positivos deben ser Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ga^{3+}, Mg^{2+} y Ti^{3+}. Estas cargas se utilizan en los nombres de los iones metálicos:

(a) sulfuro de hierro(III)

(b) seleniuro de cobre(II)

(c) nitruro de galio(III)

(d) sulfato de magnesio heptahidratado

(e) sulfato de titanio(III)

Compruebe lo aprendido

Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos iónicos:

(a) fosfuro de cromo(III)

(b) sulfuro de mercurio(II)

(c) fosfato de manganeso(II)

(d) óxido de cobre(I)

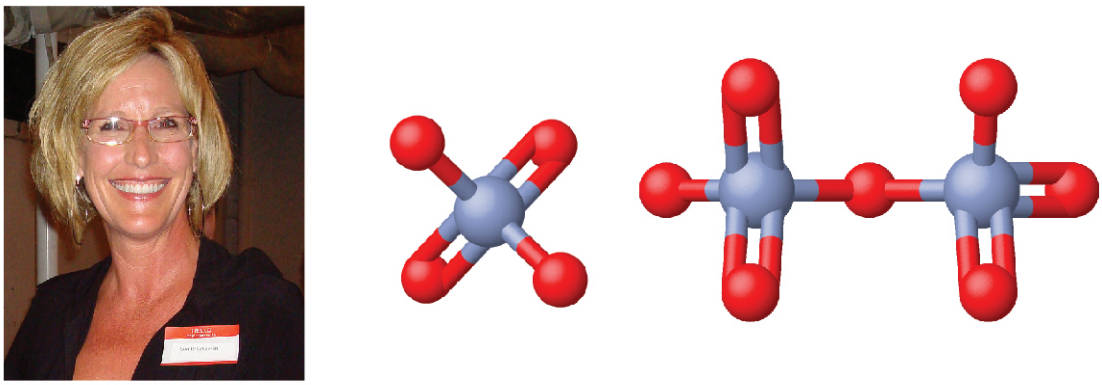
(e) cloruro de hierro(III) dihidratado

Respuesta:
(a) CrP; (b) HgS; (c) $Mn_3(PO_4)_2$; (d) Cu_2O; (e) $FeCl_3 \cdot 2H_2O$

La química en la vida cotidiana

Erin Brokovich y la contaminación por cromo

A principios de los años 90, la asistente legal Erin Brockovich (Figura 2.32) descubrió un alto índice de enfermedades graves en la pequeña ciudad de Hinckley, California. Su investigación acabó relacionando las enfermedades con las aguas subterráneas contaminadas por Cr(VI) utilizadas por Pacific Gas & Electric (PG&E) para evitar la corrosión en una tubería de gas natural cercana. Tal y como se narra en la película *Erin Brockovich* (por la que Julia Roberts ganó un Oscar), Erin y el abogado Edward Masry demandaron a PG&E por contaminar el agua cerca de Hinckley en 1993. El acuerdo que obtuvieron en 1996, 333 millones de dólares, fue la mayor cantidad jamás concedida por una demanda de acción directa en los EE. UU. en ese momento.



(a) (b)

FIGURA 2.32 (a) Erin Brockovich descubrió que el Cr(VI), utilizado por PG&E, había contaminado el suministro de agua de Hinckley, California. (b) El ion Cr(VI) suele estar presente en el agua en forma de iones poliatómicos de cromato, CrO_4^{2-} (izquierda), y el dicromato, $Cr_2O_7^{2-}$ (derecha).

Los compuestos de cromo se utilizan ampliamente en la industria, por ejemplo, para el cromado, en la fabricación de tintes, como conservantes y para evitar la corrosión en las torres de enfriamiento, como ocurrió cerca de Hinckley. En el medio ambiente, el cromo existe principalmente en las formas de Cr(III) o Cr(VI). El Cr(III), ingrediente de muchos suplementos vitamínicos y nutricionales, forma compuestos poco solubles en el agua y tiene una baja toxicidad. Pero el Cr(VI) es mucho más tóxico y forma compuestos razonablemente solubles en agua. La exposición a pequeñas cantidades de Cr(VI) puede provocar daños en los sistemas respiratorio, gastrointestinal e inmunitario, así como en los riñones, el hígado, la sangre y la piel.

A pesar de los esfuerzos de limpieza, la contaminación de las aguas subterráneas por Cr(VI) sigue siendo un problema en Hinckley y en otros lugares del mundo. Un estudio realizado en 2010 por el Grupo de Trabajo Ambiental descubrió que, de las 35 ciudades estadounidenses analizadas, 31 tenían niveles de Cr(VI) en el agua del grifo superiores a la meta de salud pública de 0,02 partes por mil millones establecido por la Agencia de Protección Ambiental de California.

Compuestos moleculares (covalentes)

Las características de enlace de los compuestos moleculares inorgánicos son diferentes a las de los compuestos iónicos, y también se nombran utilizando un sistema diferente. Las cargas de los cationes y aniones dictan sus proporciones en los compuestos iónicos, por lo que especificar los nombres de los iones proporciona información suficiente para determinar las fórmulas químicas. Sin embargo, como el enlace covalente permite una variación significativa en las relaciones de combinación de los átomos de una molécula, los nombres de los compuestos moleculares deben identificar explícitamente estas relaciones.

Compuestos formados por dos elementos

Cuando dos elementos no metálicos forman un compuesto molecular, suelen ser posibles varias relaciones de combinación. Por ejemplo, el carbono y el oxígeno pueden formar los compuestos CO y CO_2. Como se trata de sustancias diferentes con propiedades distintas, no pueden tener ambas el mismo nombre (no pueden llamarse ambas óxido de carbono). Para hacer frente a esta situación, utilizamos un método de nomenclatura algo similar al utilizado para los compuestos iónicos, pero con prefijos añadidos para especificar el número de átomos de cada elemento. El nombre del elemento más metálico (el que está más a la izquierda o abajo de la tabla periódica) va primero, seguido del nombre del elemento que sea más no metálico (el que está más a la derecha o arriba) con su terminación cambiada por el sufijo *-uro*. Los números de átomos de cada elemento se designan con los prefijos griegos que aparecen en la Tabla 2.10.

Cuando solo hay un átomo del primer elemento, se suele eliminar el prefijo *mono-* de esa parte. Así, el CO se denomina monóxido de carbono y CO_2 dióxido de carbono. Cuando dos vocales son adyacentes, la *a* del prefijo griego se suele suprimir. Algunos otros ejemplos se muestran en la Tabla 2.11.

Nombres de algunos compuestos moleculares formados por dos elementos

Compuesto	Nombre	Compuesto	Nombre
SO_2	dióxido de azufre	BCl_3	tricloruro de boro
SO_3	trióxido de azufre	SF_6	hexafluoruro de azufre
NO_2	dióxido de nitrógeno	PF_5	pentafluoruro de fósforo
N_2O_4	tetróxido de dinitrógeno	P_4O_{10}	decaóxido de tetrafósforo
N_2O_5	pentóxido de dinitrógeno	IF_7	heptafluoruro de yodo

TABLA 2.11

Hay algunos nombres comunes que encontrará a medida que continúe su estudio de la química. Por ejemplo, aunque el NO se llama a menudo óxido nítrico, su nombre correcto es monóxido de nitrógeno. Del mismo modo, el N_2O se conoce como óxido nitroso aunque nuestras normas especificarían el nombre de monóxido de dinitrógeno. (Y el H_2O suele llamarse agua, no monóxido de dihidrógeno). Debe memorizar los nombres comunes de los compuestos a medida que los encuentre.

EJEMPLO 2.14

Nombrar compuestos covalentes

Nombre los siguientes compuestos covalentes:

(a) SF_6

(b) N_2O_3

(c) Cl_2O_7

(d) P_4O_6

Solución

Como estos compuestos están formados únicamente por no metales, utilizamos prefijos para designar el número de átomos de cada elemento:

(a) hexafluoruro de azufre

(b) trióxido de dinitrógeno

(c) heptóxido de dicloro

(d) hexóxido de tetrafósforo

Compruebe lo aprendido

Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos:

(a) pentacloruro de fósforo

(b) monóxido de dinitrógeno

(c) heptafluoruro de yodo

(d) tetracloruro de carbono

Respuesta:

(a) PCl_5; (b) N_2O; (c) IF_7; (d) CCl_4

ENLACE AL APRENDIZAJE

La siguiente página web (http://openstax.org/l/16chemcompname) permite practicar el nombre de los compuestos químicos y la escritura de las fórmulas químicas. Puede elegir compuestos iónicos binarios, poliatómicos y de carga variable, así como compuestos moleculares.

Ácidos binarios

Algunos compuestos que contienen hidrógeno son miembros de una importante clase de sustancias conocidas como ácidos. La química de estos compuestos se explora con más detalle en capítulos posteriores de este texto, pero por ahora bastará con señalar que muchos ácidos liberan iones de hidrógeno, H^+, cuando se disuelven en agua. Para denotar esta propiedad química distintiva, una mezcla de agua con un ácido recibe un nombre derivado del nombre del compuesto. Si el compuesto es un **ácido binario** (formado por hidrógeno y otro elemento no metálico):

1. La palabra "hidrógeno" se cambia por el prefijo *hidro-*
2. El nombre del otro elemento no metálico se modifica añadiendo el sufijo *-ico*
3. La palabra "ácido" se agrega como segunda palabra

Por ejemplo, cuando el gas HCl (cloruro de hidrógeno) se disuelve en agua, la solución se llama *ácido clorhídrico*. Otros ejemplos de esta nomenclatura se muestran en la Tabla 2.12.

Nombres de algunos ácidos simples

Nombre del gas	Nombre del ácido
HF(*g*), fluoruro de hidrógeno	HF(*aq*), ácido hidrofluorhídrico
HCl(*g*), cloruro de hidrógeno	HCl(*aq*), ácido clorhídrico
HBr(*g*), bromuro de hidrógeno	HBr(*aq*), ácido bromhídrico
HI(*g*), yoduro de hidrógeno	HI(*aq*), ácido yodhídrico
H_2S(*g*), sulfuro de hidrógeno	H_2S(*aq*), ácido hidrosulfúrico

TABLA 2.12

Oxiácidos

Muchos compuestos que contienen tres o más elementos (como los compuestos orgánicos o de coordinación) están sujetos a reglas de nomenclatura especializadas que aprenderá más adelante. Sin embargo, hablaremos brevemente de los importantes compuestos conocidos como **oxiácidos**, compuestos que contienen hidrógeno, oxígeno y al menos otro elemento, y que se enlazan de tal manera que imparten propiedades ácidas al compuesto (aprenderá los detalles de esto en un capítulo posterior). Los oxiácidos típicos están formados por hidrógeno combinado con un ion poliatómico que contiene oxígeno. Para nombrar a los oxiácidos:

1. Omita el "hidrógeno"
2. Comience con el nombre de la raíz del anión
3. Sustituya *–ato* con *–ico*, o *–ito* con *–oso*
4. Añada "ácido"

Por ejemplo, consideremos el H_2CO_3 (que podríamos llamar "carbonato de hidrógeno"). Para nombrarlo correctamente, se omite el "hidrógeno"; se sustituye el *–ato* de carbonato por *–ico*; y se añade ácido, por lo que su nombre es ácido carbónico. Otros ejemplos se encuentran en la Tabla 2.13. Hay algunas excepciones al método general de denominación (por ejemplo, el H_2SO_4 se denomina ácido sulfúrico, no ácido súlfico, y el H_2SO_3 es ácido sulfuroso, no ácido sulfoso).

Nombres de oxiácidos comunes

Fórmula	Nombre del anión	Nombre del ácido
$HC_2H_3O_2$	acetato	ácido acético
HNO_3	nitrato	ácido nítrico
HNO_2	nitrito	ácido nitroso
$HClO_4$	perclorato	ácido perclórico
H_2CO_3	carbonato	ácido carbónico
H_2SO_4	sulfato	ácido sulfúrico
H_2SO_3	sulfito	ácido sulfuroso
H_3PO_4	fosfato	ácido fosfórico

TABLA 2.13

Términos clave

ácido binario compuesto que contiene hidrógeno y otro elemento, unido de forma que le confiere propiedades ácidas (capacidad de liberar iones H^+ cuando se disuelve en agua)
actínidos metal de transición interna en la parte inferior de las dos últimas filas de la tabla periódica
anión átomo o molécula con carga negativa (contiene más electrones que protones)
calcógeno elemento del grupo 16
catión átomo o molécula con carga positiva (contiene menos electrones que protones)
compuesto binario compuesto que contiene dos elementos diferentes.
compuesto covalente (también, compuesto molecular) compuesto de moléculas formadas por átomos de dos o más elementos diferentes
compuesto iónico compuesto formado por cationes y aniones combinados en proporciones, dando lugar a una sustancia eléctricamente neutra
compuesto molecular (también, compuesto covalente) compuesto de moléculas formadas por átomos de dos o más elementos diferentes
Dalton (Da) unidad alternativa equivalente a la unidad de masa atómica
electrón partícula subatómica de carga negativa, de masa relativamente baja, situada fuera del núcleo
elemento del grupo principal (también, elemento representativo) elemento de los grupos 1, 2 y 13 al 18
elemento representativo (también, elemento del grupo principal) elemento en las columnas 1, 2 y 12 a 18
enlace covalente fuerza de atracción entre los núcleos de los átomos de una molécula y los pares de electrones entre los átomos
enlace iónico fuerzas electrostáticas de atracción entre los iones de carga opuesta de un compuesto iónico
fórmula empírica fórmula que muestra la composición de un compuesto dada como la relación más simple de números enteros de átomos
fórmula estructural muestra los átomos de una molécula y cómo están conectados
fórmula molecular fórmula que indica la composición de una molécula de un compuesto y da el número real de átomos de cada elemento en una molécula del compuesto.
gas inerte (también, gas noble) elemento del grupo 18
gas noble (también, gas inerte) elemento del grupo 18
grupo columna vertical de la tabla periódica
halógeno elemento del grupo 17
hidrato compuesto que contiene una o más moléculas de agua unidas dentro de sus cristales
ion átomo o molécula con carga eléctrica (contiene un número desigual de protones y electrones)
ion monoatómico ion compuesto por un solo átomo
ion poliatómico ion compuesto por más de un átomo
isómero estructural una de las dos sustancias que tienen la misma fórmula molecular, pero diferentes propiedades físicas y químicas porque sus átomos están enlazados de forma diferente
isómeros compuestos con la misma fórmula química, pero con estructuras diferentes
isómeros espaciales compuestos en los que las orientaciones relativas de los átomos en el espacio difieren
isótopos átomos que contienen el mismo número de protones, pero diferente número de neutrones
lantánido metal de transición interna en la parte superior de las dos filas inferiores de la tabla periódica
ley de composición constante (también, ley de las proporciones definidas) todas las muestras de un compuesto puro contienen los mismos elementos en las mismas proporciones en masa
ley de las proporciones definidas (también, ley de composición constante) todas las muestras de un compuesto puro contienen los mismos elementos en las mismas proporciones en masa
ley de las proporciones múltiples cuando dos elementos reaccionan para formar más de un compuesto, una masa fija de un elemento reacciona con masas del otro elemento en una proporción de números enteros sencillos
ley periódica las propiedades de los elementos son función periódica de sus números atómicos.
masa atómica masa media de los átomos de un elemento, expresada en u
metal elemento brillante, maleable, buen conductor del calor y la electricidad
metal alcalino elemento del grupo 1
metal alcalinotérreo elemento del grupo 2
metal de transición elemento de los grupos 3 al 12 (más estrictamente definido, 3 al 11; vea el capítulo sobre metales de transición y química de coordinación)
metal de transición interna (también, lantánido o actínido) elemento en las dos filas inferiores; si está en la primera fila, también se llama lantánido, o si está en la segunda fila, también se llama actínido
metaloide elemento que conduce el calor y la electricidad moderadamente bien, y que posee

algunas propiedades de los metales y otras de los no metales

neutrón partícula subatómica sin carga situada en el núcleo

no metálico elemento que parece opaco, mal conductor del calor y la electricidad

nomenclatura sistema de reglas para nombrar objetos de interés

núcleo centro masivo y cargado positivamente de un átomo formado por protones y neutrones

número atómico (Z) número de protones en el núcleo de un átomo

número de masa (A) suma del número de neutrones y protones en el núcleo de un átomo

oxiácido compuesto que contiene hidrógeno, oxígeno y otro elemento, unidos de forma que le confieren propiedades ácidas (capacidad de liberar iones H^+ al disolverse en agua)

oxianión anión poliatómico compuesto por un átomo central unido a átomos de oxígeno

partícula alfa (partícula α) partícula con carga positiva formada por dos protones y dos neutrones

periodo (también, serie) fila horizontal de la tabla periódica

pnictógeno elemento del grupo 15

protón partícula subatómica de carga positiva situada en el núcleo

serie (también, periodo) fila horizontal de la tabla periódica

símbolo químico abreviatura de una, dos o tres letras utilizadas para representar un elemento o sus átomos

tabla periódica tabla de los elementos que sitúa cerca elementos con propiedades químicas similares

teoría atómica de Dalton conjunto de postulados que establecieron las propiedades fundamentales de los átomos

unidad de carga fundamental (también llamada carga elemental) es igual a la magnitud de la carga de un electrón (e) donde e = $1{,}602 \times 10^{-19}$ C

unidad de masa atómica (uma) (también, unidad de masa atómica unificada, u, o Dalton, Da) unidad de masa igual a $\frac{1}{12}$ de la masa de un átomo de ^{12}C

unidad de masa atómica unificada (u) unidad alternativa equivalente a la unidad de masa atómica

Ecuaciones clave

$$\text{masa media} = \sum_i (\text{abundancia fraccionada} \times \text{masa isotópica})_i$$

Resumen

2.1 Las primeras ideas de la teoría atómica

Los antiguos griegos propusieron que la materia está formada por partículas extremadamente pequeñas llamadas átomos. Dalton postuló que cada elemento tiene un tipo de átomo característico que difiere en sus propiedades de los átomos de todos los demás elementos, y que los átomos de diferentes elementos pueden combinarse en proporciones fijas, sencillas y enteras para formar compuestos. Las muestras de un determinado compuesto tienen todas las mismas proporciones elementales en masa. Cuando dos elementos forman compuestos diferentes, una masa determinada de un elemento se combina con masas del otro elemento en una relación de números enteros sencilla. Durante cualquier cambio químico, los átomos no se crean ni se destruyen.

2.2 Evolución de la teoría atómica

Aunque nadie ha visto realmente el interior de un átomo, los experimentos han demostrado mucho sobre la estructura atómica. El tubo de rayos catódicos de Thomson demostró que los átomos contienen pequeñas partículas con carga negativa llamadas electrones. Millikan descubrió que existe una carga eléctrica fundamental: la carga de un electrón. El experimento de la lámina de oro de Rutherford demostró que los átomos tienen un núcleo pequeño, denso y con carga positiva; las partículas con carga positiva dentro del núcleo se llaman protones. Chadwick descubrió que el núcleo también contiene partículas neutras llamadas neutrones. Soddy demostró que los átomos de un mismo elemento pueden diferir en masa, lo que se denomina isótopos.

2.3 Estructura atómica y simbolismo

Un átomo está formado por un pequeño núcleo con carga positiva rodeado de electrones. El núcleo contiene protones y neutrones; su diámetro es aproximadamente unas 100.000 veces menor que el del átomo. La masa de un átomo suele expresarse en unidades de masa atómica (u), lo que se denomina masa atómica. Una u se define exactamente como $\frac{1}{12}$ de la masa de un átomo de carbono-12 y es igual a $1{,}6605 \times 10^{-24}$ g.

Los protones son partículas relativamente pesadas con una carga de 1+ y una masa de 1,0073 u. Los neutrones son partículas relativamente pesadas, sin carga y con una masa de 1,0087 u. Los electrones son partículas ligeras con una carga de 1 y una masa de 0,00055 u. El número de protones en el núcleo se llama número atómico (Z) y es la propiedad que define la identidad elemental de un átomo. La suma de los números de protones y neutrones del núcleo se denomina número de masa y, expresado en u, es aproximadamente igual a la masa del átomo. Un átomo es neutro cuando contiene igual número de electrones y protones.

Los isótopos de un elemento son átomos con el mismo número atómico, pero diferente número de masa; los isótopos de un elemento, por lo tanto, difieren entre sí solo en el número de neutrones dentro del núcleo. Cuando un elemento natural está compuesto por varios isótopos, la masa atómica del elemento representa el promedio de las masas de los isótopos implicados. Un símbolo químico identifica los átomos de una sustancia mediante símbolos, que son abreviaturas de una, dos o tres letras para los átomos.

2.4 Fórmulas químicas

Una fórmula molecular utiliza símbolos químicos y subíndices para indicar el número exacto de los diferentes átomos de una molécula o compuesto. Una fórmula empírica da la relación más simple de números enteros de átomos en un compuesto. Una fórmula estructural indica la disposición de los enlaces de los átomos en la molécula. Los modelos de barras y esferas y de espacio lleno muestran la disposición geométrica de los átomos en una molécula. Los isómeros son compuestos con la misma fórmula molecular, pero con distinta disposición de los átomos.

2.5 La tabla periódica

El descubrimiento de la recurrencia periódica de propiedades similares entre los elementos condujo a la formulación de la tabla periódica, en la que los elementos están dispuestos en orden de número atómico creciente en filas conocidas como periodos y columnas conocidas como grupos. Los elementos del mismo grupo de la tabla periódica tienen propiedades químicas similares. Los elementos pueden clasificarse como metales, metaloides y no metales, o como elementos del grupo principal, metales de transición y metales de transición interna. Los grupos están numerados del 1 al 18 de izquierda a derecha. Los elementos del grupo 1 se conocen como metales alcalinos, los del grupo 2 son los metales alcalinotérreos, los del 15 son los pnictógenos, los del 16 son los calcógenos, los del 17 son los halógenos, y los del 18 son los gases nobles.

2.6 Compuestos iónicos y moleculares

Los metales (especialmente los de los grupos 1 y 2) tienden a perder el número de electrones que los dejaría con el mismo número de electrones que el gas noble anterior en la tabla periódica. De este modo, se forma un ion con carga positiva. Del mismo modo, los no metales (especialmente los de los grupos 16 y 17 y, en menor medida, los del grupo 15) pueden ganar el número de electrones necesario para proporcionar a los átomos el mismo número de electrones que en el siguiente gas noble de la tabla periódica. Por tanto, los no metales tienden a formar iones negativos. Los iones con carga positiva se llaman cationes y los de carga negativa, aniones. Los iones pueden ser monoatómicos (contienen un solo átomo) o poliatómicos (contienen más de un átomo).

Los compuestos que contienen iones se llaman compuestos iónicos. Los compuestos iónicos se forman generalmente a partir de metales y no metales. Los compuestos que no contienen iones, sino que están formados por átomos fuertemente unidos en moléculas (grupos de átomos sin carga que se comportan como una sola unidad), se llaman compuestos covalentes. Los compuestos covalentes suelen formarse a partir de dos no metales.

2.7 Nomenclatura química

Los químicos utilizan reglas de nomenclatura para nombrar claramente los compuestos. Los compuestos iónicos y moleculares se nombran con métodos algo diferentes. Los compuestos iónicos binarios suelen estar formados por un metal y un no metal. Primero se escribe el nombre del metal, seguido del nombre del no metal con su terminación cambiada a *uro/ido*. Por ejemplo, el K_2O se llama óxido de potasio. Si el metal puede formar iones con diferentes cargas, un número romano entre paréntesis sigue al nombre del metal para especificar su carga. Así, el $FeCl_2$ es cloruro de hierro(II) y el $FeCl_3$ es cloruro de hierro(III). Algunos compuestos contienen iones poliatómicos; hay que memorizar los nombres de los iones poliatómicos más comunes. Los compuestos moleculares pueden formar compuestos con diferentes proporciones de sus elementos, por lo que se utilizan prefijos para especificar el número de átomos de cada elemento en una molécula del compuesto. Algunos ejemplos son el SF_6, hexafluoruro de azufre, y el N_2O_4, tetróxido de dinitrógeno. Los ácidos son una clase importante de compuestos que contienen hidrógeno y tienen reglas de nomenclatura especiales. Los ácidos binarios se

nombran utilizando el prefijo *hidro-*, cambiando el sufijo *-uro* por *-ico* y añadiendo "ácido"; HCl es ácido clorhídrico. Los oxiácidos se nombran cambiando la terminación del anión (*–ato* a *–ico* e *–ito* a *–oso*), y añadiendo "ácido"; H_2CO_3 es ácido carbónico.

Ejercicios

2.1 Las primeras ideas de la teoría atómica

1. En el siguiente dibujo, las esferas verdes representan átomos de un determinado elemento. Las esferas moradas representan átomos de otro elemento. Si las esferas de diferentes elementos se tocan, forman parte de una sola unidad de un compuesto. El siguiente cambio químico representado por estas esferas puede violar una de las ideas de la teoría atómica de Dalton. ¿Cuál?



Materia prima Productos del cambio

2. ¿Qué postulado de la teoría de Dalton es coherente con la siguiente observación relativa a los pesos de los reactivos y los productos? Cuando se calientan 100 gramos de carbonato de calcio sólido, se producen 44 gramos de dióxido de carbono y 56 gramos de óxido de calcio.

3. Identifique qué postulado de la teoría de Dalton es violado por las siguientes observaciones: 59,95 % de una muestra de dióxido de titanio es titanio; el 60,10 % de otra muestra de dióxido de titanio es titanio.

4. Se analizan muestras del compuesto X, Y y Z, y los resultados se muestran aquí.

Compuesto	Descripción	Masa de carbono	Masa de hidrógeno
X	líquido claro, incoloro, con fuerte olor	1,776 g	0,148 g
Y	líquido claro, incoloro, con fuerte olor	1,974 g	0,329 g
Z	líquido claro, incoloro, con fuerte olor	7,812 g	0,651 g

¿Proporcionan estos datos ejemplos de la ley de las proporciones definidas, de la ley de las proporciones múltiples, de ninguna de ellas o de ambas? ¿Qué le dicen estos datos sobre los compuestos X, Y y Z?

2.2 Evolución de la teoría atómica

5. La existencia de isótopos viola una de las ideas originales de la teoría atómica de Dalton. ¿Cuál?

6. ¿En qué se parecen los electrones y los protones? ¿En qué se diferencian?

7. ¿En qué se parecen los protones y los neutrones? ¿En qué se diferencian?

8. Predecir y probar el comportamiento de las partículas α disparadas a un átomo modelo "pudín de pasas".
(a) Prediga las trayectorias que siguen las partículas α que se disparan a los átomos con una estructura del modelo del pudín de pasas de Thomson. Explique por qué espera que las partículas α tomen estas trayectorias.
(b) Si se disparan partículas α de mayor energía que las de (a) a los átomos de pudín de pasas, prediga en qué se diferenciarán sus trayectorias de las de las partículas α de menor energía. Explique su razonamiento.
(c) Compruebe ahora sus predicciones de (a) y (b). Abra la simulación de dispersión de Rutherford (http://openstax.org/l/16PhetScatter) y seleccione la pestaña “Plum Pudding Atom” ("Átomo de pudín de pasas"). Ajuste la “Alpha Particles Energy” ("Energía de las partículas alfa") en "min", y seleccione “show traces” (“mostrar la trayectoria"). Haga clic en el cañón para empezar a disparar partículas α. ¿Coincide esto con su predicción de (a)? Si no es así, explique por qué la trayectoria real sería la que se muestra en la simulación. Pulse el botón de pausa o “Reset All” (Reiniciar todo). Ajuste “Alpha Particles Energy” ("Energía de las partículas alfa") en "max", y empiece a disparar partículas α. ¿Coincide esto con su predicción de (b)? Si no es así, explique el efecto del aumento de la energía en las trayectorias reales que se muestran en la simulación.

9. Predecir y probar el comportamiento de las partículas α disparadas en un modelo de átomo de Rutherford.
(a) Prediga las trayectorias que siguen las partículas α que se disparan a los átomos con una estructura de modelo de átomo de Rutherford. Explique por qué espera que las partículas α tomen estas trayectorias.
(b) Si se disparan partículas α de mayor energía que las de (a) a los átomos de Rutherford, prediga en qué se diferenciarán sus trayectorias de las de las partículas α de menor energía. Explique su razonamiento.
(c) Prediga cómo diferirán las trayectorias que siguen las partículas α si se disparan contra átomos de Rutherford de elementos distintos del oro. ¿Qué factor espera que cause esta diferencia en las trayectorias, y por qué?
(d) Compruebe ahora sus predicciones de (a), (b) y (c). Abra la simulación de dispersión Rutherford (http://openstax.org/l/16PhetScatter) y seleccione la pestaña “Rutherford Atom” ("Átomo Rutherford"). Debido a la escala de la simulación, es mejor empezar con un núcleo pequeño, así que seleccione "20" tanto para los protones como para los neutrones, "min" para la energía, “show traces” (“mostrar la trayectoria”) y luego empiece a disparar partículas α. ¿Coincide esto con su predicción de (a)? Si no es así, explique por qué la trayectoria real sería la que se muestra en la simulación. Pause o reinicie, ajuste la energía al "máx" y comience a disparar partículas α. ¿Coincide esto con su predicción de (b)? Si no es así, explique el efecto del aumento de la energía en la trayectoria real tal y como se muestra en la simulación. Pause o reinicie, seleccione "40" para protones y neutrones, "min" para la energía, “show traces” (“mostrar la trayectoria”) y dispare. ¿Coincide esto con su predicción de (c)? Si no es así, explique por qué la trayectoria real sería la que se muestra en la simulación. Repita esta operación con un número mayor de protones y neutrones. ¿Qué generalización puede hacer con respecto al tipo de átomo y el efecto en la trayectoria de las partículas α? Sea claro y específico.

2.3 Estructura atómica y simbolismo

10. ¿En qué sentido son siempre diferentes los isótopos de un mismo elemento? ¿En qué sentido son siempre iguales?

11. Escriba el símbolo de cada uno de los siguientes iones:
(a) el ion con carga 1+, número atómico 55 y número de masa 133
(b) el ion con 54 electrones, 53 protones y 74 neutrones
(c) el ion de número atómico 15, número de masa 31 y carga 3−
(d) el ion con 24 electrones, 30 neutrones y una carga 3+

12. Escriba el símbolo de cada uno de los siguientes iones:
(a) el ion con carga 3+, 28 electrones y un número de masa de 71
(b) el ion con 36 electrones, 35 protones y 45 neutrones
(c) el ion con 86 electrones, 142 neutrones y una carga 4+
(d) el ion con carga 2+, número atómico 38 y número de masa 87

13. Abra la simulación de Construir un átomo (http://openstax.org/l/16PhetAtomBld) y haga clic en el ícono del átomo.
(a) Escoja uno de los 10 primeros elementos que le gustaría construir e indique su símbolo.
(b) Arrastre protones, neutrones y electrones a la plantilla del átomo para formar un átomo de su elemento. Indique el número de protones, neutrones y electrones de su átomo, así como la carga neta y el número de masa.
(c) Haga clic en "Carga neta" y "Número de masa", compruebe sus respuestas a la (b) y corríjalas, si es necesario.
(d) Prediga si su átomo será estable o inestable. Explique su razonamiento.
(e) Marque la casilla “Estable/Inestable". ¿Su respuesta de la letra (d) era correcta? Si no es así, primero prediga lo que puede hacer para crear un átomo estable de su elemento, y luego constrúyalo y revise si funciona. Explique su razonamiento.

14. Abra la simulación de Construir un átomo (http://openstax.org/l/16PhetAtomBld).
(a) Arrastre protones, neutrones y electrones a la plantilla de átomos para hacer un átomo neutro de Oxígeno-16 y escriba el símbolo del isótopo para este átomo.
(b) Añada ahora dos electrones más para formar un ion y escriba el símbolo del ion que ha creado.

15. Abra la simulación de Construir un átomo (http://openstax.org/l/16PhetAtomBld).
(a) Arrastre protones, neutrones y electrones a la plantilla del átomo para formar un átomo neutro de Litio-6 y escriba el símbolo del isótopo para este átomo.
(b) Ahora elimine un electrón para formar un ion y escriba el símbolo del ion que ha creado.

16. Determine el número de protones, neutrones y electrones en los siguientes isótopos que se utilizan en los diagnósticos médicos:
(a) número atómico 9, número de masa 18, carga de 1-
(b) número atómico 43, número de masa 99, carga de 7+
(c) número atómico 53, número de masa atómica 131, carga de 1-
(d) número atómico 81, número de masa atómica 201, carga de 1+
(e) Nombre los elementos de las partes (a), (b), (c) y (d).

17. A continuación, se presentan las propiedades de los isótopos de dos elementos esenciales en nuestra dieta. Determine el número de protones, neutrones y electrones de cada uno y nómbrelos.
(a) número atómico 26, número de masa 58, carga de 2+
(b) número atómico 53, número de masa 127, carga de 1-

18. Indique el número de protones, electrones y neutrones en los átomos neutros de cada uno de los siguientes isótopos:
(a) $^{10}_{5}\mathrm{B}$
(b) $^{199}_{80}\mathrm{Hg}$
(c) $^{63}_{29}\mathrm{Cu}$
(d) $^{13}_{6}\mathrm{C}$
(e) $^{77}_{34}\mathrm{Se}$

19. Indique el número de protones, electrones y neutrones en los átomos neutros de cada uno de los siguientes isótopos:
(a) $^{7}_{3}\mathrm{Li}$
(b) $^{125}_{52}\mathrm{Te}$
(c) $^{109}_{47}\mathrm{Ag}$
(d) $^{15}_{7}\mathrm{N}$
(e) $^{31}_{15}\mathrm{P}$

20. Haga clic en el sitio (http://openstax.org/l/16PhetAtomMass) y seleccione la pestaña “Mix Isotopes” (Mezcla de isótopos), oculte las casillas “Percent Composition” (Composición porcentual) y “Average Atomic Mass” (Masa atómica promedio) y luego seleccione el elemento boro.
(a) Escriba los símbolos de los isótopos del boro que se muestran como naturales en cantidades significativas.
(b) Prediga las cantidades relativas (porcentajes) de estos isótopos de boro que se encuentran en la naturaleza. Explique los motivos de su elección.
(c) Añada isótopos a la caja negra para hacer una mezcla que coincida con su predicción en (b). Puede arrastrar los isótopos desde sus bandejas o hacer clic en "Más" y luego mover los deslizadores a las cantidades adecuadas.
(d) Revele las casillas "Composición porcentual" y "Masa atómica promedio". ¿En qué medida coincide su mezcla con su predicción? Si es necesario, ajuste las cantidades de isótopos para que coincidan con su predicción.
(e) Seleccione la mezcla de isótopos de la "Naturaleza" y compárela con su predicción. ¿Qué tan bien se compara su predicción con la mezcla que se produce de forma natural? Explique. Si es necesario, ajuste sus cantidades para que se parezcan lo más posible a las de la "Naturaleza".

21. Repita el Ejercicio 2.20 utilizando un elemento que tenga tres isótopos naturales.

22. Un elemento tiene las siguientes abundancias naturales y masas isotópicas: 90.92 % de abundancia con 19,99 u, 0,26 % de abundancia con 20,99 u y 8,82 % de abundancia con 21,99 u. Calcule la masa atómica promedio de este elemento.

23. Las masas atómicas promedio indicadas por la IUPAC se basan en un estudio de resultados experimentales. El bromo tiene dos isótopos, $^{79}\mathrm{Br}$ y $^{81}\mathrm{Br}$, cuyas masas (78,9183 y 80,9163 u, respectivamente) y abundancias (50,69 % y 49,31 %, respectivamente) se determinaron en experimentos anteriores. Calcule la masa atómica promedio del bromo a partir de estos experimentos.

24. Se pueden observar variaciones en la masa atómica promedio de los elementos obtenidos de diferentes fuentes. El litio es un ejemplo de ello. La composición isotópica del litio de los minerales naturales es del 7,5 % de ^{6}Li y del 92,5 % de ^{7}Li, que tienen masas de 6,01512 u y 7,01600 u, respectivamente. Una fuente comercial de litio, reciclada de una fuente militar, tenía un 3,75 % de ^{6}Li (y el resto de ^{7}Li). Calcule los valores medios de masa atómica para cada una de estas dos fuentes.

25. Las masas atómicas promedio de algunos elementos pueden variar, dependiendo de las fuentes de sus minerales. El boro natural consta de dos isótopos con masas conocidas con exactitud (^{10}B, 10,0129 u y ^{11}B, 11,00931 u). La masa atómica real del boro puede variar entre 10,807 y 10,819, dependiendo de si la fuente mineral es de Turquía o de los Estados Unidos. Calcule las abundancias porcentuales que conducen a los dos valores de las masas atómicas promedio del boro de estos dos países.

26. La relación de abundancia ^{18}O:^{16}O en algunos meteoritos es mayor que la utilizada para calcular la masa atómica promedio del oxígeno en la Tierra. ¿La masa media de un átomo de oxígeno en estos meteoritos es mayor, menor o igual que la de un átomo de oxígeno terrestre?

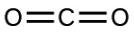
2.4 Fórmulas químicas

27. Explique por qué difieren el símbolo de un átomo del elemento oxígeno y la fórmula de una molécula de oxígeno.

28. Explique por qué difieren el símbolo del elemento azufre y la fórmula de una molécula de azufre.

29. Escriba las fórmulas moleculares y empíricas de los siguientes compuestos:

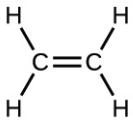
(a)



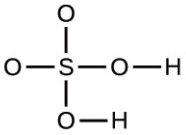
(b)



(c)

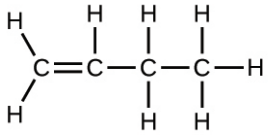


(d)

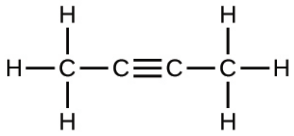


30. Escriba las fórmulas moleculares y empíricas de los siguientes compuestos:

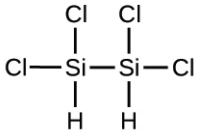
(a)



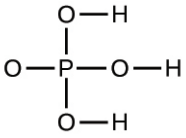
(b)



(c)



(d)



31. Determine las fórmulas empíricas de los siguientes compuestos:

(a) cafeína, $C_8H_{10}N_4O_2$

(b) sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$

(c) peróxido de hidrógeno, H_2O_2

(d) glucosa, $C_6H_{12}O_6$

(e) ácido ascórbico (vitamina C), $C_6H_8O_6$

32. Determine las fórmulas empíricas de los siguientes compuestos:

(a) ácido acético, $C_2H_4O_2$

(b) ácido cítrico, $C_6H_8O_7$

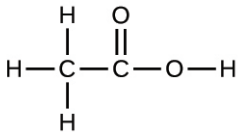
(c) hidracina, N_2H_4

(d) nicotina, $C_{10}H_{14}N_2$

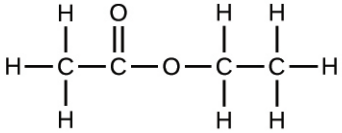
(e) butano, C_4H_{10}

33. Escriba las fórmulas empíricas de los siguientes compuestos:

(a)



(b)



34. Abra la simulación “Build a Molecule” (Construir una molécula) (http://openstax.org/l/16molbuilding) y seleccione la pestaña “Larger Molecules” (Moléculas más grandes). Seleccione el "Kit" de un átomo apropiado para construir una molécula con dos átomos de carbono y seis de hidrógeno. Arrastre los átomos al espacio sobre el "Kit" para hacer una molécula. Un nombre aparecerá cuando haya hecho una molécula real que exista (aunque no sea la que quiere). Puede utilizar la herramienta de tijera para separar los átomos si quiere cambiar las conexiones. Presione en “3D” para ver la molécula y observe las posibilidades de rellenar el espacio y de esfera y barra.
(a) Dibuje la fórmula estructural de esta molécula e indique su nombre.
(b) ¿Puede ordenar estos átomos de alguna manera para hacer un compuesto diferente?

35. Utilice la simulación de Construir una molécula (http://openstax.org/l/16molbuilding) para repetir Ejercicio 2.34, pero construya una molécula con dos carbonos, seis hidrógenos y un oxígeno.
(a) Dibuje la fórmula estructural de esta molécula e indique su nombre.
(b) ¿Puede ordenar estos átomos para formar una molécula diferente? Si es así, dibuje su fórmula estructural e indique su nombre.
(c) ¿En qué coinciden las moléculas dibujadas en (a) y (b)? ¿En qué se diferencian? ¿Cómo se llaman (el tipo de relación entre estas moléculas, no sus nombres)?

36. Utilice la simulación de Construir una molécula (http://openstax.org/l/16molbuilding) para repetir el Ejercicio 2.34, pero construya una molécula con tres carbonos, siete hidrógenos y un cloro.
(a) Dibuje la fórmula estructural de esta molécula e indique su nombre.
(b) ¿Puede ordenar estos átomos para formar una molécula diferente? Si es así, dibuje su fórmula estructural e indique su nombre.
(c) ¿En qué coinciden las moléculas dibujadas en (a) y (b)? ¿En qué se diferencian? ¿Cómo se llaman (el tipo de relación entre estas moléculas, no sus nombres)?

2.5 La tabla periódica

37. Según la tabla periódica, clasifique cada uno de los siguientes elementos como metal o no metal, y luego clasifique cada uno como elemento del grupo principal (representativo), metal de transición o metal de transición interna:
(a) uranio
(b) bromo
(c) estroncio
(d) neón
(e) oro
(f) americio
(g) rodio
(h) azufre
(i) carbono
(j) potasio

38. Según la tabla periódica, clasifique cada uno de los siguientes elementos como metal o no metal, y luego clasifique cada uno como elemento del grupo principal (representativo), metal de transición o metal de transición interna:
(a) cobalto
(b) europio
(c) yodo
(d) indio
(e) litio
(f) oxígeno
(g) cadmio
(h) terbio
(i) renio

39. Según la tabla periódica, identifique el miembro más ligero de cada uno de los siguientes grupos:
(a) gases nobles
(b) metales alcalinotérreos
(c) metales alcalinos
(d) calcógenos

40. Según la tabla periódica, identifique el miembro más pesado de cada uno de los siguientes grupos:
(a) metales alcalinos
(b) calcógenos
(c) gases nobles
(d) metales alcalinotérreos

41. Utilice la tabla periódica para dar el nombre y el símbolo de cada uno de los siguientes elementos:
(a) el gas noble en el mismo periodo que el germanio
(b) el metal alcalinotérreo en el mismo periodo que el selenio
(c) el halógeno en el mismo periodo que el litio
(d) el calcógeno en el mismo periodo que el cadmio

42. Utilice la tabla periódica para dar el nombre y el símbolo de cada uno de los siguientes elementos:
(a) el halógeno en el mismo periodo que el metal alcalino con 11 protones
(b) el metal alcalinotérreo en el mismo periodo con el gas noble neutro con 18 electrones
(c) el gas noble de la misma fila que un isótopo con 30 neutrones y 25 protones
(d) el gas noble en el mismo periodo que el oro

43. Escriba un símbolo para cada uno de los siguientes isótopos neutros. Incluya el número atómico y el número de masa de cada uno.
(a) el metal alcalino con 11 protones y un número de masa de 23
(b) el elemento de gas noble con 75 neutrones en su núcleo y 54 electrones en el átomo neutro
(c) el isótopo con 33 protones y 40 neutrones en su núcleo
(d) el metal alcalinotérreo con 88 electrones y 138 neutrones

44. Escriba un símbolo para cada uno de los siguientes isótopos neutros. Incluya el número atómico y el número de masa de cada uno.
(a) el calcógeno con un número de masa de 125
(b) el halógeno cuyo isótopo más longevo es radiactivo
(c) el gas noble, utilizado en la iluminación, con 10 electrones y 10 neutrones
(d) el metal alcalino más ligero con tres neutrones

2.6 Compuestos iónicos y moleculares

45. Según la tabla periódica, prediga si los siguientes cloruros son iónicos o covalentes: KCl, NCl_3, ICl, $MgCl_2$, PCl_5, y CCl_4.

46. Según la tabla periódica, prediga si los siguientes cloruros son iónicos o covalentes: $SiCl_4$, PCl_3, $CaCl_2$, CsCl, $CuCl_2$, y $CrCl_3$.

47. Para cada uno de los siguientes compuestos, indique si es iónico o covalente. Si es iónico, escriba los símbolos de los iones implicados:
(a) NF_3
(b) BaO
(c) $(NH_4)_2CO_3$
(d) $Sr(H_2PO_4)_2$
(e) IBr
(f) Na_2O

48. Para cada uno de los siguientes compuestos, indique si es iónico o covalente, y si es iónico, escriba los símbolos de los iones implicados:
(a) $KClO_4$
(b) $Mg(C_2H_3O_2)_2$
(c) H_2S
(d) Ag_2S
(e) N_2Cl_4
(f) $Co(NO_3)_2$

49. Para cada uno de los siguientes pares de iones, escriba la fórmula del compuesto que formarán:
(a) Ca^{2+}, S^{2-}
(b) NH_4^+, SO_4^{2-}
(c) Al^{3+}, Br^-
(d) Na^+, HPO_4^{2-}
(e) Mg^{2+}, PO_4^{3-}

50. Para cada uno de los siguientes pares de iones, escriba la fórmula del compuesto que formarán:
(a) K^+, O^{2-}
(b) NH_4^+, PO_4^{3-}
(c) Al^{3+}, O^{2-}
(d) Na^+, CO_3^{2-}
(e) Ba^{2+}, PO_4^{3-}

2.7 Nomenclatura química

51. Nombre los siguientes compuestos:
(a) CsCl
(b) BaO
(c) K_2S
(d) $BeCl_2$
(e) HBr
(f) AlF_3

52. Nombre los siguientes compuestos:
(a) NaF
(b) Rb_2O
(c) BCl_3
(d) H_2Se
(e) P_4O_6
(f) ICl_3

53. Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos:
(a) bromuro de rubidio
(b) seleniuro de magnesio
(c) óxido de sodio
(d) cloruro de calcio
(e) fluoruro de hidrógeno
(f) fosfuro de galio
(g) bromuro de aluminio
(h) sulfato de amonio

54. Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos:
(a) carbonato de litio
(b) perclorato de sodio
(c) hidróxido de bario
(d) carbonato de amonio
(e) ácido sulfúrico
(f) acetato de calcio
(g) fosfato de magnesio
(h) sulfito de sodio

55. Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos:
(a) dióxido de cloro
(b) tetraóxido de dinitrógeno
(c) fosfuro de potasio
(d) sulfuro de plata(I)
(e) fluoruro de aluminio trihidratado
(f) dióxido de silicio

56. Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos:
(a) cloruro de bario
(b) nitruro de magnesio
(c) dióxido de azufre
(d) tricloruro de nitrógeno
(e) trióxido de dinitrógeno
(f) cloruro de estaño(IV)

57. Cada uno de los siguientes compuestos contiene un metal que puede presentar más de una carga iónica. Nombre estos compuestos:
(a) Cr_2O_3
(b) $FeCl_2$
(c) CrO_3
(d) $TiCl_4$
(e) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$
(f) MoS_2

58. Cada uno de los siguientes compuestos contiene un metal que puede presentar más de una carga iónica. Nombre estos compuestos:
(a) $NiCO_3$
(b) MoO_3
(c) $Co(NO_3)_2$
(d) V_2O_5
(e) MnO_2
(f) Fe_2O_3

59. Los siguientes compuestos iónicos se encuentran en productos domésticos comunes. Escriba las fórmulas de cada compuesto:
(a) fosfato de potasio
(b) sulfato de cobre(II)
(c) cloruro de calcio
(d) óxido de titanio(IV)
(e) nitrato de amonio
(f) bisulfato de sodio (nombre común del hidrogenosulfato de sodio)

60. Los siguientes compuestos iónicos se encuentran en productos domésticos comunes. Nombre cada uno de los compuestos:
(a) $Ca(H_2PO_4)_2$
(b) $FeSO_4$
(c) $CaCO_3$
(d) MgO
(e) $NaNO_2$
(f) KI

61. ¿Cuáles son los nombres de la IUPAC de los siguientes compuestos?
(a) dióxido de manganeso
(b) cloruro de mercurio (Hg_2Cl_2)
(c) nitrato férrico [$Fe(NO_3)_3$]
(d) tetracloruro de titanio
(e) bromuro cúprico ($CuBr_2$)

CAPÍTULO 3
Composición de sustancias y soluciones



FIGURA 3.1 El agua de una piscina es una mezcla compleja de sustancias cuyas cantidades relativas deben mantenerse cuidadosamente para garantizar la salud y la comodidad de las personas que la utilizan (créditos: modificación de la obra de Vic Brincat).

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

3.1 La fórmula de masa y el concepto de mol
3.2 Determinación de fórmulas empíricas y moleculares
3.3 Molaridad
3.4 Otras unidades para las concentraciones de las soluciones

INTRODUCCIÓN Las piscinas han sido durante mucho tiempo un medio popular de recreo, ejercicio y terapia física. Dado que no es práctico llenar las piscinas grandes con agua dulce con frecuencia, el agua de la piscina se trata regularmente con productos químicos para evitar el crecimiento de bacterias y algas dañinas. El mantenimiento adecuado de la piscina requiere la adición periódica de diversos compuestos químicos en cantidades medidas con cuidado. Por ejemplo, la cantidad relativa de iones de calcio, Ca^{2+}, en el agua debe mantenerse dentro de ciertos límites para prevenir la irritación de los ojos y evitar daños en el fondo de la piscina y en las tuberías. Para mantener los niveles adecuados de calcio, se añaden los cationes de calcio al agua en forma de un compuesto iónico que también contiene aniones; por lo tanto, es necesario conocer tanto la cantidad relativa de Ca^{2+} en el compuesto como el volumen de agua de la piscina para conseguir el nivel adecuado de calcio. Los aspectos cuantitativos de la composición de las sustancias (como el compuesto que contiene calcio) y de las mezclas (como el agua de la piscina) son objeto de este capítulo.

3.1 La fórmula de masa y el concepto de mol

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Calcular las fórmulas de masa de los compuestos covalentes e iónicos.
- Definir la unidad de cantidad molar y la cantidad relacionada número de Avogadro. Explicar la relación entre la masa, los moles y el número de átomos o moléculas, y realizar cálculos que relacionen estas cantidades entre sí.

Muchos sostienen que la ciencia química moderna comenzó cuando los científicos empezaron a explorar los aspectos cuantitativos y cualitativos de la química. Por ejemplo, la teoría atómica de Dalton fue un intento de explicar los resultados de las mediciones que le permitieron calcular las masas relativas de los elementos combinados en diversos compuestos. Entender la relación entre las masas de los átomos y las fórmulas químicas de los compuestos nos permite describir cuantitativamente la composición de las sustancias.

Fórmula de masa

En un capítulo anterior de este texto se describía el desarrollo de la unidad de masa atómica, el concepto de masas atómicas promedio y el uso de fórmulas químicas para representar la composición elemental de las sustancias. Estas ideas pueden ampliarse para calcular la **fórmula de masa** de una sustancia sumando las masas atómicas promedio de todos los átomos representados en la fórmula de la sustancia.

Fórmula de masa de las sustancias covalentes

En el caso de las sustancias covalentes, la fórmula representa el número y el tipo de átomos que componen una única molécula de la sustancia; por tanto, la fórmula de masa puede denominarse correctamente masa molecular. Pensemos en el cloroformo ($CHCl_3$), un compuesto covalente que en su día se utilizaba como anestesia quirúrgica y que ahora se emplea principalmente en la producción de tetrafluoroetileno, el componente básico del polímero "antiadherente", el teflón. La fórmula molecular del cloroformo indica que una sola molécula contiene un átomo de carbono, uno de hidrógeno y tres de cloro. La masa molecular promedio de una molécula de cloroformo es, por tanto, igual a la suma de las masas atómicas promedio de estos átomos. La Figura 3.2 resume los cálculos utilizados para obtener la masa molecular del cloroformo, que es de 119,37 u.

Elemento	Cantidad		Masa atómica promedio (average atomic mass, amu)		Subtotal (amu)
C	1	×	12,01	=	12,01
H	1	×	1,008	=	1,008
Cl	3	×	35,45	=	106,35
				Masa molecular	119,37

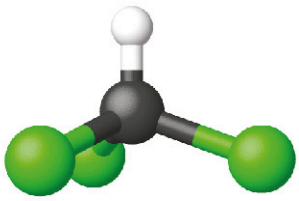


FIGURA 3.2 La masa promedio de una molécula de cloroformo, $CHCl_3$, es de 119,37 u, que es la suma de las masas atómicas promedio de cada uno de sus átomos constituyentes. El modelo muestra la estructura molecular del cloroformo.

Asimismo, la masa molecular de una molécula de aspirina, $C_9H_8O_4$, es la suma de las masas atómicas de nueve átomos de carbono, ocho átomos de hidrógeno y cuatro átomos de oxígeno, que asciende a 180,15 u (Figura 3.3).

Elemento	Cantidad		Masa atómica promedio (average atomic mass, amu)		Subtotal (amu)
C	9	×	12,01	=	108,09
H	8	×	1,008	=	8,064
O	4	×	16,00	=	64,00
				Masa molecular	180,15

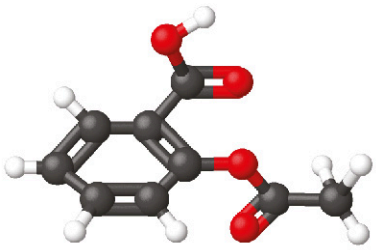


FIGURA 3.3 La masa media de una molécula de aspirina es de 180,15 u. El modelo muestra la estructura molecular de la aspirina, $C_9H_8O_4$.

EJEMPLO 3.1

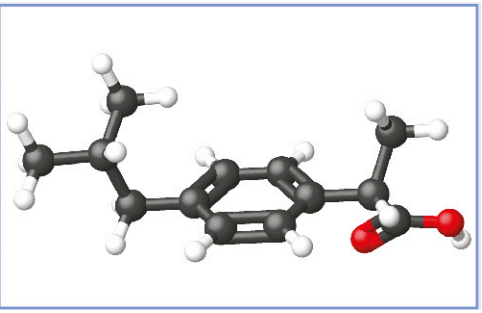
Calcular la masa molecular de un compuesto covalente

El ibuprofeno, $C_{13}H_{18}O_2$, es un compuesto covalente y el ingrediente activo de varios medicamentos populares para el dolor sin receta, como Advil y Motrin. ¿Cuál es la masa molecular (u) de este compuesto?

Solución

Las moléculas de este compuesto están formadas por 13 átomos de carbono, 18 de hidrógeno y 2 de oxígeno. Siguiendo el enfoque descrito anteriormente, la masa molecular media de este compuesto es, por lo tanto, de:

Elemento	Cantidad		Masa atómica promedio (average atomic mass, amu)		Subtotal (amu)
C	13	×	12,01	=	156,13
H	18	×	1,008	=	18,114
O	2	×	16,00	=	32,00
				Masa molecular	206,27



Compruebe lo aprendido

El acetaminofén, $C_8H_9NO_2$, es un compuesto covalente y el ingrediente activo de varios medicamentos populares para el dolor sin receta, como Tylenol. ¿Cuál es la masa molecular (u) de este compuesto?

Respuesta:

151,16 u

Fórmula de masa de los compuestos iónicos

Los compuestos iónicos están formados por cationes y aniones discretos combinados en proporciones que dan lugar a una materia masiva eléctricamente neutra. La fórmula de masa de un compuesto iónico se calcula de la misma manera que la fórmula de masa de los compuestos covalentes: sumando las masas atómicas promedio de todos los átomos de la fórmula del compuesto. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la fórmula de un compuesto iónico no representa la composición de una molécula discreta, por lo que no puede denominarse correctamente "masa molecular".

Como ejemplo, consideremos el cloruro de sodio, NaCl, el nombre químico de la sal de mesa común. El cloruro de sodio es un compuesto iónico formado por cationes de sodio, Na^+, y aniones de cloruro, Cl^-, combinados en una relación 1:1. La fórmula de masa de este compuesto se calcula en 58,44 u (vea la Figura 3.4).

Elemento	Cantidad		Masa atómica promedio (average atomic mass, amu)		Subtotal
Na	1	×	22,99	=	22,99
Cl	1	×	35,45	=	35,45
				Fórmula de masa	58,44

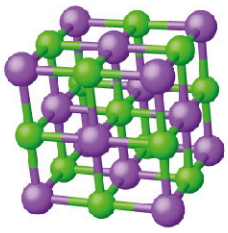


FIGURA 3.4 La sal de mesa, NaCl, contiene un conjunto de iones de sodio y cloruro combinados en una relación de 1:1. Su fórmula de masa es de 58,44 u.

Observe que en este cálculo se han utilizado las masas medias de los átomos neutros de sodio y cloro, en lugar de las masas de los cationes de sodio y los aniones de cloro. Este enfoque es perfectamente aceptable cuando se calcula la fórmula de masa de un compuesto iónico. Aunque un catión de sodio tiene una masa ligeramente menor que un átomo de sodio (ya que le falta un electrón), esta diferencia se verá compensada por el hecho de que un anión de cloruro es ligeramente más masivo que un átomo de cloruro (debido al electrón extra). Además, la masa de un electrón es insignificante con respecto a la masa de un átomo típico. Incluso cuando se calcula la masa de un ion aislado, los electrones faltantes o adicionales pueden generalmente ignorarse, ya que su contribución a la masa total es insignificante, reflejándose solo en los dígitos no significativos que se perderán al redondear adecuadamente la masa calculada. Las pocas excepciones a esta norma son los iones muy ligeros derivados de elementos con masas atómicas conocidas con precisión.

EJEMPLO 3.2

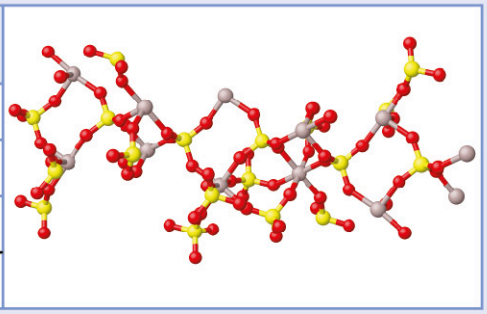
Calcular la fórmula de masa de un compuesto iónico

El sulfato de aluminio, $Al_2(SO_4)_3$, es un compuesto iónico que se utiliza en la fabricación de papel y en diversos procesos de purificación del agua. ¿Cuál es la fórmula de masa (u) de este compuesto?

Solución

La fórmula de este compuesto indica que contiene iones Al^{3+} y SO_4^{2-} combinados en una relación 2:3. Para calcular la fórmula de masa, es útil reescribir la fórmula en el formato más simple, $Al_2S_3O_{12}$. Siguiendo el enfoque descrito anteriormente, la fórmula de masa de este compuesto se calcula de la siguiente manera:

Elemento	Cantidad		Masa atómica promedio (average atomic mass, amu)		Subtotal (amu)
Al	2	×	26,98	=	53,96
S	3	×	32,06	=	96,18
O	12	×	16,00	=	192,00
				Masa molecular	342,14



Compruebe lo aprendido

El fosfato de calcio, $Ca_3(PO_4)_2$, es un compuesto iónico y un antiaglomerante muy común que se añade a los productos alimenticios. ¿Cuál es la fórmula de masa (u) del fosfato de calcio?

Respuesta:
310,18 u

El mol

La identidad de una sustancia se define no solo por los tipos de átomos o iones que contiene, sino por la cantidad de cada tipo de átomo o ion. Por ejemplo, el agua, H_2O, y el peróxido de hidrógeno, H_2O_2, se parecen en que sus respectivas moléculas están compuestas por átomos de hidrógeno y oxígeno. Sin embargo, como una molécula de peróxido de hidrógeno contiene dos átomos de oxígeno, a diferencia de la molécula de agua, que solo tiene uno, ambas sustancias presentan propiedades muy diferentes. Hoy en día, instrumentos sofisticados permiten la medición directa de estos rasgos microscópicos definitorios; sin embargo, los mismos rasgos se derivaron originalmente de la medición de las propiedades macroscópicas (las masas y los volúmenes de las cantidades de materia a granel) utilizando herramientas relativamente simples (balanzas y cristalería volumétrica). Este enfoque experimental requirió la introducción de una nueva unidad para la cantidad de sustancias, el *mol*, que sigue siendo indispensable en la ciencia química moderna.

El *mol* es una unidad de cantidad similar a las unidades familiares como el par, la docena, el bruto, etc. Proporciona una medida específica *del número* de átomos o moléculas en una muestra de materia. Una de las connotaciones latinas de la palabra "mol" es "gran masa" o “gran cantidad", lo que coincide con su uso como nombre de esta unidad. El mol proporciona un vínculo entre una propiedad macroscópica fácil de medir, la masa aparente, y una propiedad fundamental extremadamente importante, el número de átomos, moléculas, etc. Un **mol** de sustancia es la cantidad en la que hay $6{,}02214076 \times 10^{23}$ entidades discretas (átomos o moléculas). Este gran número es una constante fundamental conocida como **número de Avogadro (N_A)** o constante de Avogadro en honor al científico italiano Amedeo Avogadro. Esta constante se indica correctamente con una unidad explícita de "por mol", siendo una versión convenientemente redondeada $6{,}022 \times 10^{23}$/mol.

De acuerdo con su definición como unidad de cantidad, 1 mol de cualquier elemento contiene el mismo número de átomos que 1 mol de cualquier otro elemento. Sin embargo, las masas de 1 mol de diferentes elementos son diferentes, ya que las masas de los átomos individuales son drásticamente diferentes. La **masa molar** de un

elemento (o compuesto) es la masa en gramos de 1 mol de esa sustancia, propiedad que se expresa en unidades de gramos por mol (g/mol) (vea la Figura 3.5).

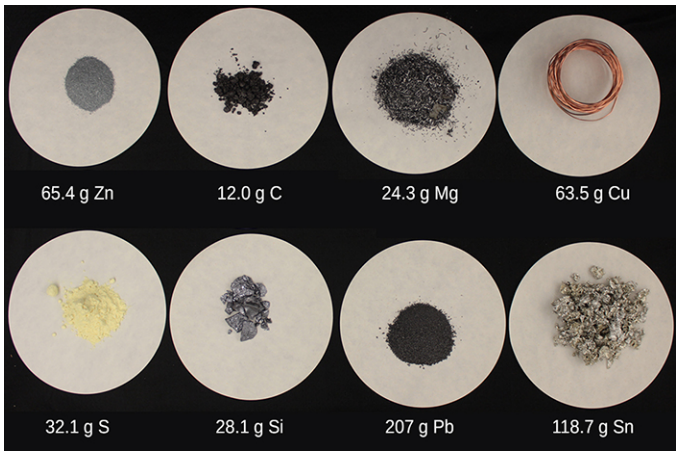


FIGURA 3.5 Cada muestra contiene $6{,}022 \times 10^{23}$ átomos -1,00 mol de átomos. De izquierda a derecha (fila superior): 65,4 g de zinc, 12,0 g de carbono, 24,3 g de magnesio y 63,5 g de cobre. De izquierda a derecha (fila inferior): 32,1 g de azufre, 28,1 g de silicio, 207 g de plomo y 118,7 g de estaño (créditos: modificación del trabajo de Mark Ott).

La masa molar de cualquier sustancia equivale numéricamente a su peso atómico o de fórmula en u. Según la definición de u, un solo átomo ^{12}C pesa 12 u (su masa atómica es de 12 u). Un mol de ^{12}C pesa 12 g (su masa molar es 12 g/mol). Esta relación es válida para todos los elementos, ya que sus masas atómicas se miden en relación con la de la sustancia de referencia de u, ^{12}C. Ampliando este principio, la masa molar de un compuesto en gramos es igualmente equivalente numéricamente a su fórmula de masa en u (Figura 3.6).



FIGURA 3.6 Cada muestra contiene $6{,}02 \times 10^{23}$ moléculas o unidades de fórmula-1,00 mol del compuesto o elemento. En el sentido de las agujas del reloj desde la parte superior izquierda: 130,2 g de $C_8H_{17}OH$ (1-octanol, fórmula de masa 130,2 u), 454,4 g de HgI_2 (yoduro de mercurio(II), fórmula de masa 454,4 u), 32,0 g de CH_3OH (metanol, fórmula de masa 32,0 u) y 256,5 g de S_8 (azufre, fórmula de masa 256,5 u) (créditos: Sahar Atwa).

Elemento	Masa atómica (u) promedio	Masa molar (g/mol)	Átomos/Mol
C	12,01	12,01	$6{,}022 \times 10^{23}$
H	1,008	1,008	$6{,}022 \times 10^{23}$
O	16,00	16,00	$6{,}022 \times 10^{23}$
Na	22,99	22,99	$6{,}022 \times 10^{23}$
Cl	35,45	35,45	$6{,}022 \times 10^{23}$

Aunque la masa atómica y la masa molar son numéricamente equivalentes, hay que tener en cuenta que son enormemente diferentes en términos de escala, como lo representa la gran diferencia en las magnitudes de sus respectivas unidades (u frente a g). Para apreciar la enormidad del mol, considere una pequeña gota de agua que pesa aproximadamente 0,03 g (vea la Figura 3.7). Aunque esto representa solo una pequeña fracción de 1 mol de agua (~18 g), contiene más moléculas de agua de las que se pueden imaginar claramente. Si las moléculas se distribuyeran por igual entre los aproximadamente siete mil millones de habitantes de la Tierra, cada persona recibiría más de 100 mil millones de moléculas.

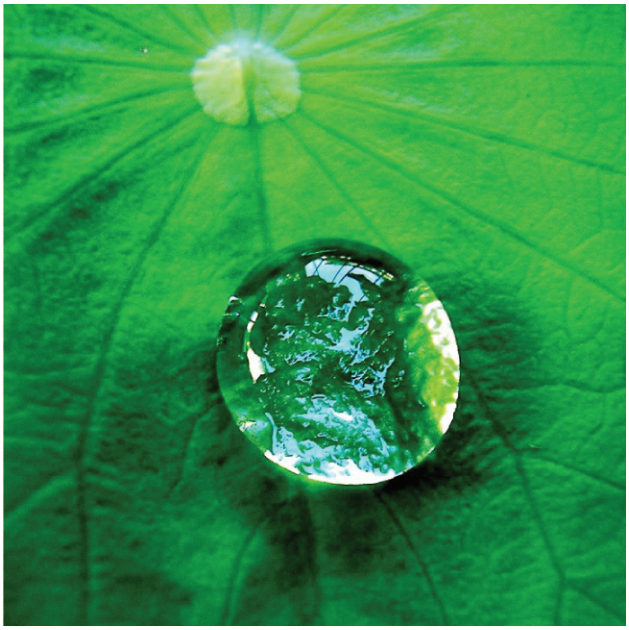


FIGURA 3.7 El número de moléculas en una sola gota de agua es aproximadamente 100.000 millones de veces mayor que el número de personas en la Tierra (créditos: "tanakawho"/Wikimedia commons).

ENLACE AL APRENDIZAJE

El mol se utiliza en química para representar $6{,}022 \times 10^{23}$ de algo, pero puede ser difícil conceptualizar un número tan grande. Vea este video (http://openstax.org/l/16molevideo) y luego complete las preguntas “para pensar" que siguen. Explore más sobre el mol revisando la información en "Dig Deeper" ("Profundizar en el tema").

Las relaciones entre la fórmula de masa, el mol y el número de Avogadro pueden aplicarse para calcular diversas cantidades que describen la composición de sustancias y compuestos, como se demuestra en los siguientes problemas de ejemplo.

EJEMPLO 3.3

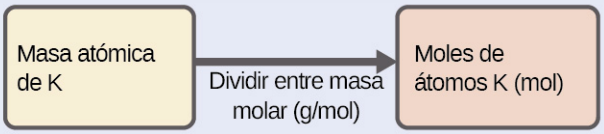
Cálculo de los moles a partir de los gramos de un elemento

Según las normas nutricionales del Departamento de Agricultura de los EE. UU., la necesidad media estimada de potasio en la dieta es de 4,7 g. ¿Cuál es la necesidad media estimada de potasio en moles?

Solución

Se proporciona la masa de K y se solicita la cantidad correspondiente de K en moles. En la tabla periódica, la masa atómica del K es de 39,10 u, por lo que su masa molar es de 39,10 g/mol. La masa dada de K (4,7 g) es un poco más de una décima parte de la masa molar (39,10 g), por lo que una estimación razonable del número de moles sería ligeramente superior a 0,1 mol.

La cantidad molar de una sustancia puede calcularse dividiendo su masa (g) entre su masa molar (g/mol):



El método de factores de conversión admite este enfoque matemático, ya que la unidad "g" se cancela y la respuesta tiene unidades de “mol”.

$$4{,}7\ \cancel{\text{g K}}\left(\frac{\text{mol K}}{39{,}10\ \cancel{\text{g K}}}\right) = 0{,}12\ \text{mol K}$$

La magnitud calculada (0,12 mol K) es coherente con nuestra expectativa aproximada, ya que es un poco mayor que 0,1 mol.

Compruebe lo aprendido

El berilio es un metal ligero que se utiliza para fabricar ventanas transparentes de rayos X para instrumentos de imagen médica. ¿Cuántos moles de Be hay en una ventana de lámina delgada que pesa 3,24 g?

Respuesta:
0,360 mol

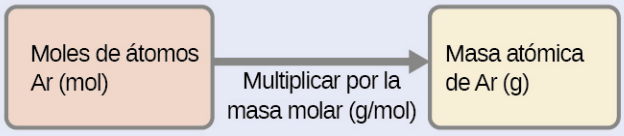
EJEMPLO 3.4

Calcular los gramos a partir de los moles de un elemento

Un litro de aire contiene $9{,}2 \times 10^{-4}$ mol de argón. ¿Cuál es la masa de Ar en un litro de aire?

Solución

Se proporciona la cantidad molar de Ar y debe utilizarse para calcular la masa correspondiente en gramos. Como la cantidad de Ar es inferior a 1 mol, la masa será inferior a la masa de 1 mol de Ar, aproximadamente 40 g. La cantidad molar es aproximadamente una milésima ($\sim 10^{-3}$) de un mol, por lo que la masa correspondiente debería ser aproximadamente una milésima de la masa molar (~0,04 g):



En este caso, la lógica dicta (y el método de factores de conversión apoya) multiplicar la cantidad proporcionada (mol) por la masa molar (g/mol):

$$9{,}2 \times 10^{-4}\ \cancel{\text{mol Ar}}\left(\frac{39{,}95\ \text{g de Ar}}{\cancel{\text{mol Ar}}}\right) = 0{,}037\ \text{g de Ar}$$

El resultado está de acuerdo con nuestras expectativas, alrededor de 0,04 g de Ar.

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es la masa de 2,561 mol de oro?

Respuesta:
504,4 g

EJEMPLO 3.5

Calcular el número de átomos a partir de la masa de un elemento

El cobre se utiliza habitualmente para fabricar cables eléctricos (Figura 3.8). ¿Cuántos átomos de cobre hay en 5,00

g de alambre de cobre?

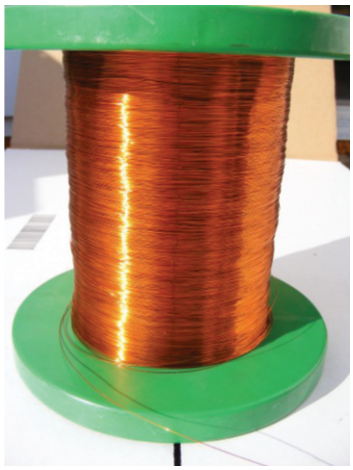
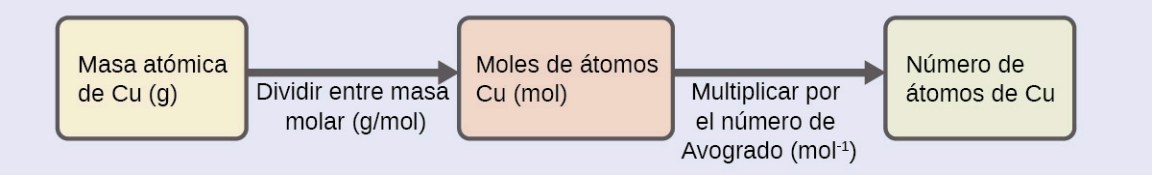


FIGURA 3.8 El alambre de cobre está compuesto por muchos, muchos átomos de Cu (créditos: Emilian Robert Vicol).

Solución

El número de átomos de Cu en el alambre puede derivarse convenientemente de su masa mediante un cálculo de dos pasos: primero se calcula la cantidad molar de Cu y luego se utiliza el número de Avogadro (N_A) para convertir esta cantidad molar en número de átomos de Cu:



Teniendo en cuenta que la masa de la muestra proporcionada (5,00 g) es un poco menos de una décima parte de la masa de 1 mol de Cu (~64 g), una estimación razonable del número de átomos de la muestra sería del orden de una décima parte de N_A, o aproximadamente 10^{22} átomos de Cu. Al realizar el cálculo en dos pasos se obtiene:

$$5{,}00\ \cancel{\text{g Cu}}\left(\frac{\cancel{\text{mol Cu}}}{63{,}55\ \cancel{\text{g de Cu}}}\right)\left(\frac{6{,}022\times10^{23}\ \text{Átomos de Cu}}{\cancel{\text{mol de Cu}}}\right)=4{,}74\times10^{22}\ \text{Átomos de Cu}$$

El método de los factores de conversión produce la cancelación deseada de las unidades, y el resultado calculado es del orden de 10^{22} como se esperaba.

Compruebe lo aprendido

Un buscador de oro en un río recoge 15,00 g de oro puro. ¿Cuántos átomos de Au hay en esta cantidad de oro?

Respuesta:

$4{,}586\times10^{22}$ átomos de Au

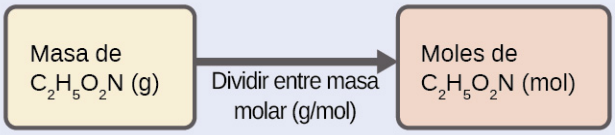
EJEMPLO 3.6

Calcular los moles a partir de los gramos de un compuesto

Nuestro cuerpo sintetiza las proteínas a partir de los aminoácidos. Uno de estos aminoácidos es la glicina, cuya fórmula molecular es $C_2H_5O_2N$. ¿Cuántos moles de moléculas de glicina hay en 28,35 g de glicina?

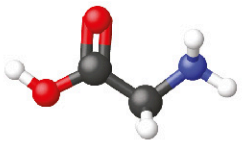
Solución

Calcule el número de moles de un compuesto a partir de su masa siguiendo el mismo procedimiento utilizado para un elemento en el Ejemplo 3.3:



La masa molar de la glicina es necesaria para este cálculo, y se calcula de la misma manera que su masa molecular. Un mol de glicina, $C_2H_5O_2N$, contiene 2 moles de carbono, 5 moles de hidrógeno, 2 moles de oxígeno y 1 mol de nitrógeno:

Elemento	Cantidad (mol de un elemento/ mol de un compuesto)		Masa molar (g/mol de un elemento)		Subtotal (g/mol de un compuesto)
C	2	×	12,01	=	24,02
H	5	×	1,008	=	5,040
O	2	×	16,00	=	32,00
N	1	×	14,007	=	14,007
Masa molecular (g/mol de un compuesto)					75,07



La masa proporcionada de la glicina (~28 g) es un poco más de un tercio de la masa molar (~75 g/mol), por lo que se espera que el resultado calculado sea un poco mayor que un tercio de mol (~0,33 mol). Dividiendo la masa del compuesto por su masa molar se obtiene:

$$28{,}35 \cancel{\text{ g glicina}} \left(\frac{\text{mol de glicina}}{75{,}07 \cancel{\text{ g de glicina}}} \right) = 0{,}378 \text{ mol de glicina}$$

Este resultado es coherente con la estimación aproximada.

Compruebe lo aprendido

¿Cuántos moles de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, hay en una muestra de 25 g de sacarosa?

Respuesta:

0,073 mol

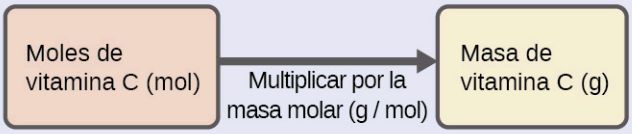
EJEMPLO 3.7

Calcular los gramos a partir de los moles de un compuesto

La vitamina C es un compuesto covalente con la fórmula molecular $C_6H_8O_6$. La cantidad diaria recomendada de vitamina C en la dieta de los niños de 4 a 8 años es de $1{,}42 \times 10^{-4}$ mol. ¿Cuál es la masa de esta asignación en gramos?

Solución

Como en el caso de los elementos, la masa de un compuesto puede calcularse a partir de su cantidad molar, como se indica:



La masa molar de este compuesto se calcula en 176,124 g/mol. El número dado de moles es una fracción muy pequeña de un mol (~10^{-4} o una diezmilésima); por lo tanto, se espera que la masa correspondiente sea

aproximadamente una diezmilésima parte de la masa molar (~0,02 g). Realizando el cálculo se obtiene:

$$1{,}42 \times 10^{-4} \cancel{\text{mol vitamina C}} \left(\frac{176{,}124 \text{ g de vitamina C}}{\cancel{\text{mol vitamina C}}} \right) = 0{,}0250 \text{ g de vitamina C}$$

Esto es coherente con el resultado previsto.

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es la masa de 0,443 mol de hidracina, N_2H_4?

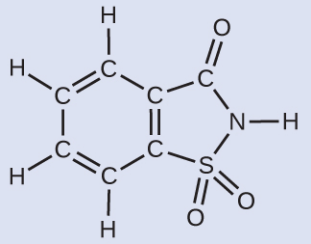
Respuesta:

14,2 g

EJEMPLO 3.8

Calcular el número de átomos y moléculas a partir de la masa de un compuesto

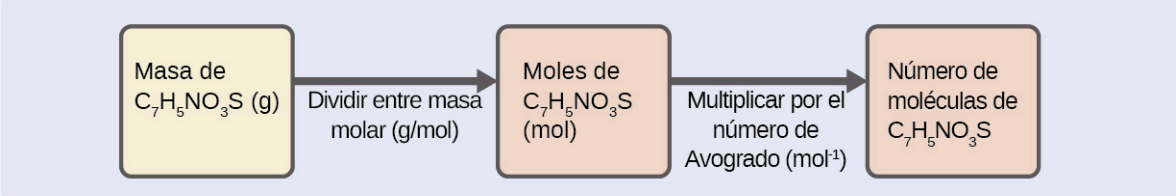
Un paquete de un edulcorante artificial contiene 40,0 mg de sacarina ($C_7H_5NO_3S$), que tiene la fórmula estructural:



Dado que la sacarina tiene una masa molar de 183,18 g/mol, ¿cuántas moléculas de sacarina hay en una muestra de 40,0 mg (0,0400 g) de sacarina? ¿Cuántos átomos de carbono hay en la misma muestra?

Solución

El número de moléculas en una masa dada de un compuesto se calcula calculando primero el número de moles, como se demuestra en el Ejemplo 3.6, y multiplicando después por el número de Avogadro:



Al utilizar la masa y la masa molar proporcionadas para la sacarina obtenemos:

$$0{,}0400 \cancel{\text{ g } C_7H_5NO_3S} \left(\frac{\cancel{\text{mol } C_7H_5NO_3S}}{183{,}18 \cancel{\text{ g } C_7H_5NO_3S}} \right) \left(\frac{6{,}022 \times 10^{23} \text{ } C_7H_5NO_3S \text{ moléculas}}{1 \cancel{\text{ mol } C_7H_5NO_3S}} \right)$$

$$= 1{,}31 \times 10^{20} \text{ } C_7H_5NO_3S \text{ moléculas}$$

La fórmula del compuesto muestra que cada molécula contiene siete átomos de carbono, por lo que el número de átomos de C en la muestra proporcionada es:

$$1{,}31 \times 10^{20} \text{ } C_7H_5NO_3 \text{Moléculas de S} \left(\frac{7 \text{ Átomos de C}}{1 \text{ } C_7H_5NO_3 \text{Molécula de S}} \right) = 9{,}17 \times 10^{20} \text{ Átomos de C}$$

Compruebe lo aprendido

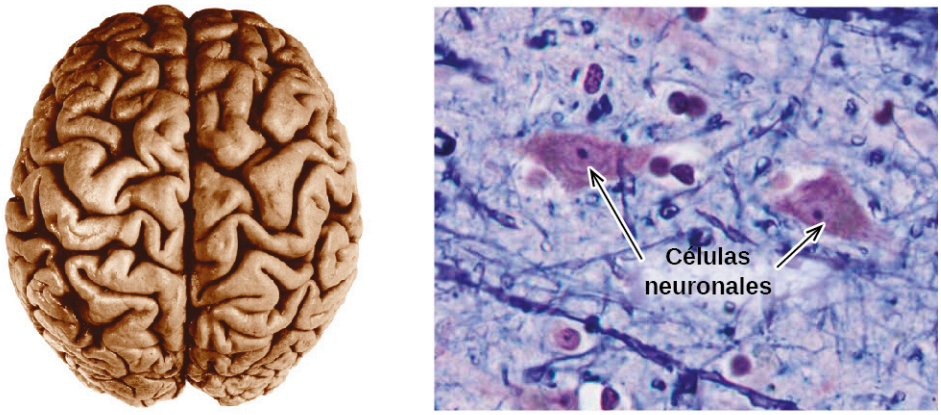
¿Cuántas moléculas de C_4H_{10} hay en 9,213 g de este compuesto? ¿Cuántos átomos de hidrógeno?

Respuesta:
$9{,}545 \times 10^{22}$ moléculas de C_4H_{10}; $9{,}545 \times 10^{23}$ átomos de H

CÓMO SE INTERCONECTAN LAS CIENCIAS

Contar las moléculas neurotransmisoras en el cerebro

El cerebro es el centro de control del sistema nervioso central (Figura 3.9). Este envía y recibe señales hacia y desde los músculos y otros órganos internos para supervisar y controlar sus funciones; procesa los estímulos detectados por los órganos sensoriales para guiar las interacciones con el mundo exterior; y alberga los complejos procesos fisiológicos que dan lugar a nuestro intelecto y nuestras emociones. El amplio campo de la neurociencia abarca todos los aspectos de la estructura y la función del sistema nervioso central, incluida la investigación sobre la anatomía y la fisiología del cerebro. En las últimas décadas se han hecho grandes progresos en la investigación del cerebro, y la iniciativa de investigación del cerebro mediante el avance de las neurotecnologías innovadoras (Brain Research Through Advancing Innovative Neurotechnologies, BRAIN), una iniciativa federal anunciada en 2013, tiene como objetivo acelerar y capitalizar estos avances a través de los esfuerzos concertados de varias agencias industriales, académicas y gubernamentales (más detalles disponibles en www.whitehouse.gov/share/brain-initiative).



(a) (b)

FIGURA 3.9 (a) Un cerebro humano típico pesa alrededor de 1,5 kg y ocupa un volumen de aproximadamente 1,1 L. (b) La información se transmite en el tejido cerebral y en todo el sistema nervioso central por medio de células especializadas llamadas neuronas (la micrografía muestra las células a 1.600× de aumento).

Unas células especializadas, llamadas neuronas, transmiten información entre diferentes partes del sistema nervioso central mediante señales eléctricas y químicas. La señalización química se produce en la interfaz entre diferentes neuronas cuando una de las células libera moléculas (llamadas neurotransmisores) que se difunden a través del pequeño espacio entre las células (llamado sinapsis) y se unen a la superficie de la otra célula. Estas moléculas neurotransmisoras se almacenan en pequeñas estructuras intracelulares denominadas vesículas que se fusionan con la membrana celular y luego se abren para liberar su contenido cuando la neurona recibe la estimulación adecuada. Este proceso se denomina exocitosis (vea la Figura 3.10). Un neurotransmisor muy estudiado es la dopamina, $C_8H_{11}NO_2$. La dopamina está implicada en varios procesos neurológicos que afectan una gran variedad de comportamientos humanos. Las disfunciones en los sistemas dopaminérgicos del cerebro son la base de graves enfermedades neurológicas como el Parkinson y la esquizofrenia.

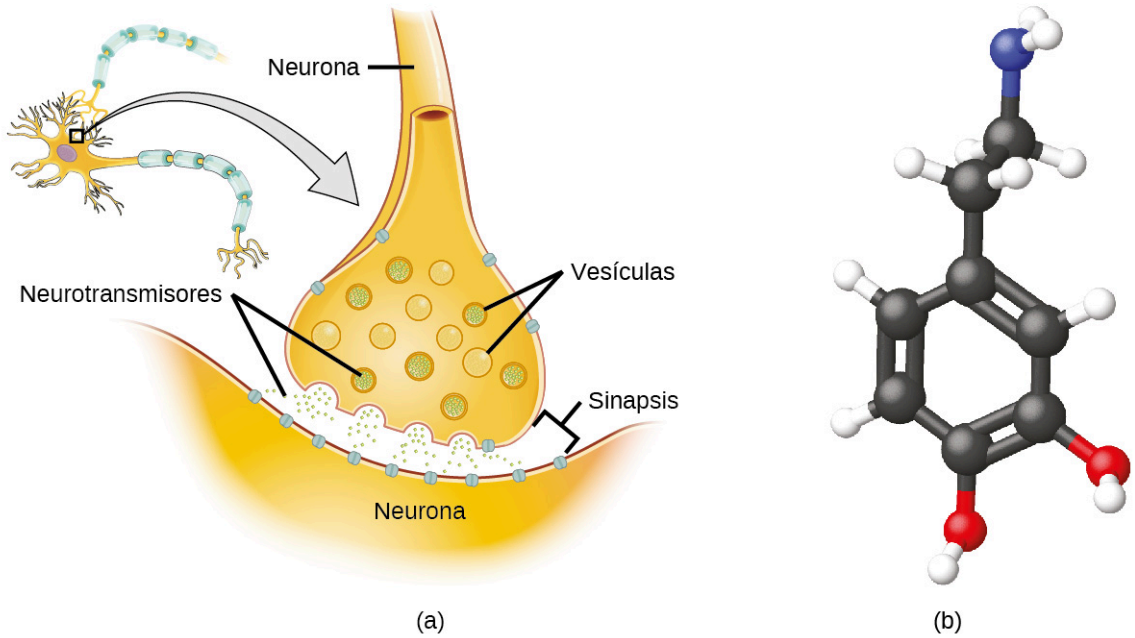


FIGURA 3.10 (a) Las señales químicas se transmiten desde las neuronas a otras células mediante la liberación de moléculas neurotransmisoras en los pequeños huecos (sinapsis) entre las células. (b) La dopamina, $C_8H_{11}NO_2$, es un neurotransmisor que interviene en varios procesos neurológicos.

Un aspecto importante de los complejos procesos relacionados con la señalización de la dopamina es el número de moléculas neurotransmisoras liberadas durante la exocitosis. Dado que este número es un factor central en la determinación de la respuesta neurológica (y el subsiguiente pensamiento y acción humanos), es importante saber cómo cambia este número con ciertas estimulaciones controladas, como la administración de fármacos. También es importante entender el mecanismo responsable de cualquier cambio en el número de moléculas neurotransmisoras liberadas, por ejemplo, alguna disfunción en la exocitosis, un cambio en el número de vesículas en la neurona o un cambio en el número de moléculas neurotransmisoras en cada vesícula.

Recientemente se han realizado avances significativos en la medición directa del número de moléculas de dopamina almacenadas en vesículas individuales y la cantidad realmente liberada cuando la vesícula sufre exocitosis. Utilizando sondas miniaturizadas que pueden detectar selectivamente moléculas de dopamina en cantidades muy pequeñas, los científicos han determinado que las vesículas de cierto tipo de neuronas del cerebro de los ratones contienen una media de 30.000 moléculas de dopamina por vesícula (aproximadamente 5×10^{-20} mol o 50 zmol). El análisis de estas neuronas de ratones sometidos a diversas terapias farmacológicas muestra cambios significativos en el número medio de moléculas de dopamina contenidas en vesículas individuales, aumentando o disminuyendo hasta tres veces, dependiendo del fármaco específico utilizado. Estos estudios también indican que no toda la dopamina de una vesícula determinada se libera durante la exocitosis, lo que sugiere que puede ser posible regular la fracción liberada mediante terapias farmacéuticas.[1]

1 Omiatek, Donna M., Amanda J. Bressler, Ann-Sofie Cans, Anne M. Andrews, Michael L. Heien y Andrew G. Ewing. "The Real Catecholamine Content of Secretory Vesicles in the CNS Revealed by Electrochemical Cytometry" ("El contenido real de catecolamina de las vesículas secretoras en el SNC revelado por citometría electroquímica"). *Informe científico* 3 (2013): 1447, consultado el 14 de enero de 2015, doi:10.1038/srep01447.

3.2 Determinación de fórmulas empíricas y moleculares

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Calcular la composición porcentual de un compuesto.
- Determinar la fórmula empírica de un compuesto.
- Determinar la fórmula molecular de un compuesto.

En el apartado anterior se ha tratado la relación entre la masa aparente de una sustancia y el número de átomos o moléculas que contiene (moles). Dada la fórmula química de la sustancia, se puede determinar su cantidad (moles) a partir de su masa, y viceversa. Pero ¿qué ocurre si se desconoce la fórmula química de una sustancia? En esta sección, estos mismos principios se aplicarán para derivar las fórmulas químicas de sustancias desconocidas a partir de mediciones experimentales de masa.

Composición porcentual

La composición elemental de un compuesto define su identidad química y las fórmulas químicas son la forma más sucinta de representar esta composición elemental. Cuando se desconoce la fórmula de un compuesto, la medición de la masa de cada uno de sus elementos constitutivos suele ser el primer paso en el proceso de determinación experimental de la fórmula. Los resultados de estas mediciones permiten calcular la **composición porcentual** del compuesto, definida como el porcentaje en masa de cada elemento en el compuesto. Por ejemplo, consideremos un compuesto gaseoso formado únicamente por carbono e hidrógeno. La composición porcentual de este compuesto podría representarse como sigue:

$$\%\ \text{de H} = \frac{\text{masa de H}}{\text{masa del compuesto}} \times 100\ \%$$

$$\%\ \text{de C} = \frac{\text{masa de C}}{\text{masa del compuesto}} \times 100\ \%$$

Si el análisis de una muestra de 10,0 g de este gas muestra que contiene 2,5 g de H y 7,5 g de C, la composición porcentual se calcularía en un 25 % de H y un 75 % de C:

$$\%\ \text{de H} = \frac{2{,}5\ \text{g de H}}{10{,}0\ \text{g del compuesto}} \times 100\% = 25\%$$

$$\%\ \text{de C} = \frac{7{,}5\ \text{g de C}}{10{,}0\ \text{g del compuesto}} \times 100\% = 75\%$$

EJEMPLO 3.9

Calcular la composición porcentual

El análisis de una muestra de 12,04 g de un compuesto líquido formado por carbono, hidrógeno y nitrógeno mostró que contiene 7,34 g de C, 1,85 g de H y 2,85 g de N. ¿Cuál es la composición porcentual de este compuesto?

Solución

Para calcular la composición porcentual, hay que dividir la masa de cada elemento obtenida experimentalmente entre la masa total del compuesto y, a continuación, convertirla en un porcentaje:

$$\%\ \text{de C} = \frac{7{,}34\ \text{g de C}}{12{,}04\ \text{g del compuesto}} \times 100\% = 61{,}0\%$$

$$\%\ \text{de H} = \frac{1{,}85\ \text{g de H}}{12{,}04\ \text{g del compuesto}} \times 100\% = 15{,}4\%$$

$$\%\ \text{de N} = \frac{2{,}85\ \text{g de N}}{12{,}04\ \text{g del compuesto}} \times 100\% = 23{,}7\%$$

Los resultados del análisis indican que el compuesto tiene un 61,0 % de C, un 15,4 % de H y un 23,7 % de N en

masa.

Compruebe lo aprendido

Se determina que una muestra de 24,81 g de un compuesto gaseoso que solo contiene carbono, oxígeno y cloro contiene 3,01 g de C, 4,00 g de O y 17,81 g de Cl. ¿Cuál es la composición porcentual de este compuesto?

Respuesta:

12,1 % de C, 16,1 % de O, 71,79 % de Cl

Determinar la composición porcentual a partir de fórmulas moleculares o empíricas

La composición porcentual también es útil para evaluar la abundancia relativa de un elemento determinado en diferentes compuestos de fórmulas conocidas. Como ejemplo, consideremos los fertilizantes comunes que contienen nitrógeno: amoníaco (NH_3), nitrato de amonio (NH_4NO_3) y urea (CH_4N_2O). El elemento nitrógeno es el ingrediente activo para fines agrícolas, por lo que el porcentaje de masa de nitrógeno en el compuesto es una preocupación práctica y económica para los consumidores que eligen entre estos fertilizantes. Para este tipo de aplicaciones, la composición porcentual de un compuesto se obtiene fácilmente a partir de su fórmula de masa y de las masas atómicas de sus elementos constitutivos. Una molécula de NH_3 contiene un átomo de N que pesa 14,01 u y tres átomos de H que pesan un total de (3 × 1,008 u) = 3,024 u. La fórmula de masa del amoníaco es, por tanto, (14,01 u + 3,024 u) = 17,03 u, y su composición porcentual es:

$$\%\,\mathrm{N} = \frac{14{,}01\ \text{u de N}}{17{,}03\ \text{u de NH}_3} \times 100\% = 82{,}27\%$$

$$\%\ \text{de H} = \frac{3{,}024\ \text{u de H}}{17{,}03\ \text{u de NH}_3} \times 100\% = 17{,}76\%$$

Este mismo enfoque puede adoptarse considerando un par de moléculas, una docena de moléculas o un mol de moléculas, etc. Esta última cantidad es la más conveniente y simplemente implicaría el uso de masas molares en lugar de fórmulas de masa y atómicas, como se ha demostrado en el Ejemplo 3.10. Siempre que se conozca la fórmula molecular o empírica del compuesto en cuestión, la composición porcentual puede derivarse de las masas atómicas o molares de los elementos del compuesto.

EJEMPLO 3.10

Determinar la composición porcentual a partir de una fórmula molecular

La aspirina es un compuesto con la fórmula molecular $C_9H_8O_4$. ¿Cuál es su composición porcentual?

Solución

Para calcular la composición porcentual, se necesitan las masas de C, H y O en una masa conocida de $C_9H_8O_4$. Es conveniente considerar 1 mol de $C_9H_8O_4$ y utilizar su masa molar (180,159 g/mol, determinada a partir de la fórmula química) para calcular los porcentajes de cada uno de sus elementos:

$$\%\ \text{de C} = \frac{9\ \text{mol de C} \times \text{masa molar de C}}{\text{masa molar de } C_9H_8O_4} \times 100 = \frac{9 \times 12{,}01\ \text{g/mol}}{180{,}159\ \text{g/mol}} \times 100 = \frac{108{,}09\ \text{g/mol}}{180{,}159\ \text{g/mol}} \times 100$$

$$\%\,\mathrm{C} = 60{,}00\%\,\mathrm{C}$$

$$\%\ \text{de H} = \frac{8\ \text{mol de H} \times \text{masa molar de H}}{\text{masa molar de } C_9H_8O_4} \times 100 = \frac{8 \times 1{,}008\ \text{g/mol}}{180{,}159\ \text{g/mol}} \times 100 = \frac{8{,}064\ \text{g/mol}}{180{,}159\ \text{g/mol}} \times 100$$

$$\%\,\mathrm{H} = 4{,}476\%\,\mathrm{H}$$

$$\%\,\mathrm{O} = \frac{4\ \text{mol de O} \times \text{masa molar de O}}{\text{masa molar de } C_9H_8O_4} \times 100 = \frac{4 \times 16{,}00\ \text{g/mol}}{180{,}159\ \text{g/mol}} \times 100 = \frac{64{,}00\ \text{g/mol}}{180{,}159\ \text{g/mol}} \times 100$$

$$\%\,\mathrm{O} = 35{,}52\%$$

Tenga en cuenta que la suma de estos porcentajes es igual al 100,00 % cuando se redondea adecuadamente.

Compruebe lo aprendido

Con tres dígitos significativos, ¿cuál es el porcentaje en masa del hierro en el compuesto Fe_2O_3?

Respuesta:

69,9 % de Fe

Determinación de fórmulas empíricas

Como se ha mencionado anteriormente, el enfoque más común para determinar la fórmula química de un compuesto es medir primero las masas de sus elementos constitutivos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que las fórmulas químicas representan los *números* relativos, no las masas, de los átomos de la sustancia. Por lo tanto, cualquier dato derivado experimentalmente que involucre la masa debe ser utilizado para derivar los números correspondientes de átomos en el compuesto. Esto se consigue utilizando las masas molares para convertir la masa de cada elemento en un número de moles. Estas cantidades molares se utilizan para calcular las relaciones de números enteros que pueden utilizarse para obtener la fórmula empírica de la sustancia. Considere una muestra de compuesto que contiene 1,71 g de C y 0,287 g de H. Los números correspondientes de átomos (en moles) son:

$$1{,}71\ \text{g de C} \times \frac{1\ \text{mol de C}}{12{,}01\ \text{g de C}} = 0{,}142\ \text{mol de C}$$

$$0{,}287\ \text{g de H} \times \frac{1\ \text{mol de H}}{1{,}008\ \text{g de H}} = 0{,}284\ \text{mol de H}$$

Por lo tanto, este compuesto puede estar representado por la fórmula $C_{0,142}H_{0,284}$. Por convención, las fórmulas contienen subíndices de números enteros, lo que puede lograrse dividiendo cada subíndice por el subíndice menor:

$$\text{C}\ \frac{0{,}142}{0{,}142}\ \ \text{H}\ \frac{0{,}284}{0{,}142}\ \ \text{o}\ \text{CH}_2$$

(Recordemos que los subíndices de "1" no se escriben, sino que se suponen si no hay ningún otro número)

La fórmula empírica de este compuesto es, pues, CH_2. Esta puede ser o no la *fórmula molecular* del compuesto; sin embargo, se necesita información adicional para hacer esa determinación (como se trata más adelante en esta sección).

Consideremos como otro ejemplo una muestra de compuesto que se ha determinado que contiene 5,31 g de Cl y 8,40 g de O. Siguiendo el mismo enfoque se obtiene una fórmula empírica tentativa de:

$$\text{Cl}_{0,150}\text{O}_{0,525} = \text{Cl}\ \frac{0{,}150}{0{,}150}\ \ \text{O}\ \frac{0{,}525}{0{,}150} = \text{ClO}_{3,5}$$

En este caso, al dividir por el subíndice más pequeño todavía nos queda un subíndice decimal en la fórmula empírica. Para convertir esto en un número entero, multiplique cada uno de los subíndices por dos, conservando la misma proporción de átomos y dando como resultado Cl_2O_7 como fórmula empírica final.

En resumen, las fórmulas empíricas se derivan de las masas de los elementos que se miden experimentalmente al:

1. Derivar el número de moles de cada elemento a partir de su masa.
2. Dividir la cantidad molar de cada elemento entre la cantidad molar más pequeña para obtener los subíndices de una fórmula empírica tentativa.
3. Multiplicar todos los coeficientes por un número entero, si es necesario, para garantizar que se obtiene la menor relación de números enteros de los subíndices.

En la Figura 3.11 se describe este procedimiento en forma de diagrama de flujo para una sustancia que contiene los elementos A y X.

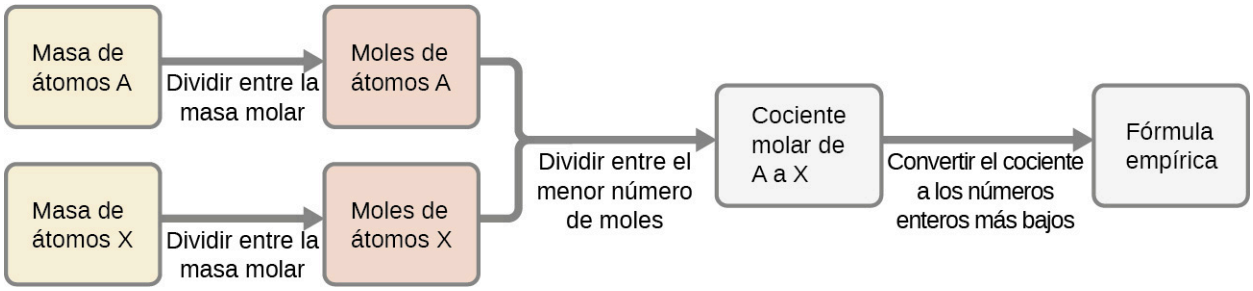


FIGURA 3.11 La fórmula empírica de un compuesto puede derivarse de las masas de todos los elementos de la muestra.

EJEMPLO 3.11

Determinación de la fórmula empírica de un compuesto a partir de las masas de sus elementos

Una muestra del mineral negro hematita (Figura 3.12), un óxido de hierro que se encuentra en muchos minerales de hierro, contiene 34,97 g de hierro y 15,03 g de oxígeno. ¿Cuál es la fórmula empírica de la hematita?



FIGURA 3.12 La hematita es un óxido de hierro que se utiliza en joyería (créditos: Mauro Cateb).

Solución

Este problema proporciona la masa en gramos de cada elemento. Empieza por encontrar los moles de cada uno:

$$34{,}97\ \text{g de Fe}\left(\frac{\text{mol de Fe}}{55{,}85\ \text{g}}\right) = 0{,}6261\ \text{mol de Fe}$$
$$15{,}03\ \text{g de O}\left(\frac{\text{mol de O}}{16{,}00\ \text{g}}\right) = 0{,}9394\ \text{mol de O}$$

Luego, obtenga la relación molar entre el hierro y el oxígeno dividiendo entre el número menor de moles:

$$\frac{0{,}6261}{0{,}6261} = 1{,}000\ \text{mol de Fe}$$
$$\frac{0{,}9394}{0{,}6261} = 1{,}500\ \text{mol de O}$$

La proporción es de 1.000 mol de hierro por 1.500 mol de oxígeno ($Fe_1O_{1,5}$). Por último, multiplique la relación por dos para obtener el menor número entero posible de subíndices, manteniendo la relación correcta entre el hierro y el oxígeno:

$$2\left(\text{Fe}_1\text{O}_{1,5}\right) = \text{Fe}_2\text{O}_3$$

La fórmula empírica es Fe_2O_3.

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es la fórmula empírica de un compuesto si una muestra contiene 0,130 g de nitrógeno y 0,370 g de oxígeno?

Respuesta:

N_2O_5

ENLACE AL APRENDIZAJE

Para ver otros ejemplos trabajados que ilustran la derivación de fórmulas empíricas, vea este breve video (http://openstax.org/l/16empforms).

Derivar fórmulas empíricas a partir de la composición porcentual

Por último, con respecto a la derivación de fórmulas empíricas, considere los casos en los que se dispone de la composición porcentual de un compuesto en lugar de las masas absolutas de los elementos que lo componen. En estos casos, la composición porcentual puede utilizarse para calcular las masas de los elementos presentes en cualquier masa conveniente del compuesto; estas masas pueden utilizarse entonces para derivar la fórmula empírica de la manera habitual.

EJEMPLO 3.12

Determinar una fórmula empírica a partir de la composición porcentual

La fermentación bacteriana del grano para producir etanol forma un gas con una composición porcentual de 27,29 % de C y 72,71 % de O (Figura 3.13). ¿Cuál es la fórmula empírica de este gas?



FIGURA 3.13 El óxido de carbono se extrae de estos depósitos de fermentación a través de los grandes tubos de cobre de la parte superior (créditos: "Dual Freq"/Wikimedia Commons).

Solución

Como la escala de porcentajes es 100, lo más conveniente es calcular la masa de elementos presentes en una muestra que pesa 100 g. El cálculo es "más conveniente" porque, según la definición de composición porcentual, la masa de un elemento dado en gramos es numéricamente equivalente al porcentaje de masa del elemento. Esta equivalencia numérica resulta de la definición de la unidad "porcentaje", cuyo nombre deriva de la frase latina *per centum* que significa "por cien". Teniendo en cuenta esta definición, es más conveniente expresar los porcentajes de masa como fracciones:

$$27{,}29\%\,\text{C} = \frac{27{,}29\text{ g de C}}{100\text{ g del compuesto}}$$
$$72{,}71\%\,\text{O} = \frac{72{,}71\text{ g de O}}{100\text{ g del compuesto}}$$

Las cantidades molares de carbono y oxígeno en una muestra de 100 g se calculan dividiendo la masa de cada elemento entre su masa molar:

$$27{,}29\text{ g de C}\left(\frac{\text{mol de C}}{12{,}01\text{ g}}\right) = 2{,}272\text{ mol de C}$$
$$72{,}71\text{ g de O}\left(\frac{\text{mol de O}}{16{,}00\text{ g}}\right) = 4{,}544\text{ mol de O}$$

Los coeficientes de la fórmula empírica tentativa se obtienen dividiendo cada cantidad molar por la menor de las dos:

$$\frac{2{,}272\text{ mol de C}}{2{,}272} = 1$$
$$\frac{4{,}544\text{ mol de O}}{2{,}272} = 2$$

Como la proporción resultante es de un átomo de carbono por dos de oxígeno, la fórmula empírica es CO_2.

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es la fórmula empírica de un compuesto que contiene 40,0 % de C, 6,71 % de H y 53,28 % de O?

Respuesta:

CH_2O

Calcular fórmulas moleculares

Recordemos que las fórmulas empíricas son símbolos que representan los números *relativos* de los elementos de un compuesto. Para determinar el número *absoluto* de átomos que componen una única molécula de un compuesto covalente es necesario conocer tanto su fórmula empírica como su masa molecular o masa molar. Estas magnitudes pueden determinarse experimentalmente mediante diversas técnicas de medición. La masa molecular, por ejemplo, suele obtenerse a partir del espectro de masas del compuesto (vea el análisis de esta técnica en el capítulo anterior sobre átomos y moléculas). La masa molar puede medirse mediante una serie de métodos experimentales, muchos de los cuales se presentarán en capítulos posteriores de este texto.

Las fórmulas moleculares se obtienen comparando la masa molecular o molar del compuesto con su **masa de fórmula empírica**. Como su nombre indica, una masa de fórmula empírica es la suma de las masas atómicas promedio de todos los átomos representados en una fórmula empírica. Si se conoce la masa molecular (o molar) de la sustancia, puede dividirse por la masa de fórmula empírica para obtener el número de unidades de fórmula empírica por molécula(*n*):

$$\frac{\text{masa molecular o molar}\ \left(\text{u o }\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}{\text{masa de fórmula empírica}\ \left(\text{u o }\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} = n\text{ unidades/moléculas de fórmula}$$

La fórmula molecular se obtiene entonces multiplicando cada subíndice de la fórmula empírica por *n*, como muestra la fórmula empírica genérica A_xB_y:

$$(\text{A}_\text{x}\text{B}_\text{y})_\text{n} = \text{A}_\text{nx}\text{B}_\text{ny}$$

Por ejemplo, consideremos un compuesto covalente cuya fórmula empírica se determina como CH_2O. La masa de fórmula empírica de este compuesto es de aproximadamente 30 u (la suma de 12 u para un átomo de C, 2 u para dos átomos de H y 16 u para un átomo de O). Si se determina que la masa molecular del compuesto es de 180 u,

esto indica que las moléculas de este compuesto contienen seis veces el número de átomos representados en la fórmula empírica:

$$\frac{180 \text{ u/molécula}}{30 \dfrac{\text{u de}}{\text{unidad de fórmula}}} = 6 \text{ unidades/moléculas de fórmula}$$

Las moléculas de este compuesto se representan entonces con fórmulas moleculares cuyos subíndices son seis veces mayores que los de la fórmula empírica:

$$(CH_2O)_6 = C_6H_{12}O_6$$

Observe que este mismo enfoque puede utilizarse cuando se emplea la masa molar (g/mol) en lugar de la masa molecular (u). En este caso, se considera *un mol* de unidades y moléculas de fórmula empírica, a diferencia de las unidades y moléculas individuales.

EJEMPLO 3.13

Determinar la fórmula molecular de la nicotina

La nicotina, un alcaloide de la familia de las solanáceas que es el principal responsable de la naturaleza adictiva de los cigarrillos, contiene un 74,02 % de C, un 8,710 % de H y un 17,27 % de N. Si 40,57 g de nicotina contienen 0,2500 mol de nicotina, ¿cuál es la fórmula molecular?

Solución

La determinación de la fórmula molecular a partir de los datos proporcionados requerirá la comparación de la masa de la fórmula empírica del compuesto con su masa molar. Como primer paso, utilice la composición porcentual para obtener la fórmula empírica del compuesto. Suponiendo que sea conveniente, una muestra de 100 g de nicotina produce las siguientes cantidades molares de sus elementos:

$$(74{,}02 \text{ g de C}) \left(\frac{1 \text{ mol de C}}{12{,}01 \text{ g de C}}\right) = 6{,}163 \text{ mol de C}$$
$$(8{,}710 \text{ g de H}) \left(\frac{1 \text{ mol de H}}{1{,}01 \text{ g de H}}\right) = 8{,}624 \text{ mol de H}$$
$$(17{,}27 \text{ g de N}) \left(\frac{1 \text{ mol de N}}{14{,}01 \text{ g de N}}\right) = 1{,}233 \text{ mol de N}$$

A continuación, calcule las proporciones molares de estos elementos en relación con el elemento menos abundante, el N.

$$6{,}163 \text{ mol C} / 1{,}233 \text{ mol N} = 5$$
$$8{,}264 \text{ mol H} / 1{,}233 \text{ mol N} = 7$$
$$1{,}233 \text{ mol N} / 1{,}233 \text{ mol N} = 1$$
$$\frac{1{,}233}{1{,}233} = 1{,}000 \text{ mol de N}$$
$$\frac{6{,}163}{1{,}233} = 4{,}998 \text{ mol de C}$$
$$\frac{8{,}624}{1{,}233} = 6{,}994 \text{ mol de H}$$

Las proporciones molares de C a N y de H a N se aproximan adecuadamente a los números enteros, por lo que la fórmula empírica es C_5H_7N. La masa de fórmula empírica para este compuesto es, por lo tanto, de 81,13 u/unidad de fórmula, o de 81,13 g/mol de unidad de fórmula.

Calcule la masa molar de la nicotina a partir de la masa y la cantidad molar del compuesto dadas:

$$\frac{40{,}57 \text{ g de nicotina}}{0{,}2500 \text{ mol de nicotina}} = \frac{162{,}3 \text{ g}}{\text{mol}}$$

La comparación de la masa molar y la masa de fórmula empírica indica que cada molécula de nicotina contiene dos

unidades de fórmula:

$$\frac{162{,}3\ \text{g/mol}}{81{,}13\ \frac{\text{g}}{\text{de unidad de fórmula}}} = 2\ \text{unidades/moléculas de fórmula}$$

Por último, obtenga la fórmula molecular de la nicotina a partir de la fórmula empírica multiplicando cada subíndice por dos:

$$(C_5H_7N)_2 = C_{10}H_{14}N_2$$

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es la fórmula molecular de un compuesto con una composición porcentual de 49,47 % de C, 5,201 % de H, 28,84 % de N y 16,48 % de O, y una masa molecular de 194,2 u?

Respuesta:

$C_8H_{10}N_4O_2$

3.3 Molaridad

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir las propiedades fundamentales de las soluciones.
- Calcular las concentraciones de las soluciones mediante la molaridad.
- Realizar los cálculos de dilución utilizando la ecuación de dilución.

Las secciones anteriores de este capítulo se centraron en la composición de las sustancias: muestras de materia que contienen un solo tipo de elemento o compuesto. Sin embargo, las mezclas (muestras de materia que contienen dos o más sustancias combinadas físicamente) son más frecuentes en la naturaleza que las sustancias puras. Al igual que una sustancia pura, la composición relativa de una mezcla desempeña un papel importante en la determinación de sus propiedades. La cantidad relativa de oxígeno en la atmósfera de un planeta determina su capacidad para mantener la vida aeróbica. Las cantidades relativas de hierro, carbono, níquel y otros elementos en el acero (una mezcla conocida como "aleación") determinan su fuerza física y su resistencia a la corrosión. La cantidad relativa del principio activo de un medicamento determina su eficacia para conseguir el efecto farmacológico deseado. La cantidad relativa de azúcar en una bebida determina su dulzor (vea la Figura 3.14). Esta sección describirá una de las formas más comunes de cuantificar las composiciones relativas de las mezclas.



FIGURA 3.14 El azúcar es uno de los muchos componentes de la compleja mezcla conocida como café. La cantidad de azúcar en una determinada cantidad de café es un importante factor determinante del dulzor de la bebida (créditos: Jane Whitney).

Soluciones

Las soluciones se han definido previamente como mezclas homogéneas, lo que significa que la composición de la mezcla (y por tanto sus propiedades) es uniforme en todo su volumen. Las soluciones son frecuentes en la naturaleza y también se han utilizado en diversas formas de tecnología creada por el hombre. En el capítulo sobre soluciones y coloides se ofrece un tratamiento más exhaustivo de las propiedades de las soluciones, pero aquí se ofrece una introducción a algunas de las propiedades básicas de las soluciones.

La cantidad relativa de un determinado componente de la solución se conoce como su **concentración**. A menudo, aunque no siempre, una solución contiene un componente con una concentración significativamente mayor que la de todos los demás componentes. Este componente se denomina **solvente** y puede considerarse como el medio en el que se dispersan o **disuelven** los demás componentes. Las soluciones en las que el agua es el solvente son, por supuesto, muy comunes en nuestro planeta. Una solución en la que el agua es el solvente se llama **solución acuosa**.

Un **soluto** es un componente de una solución que suele estar presente en una concentración mucho menor que la del solvente. Las concentraciones de solutos suelen describirse con términos cualitativos como **diluida** (de concentración relativamente baja) y **concentrada** (de concentración relativamente alta).

Las concentraciones pueden evaluarse cuantitativamente utilizando una amplia variedad de unidades de medida, cada una de ellas conveniente para aplicaciones particulares. **La molaridad (*M*)** es una unidad de concentración útil para muchas aplicaciones en química. La molaridad se define como el número de moles de soluto en exactamente 1 litro (1 L) de la solución:

$$M = \frac{\text{mol de soluto}}{\text{L de solución}}$$

EJEMPLO 3.14

Cálculo de concentraciones molares

Una muestra de bebida gaseosa de 355 mL contiene 0,133 mol de sacarosa (azúcar de mesa). ¿Cuál es la concentración molar de sacarosa en la bebida?

Solución

Como la cantidad molar de soluto y el volumen de la solución están dados, la molaridad puede calcularse con la definición de molaridad. Según esta definición, el volumen de la solución debe convertirse de mL a L:

$$M = \frac{\text{mol de soluto}}{\text{L de solución}} = \frac{0{,}133\ \text{mol}}{355\ \text{mL} \times \frac{1\ \text{L}}{1.000\ \text{mL}}} = 0{,}375\ M$$

Compruebe lo aprendido

Una cucharadita de azúcar de mesa contiene aproximadamente 0,01 mol de sacarosa. ¿Cuál es la molaridad de la sacarosa si se ha disuelto una cucharadita de azúcar en una taza de té con un volumen de 200 mL?

Respuesta:
0,05 *M*

EJEMPLO 3.15

Calcular los moles y los volúmenes a partir de las concentraciones molares

¿Cuánta azúcar (mol) contiene un sorbo moderado (~10 mL) de la bebida gaseosa del Ejemplo 3.14?

Solución

Reordene la definición de molaridad para aislar la cantidad buscada, moles de azúcar, y luego sustituya el valor de molaridad derivado en el Ejemplo 3.14, 0,375 *M*:

$$M = \frac{\text{mol de soluto}}{\text{L de solución}}$$
$$\text{mol de soluto} = M \times \text{L de solución}$$

$$\text{mol de soluto} = 0{,}375 \ \frac{\text{mol de azúcar}}{\text{L}} \times \left(10 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1.000 \text{ mL}}\right) = 0{,}004 \text{ mol de azúcar}$$

Compruebe lo aprendido

¿Qué volumen (mL) del té azucarado descrito en el Ejemplo 3.14 contiene la misma cantidad de azúcar (mol) que 10 mL de la bebida gaseosa de este ejemplo?

Respuesta:

80 mL

EJEMPLO 3.16

Cálculo de las concentraciones molares a partir de la masa del soluto

El vinagre blanco destilado (Figura 3.15) es una solución de ácido acético, CH_3CO_2H, en agua. Una solución de vinagre de 0,500 L contiene 25,2 g de ácido acético. ¿Cuál es la concentración de la solución de ácido acético en unidades de molaridad?



FIGURA 3.15 El vinagre blanco destilado es una solución de ácido acético en agua.

Solución

Al igual que en los ejemplos anteriores, la definición de molaridad es la ecuación principal utilizada para calcular la cantidad buscada. Como se proporciona la masa del soluto en lugar de su cantidad molar, utilice la masa molar del soluto para obtener la cantidad de soluto en moles:

$$M = \frac{\text{mol de soluto}}{\text{L de solución}} = \frac{25{,}2 \text{ g } CH_3CO_2H \times \frac{1 \text{ mol de } CH_3CO_2H}{60{,}052 \text{ g de } CH_3CO_2H}}{0{,}500 \text{ L de solución}} = 0{,}839 \ M$$

$$M = \frac{\text{mol de soluto}}{\text{L de solución}} = 0{,}839 \ M$$
$$M = \frac{0{,}839 \text{ mol de soluto}}{1{,}00 \text{ L de solución}}$$

Compruebe lo aprendido

Calcule la molaridad de 6,52 g de $CoCl_2$ (128,9 g/mol) disueltos en una solución acuosa con un volumen total de 75,0 mL.

Respuesta:

0,674 *M*

EJEMPLO 3.17

Determinar la masa de soluto en un volumen de solución dado

¿Cuántos gramos de NaCl hay en 0,250 L de una solución de 5,30-*M*?

Solución

El volumen y la molaridad de la solución están especificados, por lo que la cantidad (mol) de soluto se calcula fácilmente como se demuestra en el Ejemplo 3.15:

$$M = \frac{\text{mol de soluto}}{\text{L de solución}}$$

$$\text{mol de soluto} = M \times \text{L de solución}$$

$$\text{mol de soluto} = 5{,}30\ \frac{\text{mol de NaCl}}{\text{L}} \times 0{,}250\ \text{L} = 1{,}325\ \text{mol de NaCl}$$

Finalmente, esta cantidad molar se utiliza para obtener la masa de NaCl:

$$1{,}325\ \text{mol de NaCl} \times \frac{58{,}44\ \text{g de NaCl}}{\text{mol de NaCl}} = 77{,}4\ \text{g de NaCl}$$

Compruebe lo aprendido

¿Cuántos gramos de $CaCl_2$ (110,98 g/mol) hay en 250,0 mL de una solución de 0,200-*M* de cloruro de calcio?

Respuesta:

5,55 g de $CaCl_2$

Cuando se realizan cálculos por etapas, como en el Ejemplo 3.17, es importante abstenerse de redondear los resultados de los cálculos intermedios, lo que puede dar lugar a errores de redondeo en el resultado final. En el Ejemplo 3.17, la cantidad molar de NaCl calculada en el primer paso, 1,325 mol, se redondearía correctamente a 1,32 mol si se tuviera que informar; sin embargo, aunque el último dígito (5) no es significativo, debe conservarse como dígito de guardia en el cálculo intermedio. Si no se hubiera retenido el dígito de guardia, el cálculo final de la masa de NaCl habría sido de 77,1 g, una diferencia de 0,3 g.

Además de conservar un dígito de guardia para los cálculos intermedios, también se pueden evitar los errores de redondeo realizando los cálculos en un solo paso (vea el Ejemplo 3.18). Esto elimina los pasos intermedios para que solo se redondee el resultado final.

EJEMPLO 3.18

Determinar el volumen de la solución que contiene una masa dada de soluto

En el Ejemplo 3.16, se ha determinado que la concentración de ácido acético en el vinagre blanco es de 0,839 *M*. ¿Qué volumen de vinagre contiene 75,6 g de ácido acético?

Solución

En primer lugar, utilice la masa molar para calcular los moles de ácido acético a partir de la masa dada:

$$\text{g de soluto} \times \frac{\text{mol de soluto}}{\text{g de soluto}} = \text{mol de soluto}$$

A continuación, utilice la molaridad de la solución para calcular el volumen de solución que contiene esta cantidad molar de soluto:

$$\text{mol de soluto} \times \frac{\text{L de solución}}{\text{mol de soluto}} = \text{L de solución}$$

Combinando estos dos pasos en uno se obtiene:

$$\text{g de soluto} \times \frac{\text{mol de soluto}}{\text{g de soluto}} \times \frac{\text{L de solución}}{\text{mol de soluto}} = \text{L de solución}$$

$$75{,}6\ \text{g}\ \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}\left(\frac{\text{mol}\ \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}{60{,}05\ \text{g}}\right)\left(\frac{\text{L de solución}}{0{,}839\ \text{mol}\ \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}\right) = 1{,}50\ \text{L de solución}$$

Compruebe lo aprendido

¿Qué volumen de una solución de 1,50-*M* de KBr contiene 66,0 g de KBr?

Respuesta:

0,370 L

Dilución de soluciones

La **dilución** es el proceso por el que se reduce la concentración de una solución mediante la adición de un solvente. Por ejemplo, un vaso de té helado se diluye cada vez más a medida que se derrite el hielo. El agua del hielo derretido aumenta el volumen del solvente (agua) y el volumen global de la solución (té helado), reduciendo así las concentraciones relativas de los solutos que dan sabor a la bebida (Figura 3.16).

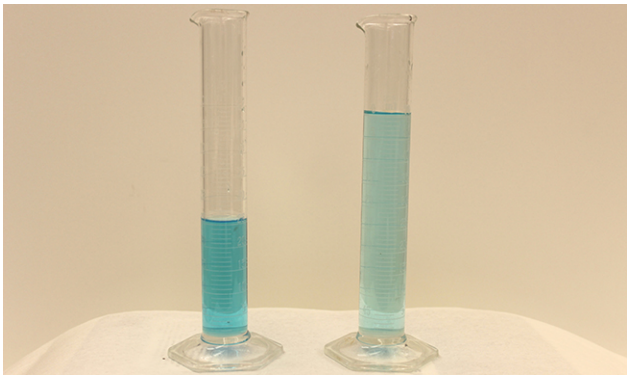


FIGURA 3.16 Ambas soluciones contienen la misma masa de nitrato de cobre. La solución de la derecha está más diluida porque el nitrato de cobre está disuelto en más solvente (créditos: Mark Ott).

La dilución es también un medio habitual para preparar soluciones de una concentración deseada. Añadiendo solvente a una porción medida de una *solución madre* más concentrada, se puede preparar una solución de menor concentración. Por ejemplo, los plaguicidas comerciales suelen venderse como soluciones en las que los ingredientes activos están mucho más concentrados de lo que es apropiado para su aplicación. Antes de poder utilizarlos en los cultivos, los plaguicidas deben diluirse. Esta es también una práctica muy común para la preparación de una serie de reactivos comunes de laboratorio.

Se puede utilizar una relación matemática sencilla para relacionar los volúmenes y las concentraciones de una solución antes y después del proceso de dilución. Según la definición de molaridad, el número de moles de soluto en una solución (*n*) es igual al producto de la molaridad de la solución (*M*) por su volumen en litros (*L*):

$$n = ML$$

Expresiones como estas pueden escribirse para una solución antes y después de diluirla:

$$n_1 = M_1 L_1$$

$$n_2 = M_2 L_2$$

donde los subíndices "1" y "2" se refieren a la solución antes y después de la dilución, respectivamente. Como el proceso de dilución *no cambia la cantidad de soluto en la solución,* $n_1 = n_2$. Por lo tanto, estas dos ecuaciones pueden ser iguales entre sí:

$$M_1 L_1 = M_2 L_2$$

Esta relación se denomina comúnmente ecuación de dilución. Aunque esta ecuación utiliza la molaridad como unidad de concentración y los litros como unidad de volumen, se pueden utilizar otras unidades de concentración y volumen siempre que las unidades se cancelen adecuadamente según el método de los factores de conversión. Reflejando esta versatilidad, la ecuación de dilución se escribe a menudo en la forma más general:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

donde C y V son la concentración y el volumen, respectivamente.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Utilice la simulación (http://openstax.org/l/16Phetsolvents) para explorar las relaciones entre la cantidad de soluto, el volumen de la solución y la concentración y para confirmar la ecuación de dilución.

EJEMPLO 3.19

Determinar la concentración de una solución diluida

Si se diluyen 0,850 L de una solución de 5,00-*M* de nitrato de cobre, $Cu(NO_3)_2$, hasta un volumen de 1,80 L mediante la adición de agua, ¿cuál es la molaridad de la solución diluida?

Solución

Se proporciona la concentración madre, C_1, y el volumen, V_1, así como el volumen de la solución diluida, V_2. Reordene la ecuación de dilución para aislar la propiedad desconocida, la concentración de la solución diluida, C_2:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$C_2 = \frac{C_1 V_1}{V_2}$$

Dado que la solución madre se diluye en más del doble (el volumen se incrementa de 0,85 L a 1,80 L), se espera que la concentración de la solución diluida sea inferior a la mitad de 5 *M*. Esta estimación aproximada se comparará con el resultado calculado para comprobar si hay errores graves de cálculo (por ejemplo, una sustitución incorrecta de las cantidades dadas). Sustituyendo los valores dados por los términos del lado derecho de esta ecuación se obtiene:

$$C_2 = \frac{0{,}850\ \text{L} \times 5{,}00\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1{,}80\ \text{L}} = 2{,}36\ M$$

Este resultado se ajusta a nuestra estimación aproximada (es un poco menos de la mitad de la concentración madre, 5 *M*).

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es la concentración de la solución que resulta de diluir 25,0 mL de una solución de 2,04-*M* de CH_3OH hasta 500,0 mL?

Respuesta:

0,102 *M* de CH_3OH

EJEMPLO 3.20

Volumen de una solución diluida

¿Qué volumen de 0,12 *M* de HBr se puede preparar a partir de 11 mL (0,011 L) de 0,45 *M* de HBr?

Solución

Se proporcionan el volumen y la concentración de una solución madre, V_1 y C_1, y la concentración de la solución diluida resultante, C_2. Encuentre el volumen de la solución diluida, V_2 reordenando la ecuación de dilución para aislar V_2:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$V_2 = \frac{C_1V_1}{C_2}$$

Como la concentración diluida (0,12 *M*) es algo más de la cuarta parte de la concentración original (0,45 *M*), se espera que el volumen de la solución diluida sea aproximadamente cuatro veces el volumen original, es decir, aproximadamente 44 mL. Al sustituir los valores dados y resolver el volumen desconocido se obtiene:

$$V_2 = \frac{(0{,}45\ M)(0{,}011\ \text{L})}{(0{,}12\ M)}$$

$$V_2 = 0{,}041\ \text{L}$$

El volumen de la solución de 0,12-*M* es de 0,041 L (41 mL). El resultado es razonable y se compara bien con la estimación aproximada.

Compruebe lo aprendido

Un experimento de laboratorio necesita 0,125 *M* de HNO_3. ¿Qué volumen de 0,125 *M* de HNO_3 se puede preparar a partir de 0,250 L de 1,88 *M* de HNO_3?

Respuesta:

3,76 L

EJEMPLO 3.21

Volumen de una solución concentrada necesario para la dilución

¿Qué volumen de 1,59 *M* de KOH se necesita para preparar 5,00 L de 0,100 *M* de KOH?

Solución

Se da la concentración de una solución madre, C_1, y el volumen y la concentración de la solución diluida resultante, V_2 y C_2. Halle el volumen de la solución madre, V_1 reordenando la ecuación de dilución para aislar V_1:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$V_1 = \frac{C_2V_2}{C_1}$$

Dado que la concentración de la solución diluida 0,100 *M* es aproximadamente un dieciseisavo de la solución madre (1,59 *M*), se espera que el volumen de la solución madre sea aproximadamente un dieciseisavo del de la solución diluida, es decir, unos 0,3 litros. Al sustituir los valores dados y resolver el volumen desconocido se obtiene:

$$V_1 = \frac{(0{,}100\ M)(5{,}00\ \text{L})}{1{,}59\ M}$$

$$V_1 = 0{,}314\ \text{L}$$

Por lo tanto, se necesitan 0,314 L de la solución de 1,59-*M* para preparar la solución deseada. Este resultado es coherente con la estimación aproximada.

Compruebe lo aprendido

¿Qué volumen de una solución de 0,575*M* de glucosa, $C_6H_{12}O_6$, se puede preparar a partir de 50,00 mL de una solución de 3,00-*M* de glucosa?

Respuesta:

0,261 L

3.4 Otras unidades para las concentraciones de las soluciones

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Definir las unidades de concentración de porcentaje de masa, porcentaje de volumen, porcentaje de masa volumen, partes por millón (ppm) y partes por mil millones (parts-per-billion, ppb).
- Realizar cálculos que relacionen la concentración de una solución y los volúmenes o masas de sus componentes utilizando estas unidades.

En el apartado anterior se ha introducido la molaridad, una unidad de medida muy útil para evaluar la concentración de las soluciones. Sin embargo, la molaridad es solo una medida de la concentración. Esta sección describirá algunas otras unidades de concentración que se utilizan comúnmente en varias aplicaciones, ya sea por conveniencia o por convención.

Porcentaje de masa

Anteriormente en este capítulo, se introdujo la composición porcentual como una medida de la cantidad relativa de un elemento determinado en un compuesto. Los porcentajes también se utilizan habitualmente para expresar la composición de las mezclas, incluidas las soluciones. El **porcentaje de masa** de un componente de la solución se define como la relación entre la masa del componente y la masa de la solución, expresada en porcentaje:

$$\text{porcentaje de masa} = \frac{\text{masa del componente}}{\text{masa de la solución}} \times 100\ \%$$

El porcentaje de masa también recibe nombres similares, como *tanto por ciento en masa, porcentaje de peso, porcentaje de peso/peso*, y otras variaciones sobre este tema. El símbolo más común para el porcentaje de masa es simplemente el signo de porcentaje, %, aunque a menudo se utilizan símbolos más detallados cómo %masa, %peso y (p/p)%. El uso de estos símbolos más detallados puede evitar la confusión de los porcentajes de masa con otros tipos de porcentajes, como los porcentajes de volumen (que se tratarán más adelante en esta sección).

Los porcentajes de masa son unidades de concentración populares para los productos de consumo. La etiqueta de una botella típica de blanqueador líquido (Figura 3.17) indica que la concentración de su ingrediente activo, el hipoclorito de sodio (NaOCl), es del 7,4 %. Por lo tanto, una muestra de 100,0 g de blanqueador debería contener 7,4 g de NaOCl



FIGURA 3.17 El blanqueador líquido es una solución acuosa de hipoclorito de sodio (NaOCl). Esta marca tiene una concentración de 7,4 % de NaOCl en masa.

EJEMPLO 3.22

Cálculo del porcentaje en masa

Una muestra de 5,0 g de líquido cefalorraquídeo contiene 3,75 mg (0,00375 g) de glucosa. ¿Cuál es el porcentaje en masa de la glucosa en el líquido cefalorraquídeo?

Solución

La muestra de líquido cefalorraquídeo contiene aproximadamente 4 mg de glucosa en 5.000 mg de líquido, por lo que la fracción de masa de la glucosa debería ser un poco menos de una parte en 1.000, es decir, aproximadamente del 0,1 %. Al sustituir las masas dadas en la ecuación que define el porcentaje de masa se obtiene:

$$\%\text{ de glucosa} = \frac{3{,}75\text{ mg de glucosa} \times \frac{1\text{ g}}{1.000\text{ mg}}}{5{,}0\text{ g de líquido cefalorraquídeo}} = 0{,}075\%$$

El porcentaje de masa calculado coincide con nuestra estimación aproximada (es un poco menos del 0,1 %).

Observe que, aunque se puede utilizar cualquier unidad de masa para calcular un porcentaje de masa (mg, g, kg, oz, etc.), se debe utilizar la misma unidad tanto para el soluto como para la solución, de modo que las unidades de masa se cancelen, dando lugar a una relación adimensional. En este caso, la unidad de masa del soluto en el numerador se convirtió de mg a g para que coincidiera con las unidades en el denominador. Como alternativa, la unidad de masa del líquido cefalorraquídeo en el denominador podría haberse convertido de g a mg. Siempre que se utilicen unidades de masa idénticas para el soluto y la solución, el porcentaje de masa calculado será correcto.

Compruebe lo aprendido

Una botella de un limpiador de azulejos contiene 135 g de HCl y 775 g de agua. ¿Cuál es el porcentaje en masa de HCl en este limpiador?

Respuesta:

14,8 %

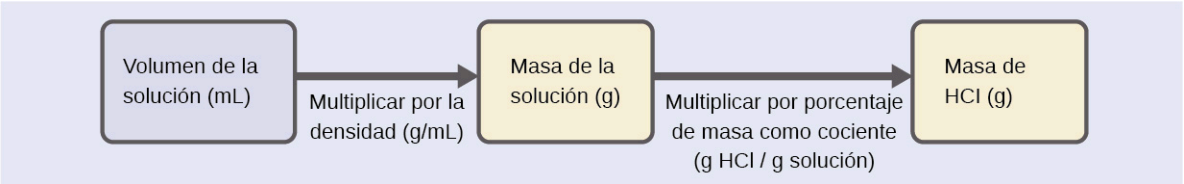
EJEMPLO 3.23

Cálculos con porcentaje de masa

El ácido clorhídrico "concentrado" es una solución acuosa de HCl al 37,2 % que se utiliza habitualmente como reactivo de laboratorio. La densidad de esta solución es de 1,19 g/mL. ¿Qué masa de HCl hay en 0,500 L de esta solución?

Solución

La concentración de HCl es cercana al 40 %, por lo que una porción de 100 g de esta solución contendría unos 40 g de HCl. Como la densidad de la solución no es muy diferente de la del agua (1 g/mL), una estimación razonable de la masa de HCl en 500 g (0,5 L) de la solución, es aproximadamente cinco veces mayor que la de una porción de 100 g, o $5 \times 40 = 200$ g. Para obtener la masa de soluto en una solución a partir de su porcentaje en masa, es necesario conocer la masa de la solución. Utilizando la densidad de la solución dada, convierta el volumen de la solución en masa, y luego utilice el porcentaje de masa dado para calcular la masa del soluto. Este enfoque matemático se resume en este diagrama de flujo:



Para la correcta cancelación de la unidad, el volumen de 0,500 L se convierte en 500 mL, y el porcentaje de masa se expresa como una relación, 37,2 g de HCl/g de solución:

$$\text{Solución de 500 mL} \left(\frac{1{,}19 \text{ g de solución}}{\text{mL de solución}}\right) \left(\frac{37{,}2 \text{ g de HCl}}{100 \text{ g de solución}}\right) = 221 \text{ g de HCl}$$

Esta masa de HCl es coherente con nuestra estimación aproximada de alrededor de 200 g.

Compruebe lo aprendido

¿Qué volumen de solución de HCl concentrado contiene 125 g de HCl?

Respuesta:

282 mL

Porcentaje de volumen

Los volúmenes de líquidos en una amplia gama de magnitudes se miden de forma conveniente utilizando equipos de laboratorio comunes y relativamente baratos. Por lo tanto, la concentración de una solución formada por la disolución de un soluto líquido en un disolvente líquido suele expresarse como un **porcentaje de volumen**, %vol o (v/v)%:

$$\text{porcentaje de volumen} = \frac{\text{volumen de soluto}}{\text{solución de volumen}} \times 100\ \%$$

EJEMPLO 3.24

Cálculos mediante el porcentaje de volumen

El alcohol de fricción (isopropanol) suele venderse en forma de solución acuosa al 70 % vol. Si la densidad del alcohol isopropílico es de 0,785 g/mL, ¿cuántos gramos de alcohol isopropílico hay en una botella de 355 mL de alcohol de fricción?

Solución

Según la definición de porcentaje de volumen, el volumen de isopropanol es el 70 % del volumen total de la

solución. Multiplicando el volumen de isopropanol por su densidad se obtiene la masa requerida:

$$(355\text{ mL de solución})\left(\frac{70\text{ mL de alcohol isopropílico}}{100\text{ mL de solución}}\right)\left(\frac{0{,}785\text{ g de alcohol isopropílico}}{1\text{ mL de alcohol isopropílico}}\right) = 195\text{ g de alcohol isopropílico}$$

Compruebe lo aprendido

El vino tiene aproximadamente un 12 % de etanol (CH_3CH_2OH) en volumen. El etanol tiene una masa molar de 46,06 g/mol y una densidad de 0,789 g/mL. ¿Cuántos moles de etanol hay en una botella de vino de 750 mL?

Respuesta:

1,5 mol de etanol

Porcentaje de masa volumen

Las unidades porcentuales "mixtas", derivadas de la masa del soluto y el volumen de la solución, son populares para ciertas aplicaciones bioquímicas y médicas. Un **porcentaje de masa volumen** es una relación entre la masa de un soluto y el volumen de la solución, expresada en forma de porcentaje. Las unidades específicas utilizadas para la masa del soluto y el volumen de la solución pueden variar, dependiendo de la solución. Por ejemplo, la solución salina fisiológica, utilizada para preparar fluidos intravenosos, tiene una concentración de 0,9 % masa/volumen (m/v), lo que indica que la composición es de 0,9 g de soluto por 100 mL de solución. La concentración de glucosa en la sangre (comúnmente denominada "azúcar en la sangre") también suele expresarse en términos de una relación masa volumen. Aunque no se exprese explícitamente en porcentaje, su concentración suele darse en miligramos de glucosa por decilitro (100 mL) de sangre (Figura 3.18).



(a) (b)

FIGURA 3.18 Las unidades de masa volumen "mixtas" son habituales en el ámbito médico. (a) La concentración de NaCl de la solución salina fisiológica es del 0,9 % (m/v). (b) Este dispositivo mide los niveles de glucosa en una muestra de sangre. El rango normal de concentración de glucosa en sangre (en ayunas) es de unos 70-100 mg/dL (créditos a: modificación de la obra de "The National Guard"/Flickr; créditos b: modificación de la obra de Biswarup Ganguly).

Partes por millón y partes por mil millones

Las concentraciones de solutos muy bajas se expresan a menudo utilizando unidades adecuadamente pequeñas, como **partes por millón (ppm)** o **partes por mil millones (ppb)**. Al igual que las unidades de porcentaje ("parte por cien"), las ppm y las ppb pueden definirse en términos de masas, volúmenes o unidades mixtas de masa y volumen. También hay unidades de ppm y ppb definidas con respecto al número de átomos y moléculas.

A continuación, se dan las definiciones de ppm y ppb basadas en la masa:

$$\text{ppm} = \frac{\text{masa del soluto}}{\text{masa de la solución}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

$$\text{ppb} = \frac{\text{masa del soluto}}{\text{masa de la solución}} \times 10^9 \text{ ppb}$$

Tanto las ppm como las ppb son unidades convenientes para informar las concentraciones de contaminantes y de otros contaminantes en trazas en el agua. Las concentraciones de estos contaminantes suelen ser muy bajas en las aguas tratadas y naturales, y sus niveles no pueden superar los umbrales de concentración relativamente bajos sin causar efectos adversos en la salud y la fauna. Por ejemplo, la EPA ha determinado que el nivel máximo seguro de iones de flúor en el agua del grifo es de 4 ppm. Los filtros de agua en línea están diseñados para reducir la concentración de flúor y otros contaminantes del agua del grifo (Figura 3.19).



(a) (b)

FIGURA 3.19 (a) En algunas zonas, las concentraciones de contaminantes a nivel de trazas pueden hacer que el agua del grifo sin filtrar no sea segura para beber ni cocinar. (b) Los filtros de agua en línea reducen la concentración de solutos en el agua del grifo (créditos a: modificación de la obra de Jenn Durfey; créditos b: modificación de la obra de "vastateparkstaff"/Wikimedia commons).

EJEMPLO 3.25

Cálculo de las concentraciones de partes por millón y partes por mil millones

Según la EPA, cuando la concentración de plomo en el agua del grifo alcanza las 15 ppb, se deben tomar determinadas acciones correctivas. ¿Cuál es esta concentración en ppm? Con esta concentración, ¿qué masa de plomo (µg) contendría un vaso normal de agua (300 mL)?

Solución

Las definiciones de las unidades ppm y ppb pueden utilizarse para convertir la concentración dada de ppb a ppm. Si se comparan estas dos definiciones de unidades, se observa que las ppm son 1.000 veces mayores que las ppb (1 ppm = 10^3 ppb). Por lo tanto:

$$15 \text{ ppb} \times \frac{1 \text{ ppm}}{10^3 \text{ ppb}} = 0{,}015 \text{ ppm}$$

La definición de la unidad ppb puede utilizarse para calcular la masa solicitada si se proporciona la masa de la solución. Puesto que se da el volumen de la solución (300 mL), hay que utilizar su densidad para obtener la masa correspondiente. Suponga que la densidad del agua del grifo es aproximadamente la misma que la del agua pura (~1,00 g/mL), ya que las concentraciones de cualquier sustancia disuelta no deberían ser muy grandes. Al reordenar la ecuación que define la unidad de ppb y al sustituir las cantidades dadas se obtiene:

$$\text{ppb} = \frac{\text{masa del soluto}}{\text{masa de la solución}} \times 10^9 \text{ ppb}$$

$$\text{masa del soluto} = \frac{\text{ppb} \times \text{masa de la solución}}{10^9 \text{ ppb}}$$

$$\text{masa del soluto} = \frac{15 \text{ ppb} \times 300 \text{ mL} \times \frac{1{,}00 \text{ g}}{\text{mL}}}{10^9 \text{ ppb}} = 4{,}5 \times 10^{-6} \text{ g}$$

Por último, convierta esta masa a la unidad solicitada de microgramos:

$$4{,}5 \times 10^{-6} \text{ g} \times \frac{1 \text{ µg}}{10^{-6} \text{ g}} = 4{,}5 \text{ µg}$$

Compruebe lo aprendido

Se determinó que una muestra de 50,0 g de aguas residuales industriales contenía 0,48 mg de mercurio. Exprese la concentración de mercurio de las aguas residuales en unidades de ppm y ppb.

Respuesta:

9,6 ppm, 9600 ppb

Términos clave

composición porcentual porcentaje en masa de los distintos elementos en un compuesto

concentración medida cuantitativa de las cantidades relativas de soluto y solvente presentes en una solución

concentrada término cualitativo para una solución que contiene un soluto a una concentración relativamente alta

dilución proceso de adición de solvente a una solución para reducir la concentración de solutos

diluida término cualitativo para una solución que contiene un soluto a una concentración relativamente baja

disolución describe el proceso por el que los componentes del soluto se dispersan en un solvente

fórmula de masa suma de las masas medias de todos los átomos representados en una fórmula química; para los compuestos covalentes, es también la masa molecular

masa de fórmula empírica suma de las masas atómicas promedio de todos los átomos representados en una fórmula empírica

masa molar masa en gramos de 1 mol de una sustancia

mol cantidad de sustancia que contiene el mismo número de átomos, moléculas, iones u otras entidades que el número de átomos en exactamente 12 gramos de ^{12}C

molaridad(*M*) unidad de concentración, definida como el número de moles de soluto disueltos en 1 litro de solución

Número de Avogadro (N_A) valor determinado experimentalmente del número de entidades que componen 1 mol de sustancia, igual a $6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1}

partes por mil millones (ppb) relación entre la masa de la solución y la masa del soluto multiplicada por 10^9

partes por millón (ppm) relación entre la masa de la solución y la masa del soluto multiplicada por 10^6

porcentaje de masa relación entre la masa de la solución y la masa del soluto expresada en porcentaje

porcentaje de masa volumen relación entre la masa del soluto y el volumen de la solución, expresada en porcentaje

porcentaje de volumen relación entre el volumen del soluto y el volumen de la solución, expresada en porcentaje

solución acuosa solución en la que el agua es el solvente

soluto componente de la solución presente en una concentración inferior a la del solvente

solvente componente de la solución presente en una concentración superior a la de otros componentes

Ecuaciones clave

$$\%\text{ de X} = \frac{\text{masa de X}}{\text{masa del compuesto}} \times 100\ \%$$

$$\%\text{ de X} = \frac{\text{masa de X}}{\text{masa del compuesto}} \times 100\ \%$$

$$\frac{\text{masa molecular o molar}\left(\text{u o } \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}{\text{masa de fórmula empírica}\left(\text{u o } \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} = n \text{ unidades/moléculas de fórmula}$$

$$(A_xB_y)_n = A_{nx}B_{ny}$$

$$M = \frac{\text{mol de soluto}}{\text{L de solución}}$$

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$\text{Porcentaje en masa} = \frac{\text{masa del soluto}}{\text{masa de la solución}} \times 100$$

$$\text{ppm} = \frac{\text{masa del soluto}}{\text{masa de la solución}} \times 10^6\ \text{ppm}$$

$$\text{ppb} = \frac{\text{masa del soluto}}{\text{masa de la solución}} \times 10^9\ \text{ppb}$$

Resumen

3.1 La fórmula de masa y el concepto de mol

La fórmula de masa de una sustancia es la suma de las masas atómicas promedio de cada átomo representado en la fórmula química y se expresa en unidades de masa atómica. La fórmula de masa de un compuesto covalente también se llama masa molecular. Una unidad de cantidad conveniente para expresar números muy grandes de átomos o moléculas es el mol. Las mediciones experimentales han determinado que el número de entidades que

componen 1 mol de sustancia es de $6{,}022 \times 10^{23}$, una cantidad llamada número de Avogadro. La masa en gramos de 1 mol de sustancia es su masa molar. Debido al uso de la misma sustancia de referencia para definir la unidad de masa atómica y el mol, la fórmula de masa (u) y la masa molar (g/mol) de cualquier sustancia son numéricamente equivalentes (por ejemplo, una molécula de H_2O pesa aproximadamente 18 u y 1 mol de moléculas de H_2O pesa aproximadamente 18 g).

3.2 Determinación de fórmulas empíricas y moleculares

La identidad química de una sustancia se define por los tipos y números relativos de átomos que componen sus entidades fundamentales (moléculas en el caso de los compuestos covalentes, iones en el caso de los compuestos iónicos). La composición porcentual de un compuesto proporciona el porcentaje de masa de cada elemento en el compuesto, y a menudo se determina experimentalmente y se utiliza para derivar la fórmula empírica del compuesto. La masa de la fórmula empírica de un compuesto covalente puede compararse con la masa molecular o molar del compuesto para obtener una fórmula molecular.

3.3 Molaridad

Las soluciones son mezclas homogéneas. Muchas soluciones contienen un componente, llamado solvente, en el que se disuelven otros componentes, llamados solutos. Una solución acuosa es aquella cuyo solvente es el agua. La concentración de una solución es una medida de la cantidad relativa de soluto en una cantidad determinada de solución. Las concentraciones pueden medirse utilizando varias unidades, y una unidad muy útil es la molaridad, que se define como el número de moles de soluto por litro de solución. La concentración de soluto de una solución puede disminuirse añadiendo solvente, proceso que se denomina dilución. La ecuación de dilución es una relación simple entre las concentraciones y los volúmenes de una solución antes y después de la dilución.

3.4 Otras unidades para las concentraciones de las soluciones

Además de la molaridad, se utilizan otras unidades de concentración de soluciones en diversas aplicaciones. Las concentraciones porcentuales basadas en las masas de los componentes de la solución, los volúmenes o ambos son útiles para expresar concentraciones relativamente altas, mientras que las concentraciones más bajas se expresan convenientemente utilizando unidades de ppm o ppb. Estas unidades son populares en los campos del medio ambiente, la medicina y otros en los que las unidades basadas en el mol, como la molaridad, no se utilizan con tanta frecuencia.

Ejercicios

3.1 La fórmula de masa y el concepto de mol

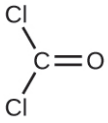
1. ¿Cuál es la masa total (u) del carbono en cada una de las siguientes moléculas?
(a) CH_4
(b) $CHCl_3$
(c) $C_{12}H_{10}O_6$
(d) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

2. ¿Cuál es la masa total de hidrógeno en cada una de las moléculas?
(a) CH_4
(b) $CHCl_3$
(c) $C_{12}H_{10}O_6$
(d) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

3. Calcule la masa molecular o la fórmula de masa de cada uno de los siguientes elementos:
(a) P_4
(b) H_2O
(c) $Ca(NO_3)_2$
(d) CH_3CO_2H (ácido acético)
(e) $C_{12}H_{22}O_{11}$ (sacarosa, azúcar de caña)

4. Determine la masa molecular de los siguientes compuestos:

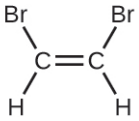
(a)



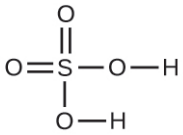
(b)



(c)

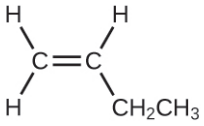


(d)

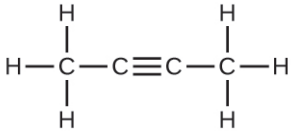


5. Determine la masa molecular de los siguientes compuestos:

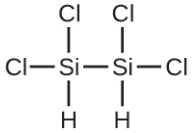
(a)



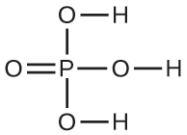
(b)



(c)



(d)

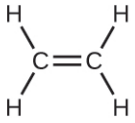


6. ¿Qué molécula tiene una masa molecular de 28,05 u?

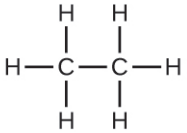
(a)



(b)



(c)



7. Escriba una frase que describa cómo determinar el número de moles de un compuesto en una masa conocida del mismo utilizando su fórmula molecular.

8. Compare 1 mol de H_2, 1 mol de O_2, y 1 mol de F_2.
(a) ¿Cuál tiene el mayor número de moléculas? Explique por qué.
(b) ¿Cuál tiene la mayor masa? Explique por qué.

9. ¿Cuál contiene la mayor masa de oxígeno: ¿0,75 mol de etanol (C_2H_5OH), 0,60 mol de ácido fórmico (HCO_2H), o 1,0 mol de agua (H_2O)? Explique por qué.

10. ¿Cuál contiene el mayor número de moles de átomos de oxígeno: ¿1 mol de etanol (C_2H_5OH), 1 mol de ácido fórmico (HCO_2H), o 1 mol de agua (H_2O)? Explique por qué.

11. ¿En qué se parecen y en qué se diferencian la masa molecular y la masa molar de un compuesto?

12. Calcule la masa molar de cada uno de los siguientes compuestos:
(a) fluoruro de hidrógeno, HF
(b) amoníaco, NH_3
(c) ácido nítrico, HNO_3
(d) sulfato de plata, Ag_2SO_4
(e) ácido bórico, $B(OH)_3$

13. Calcule la masa molar de cada uno de los siguientes elementos:
(a) S_8
(b) C_5H_{12}
(c) $Sc_2(SO_4)_3$
(d) CH_3COCH_3 (acetona)
(e) $C_6H_{12}O_6$ (glucosa)

14. Calcule la fórmula de masa empírica o molecular y la masa molar de cada uno de los siguientes minerales:
(a) piedra caliza, $CaCO_3$
(b) halita, NaCl
(c) berilo, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$
(d) malaquita, $Cu_2(OH)_2CO_3$
(e) turquesa, $CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8(H_2O)_4$

15. Calcule la masa molar de cada uno de los siguientes elementos:
(a) el anestésico halotano, $C_2HBrClF_3$
(b) el herbicida paraquat, $C_{12}H_{14}N_2Cl_2$
(c) cafeína, $C_8H_{10}N_4O_2$
(d) urea, $CO(NH_2)_2$
(e) un jabón típico, $C_{17}H_{35}CO_2Na$

16. Determine el número de moles del compuesto y el número de moles de cada tipo de átomo en cada uno de los siguientes:
(a) 25,0 g de propileno, C_3H_6
(b) $3,06 \times 10^{-3}$ g del aminoácido glicina, $C_2H_5NO_2$
(c) 25 libras del herbicida Treflan, $C_{13}H_{16}N_2O_4F$ (1 libra = 454 g)
(d) 0,125 kg del insecticida Paris Green, $Cu_4(AsO_3)_2(CH_3CO_2)_2$
(e) 325 mg de aspirina, $C_6H_4(CO_2H)(CO_2CH_3)$

17. Determine la masa de cada uno de los siguientes elementos:
(a) 0,0146 mol de KOH
(b) 10,2 mol de etano, C_2H_6
(c) $1,6 \times 10^{-3}$ mol de $Na_2 SO_4$
(d) $6,854 \times 10^3$ mol de glucosa, $C_6 H_{12} O_6$
(e) 2,86 mol de $Co(NH_3)_6Cl_3$

18. Determine el número de moles del compuesto y determine el número de moles de cada tipo de átomo en cada uno de los siguientes:
(a) 2,12 g de bromuro de potasio, KBr
(b) 0,1488 g de ácido fosfórico, H_3PO_4
(c) 23 kg de carbonato de calcio, $CaCO_3$
(d) 78,452 g de sulfato de aluminio, $Al_2(SO_4)_3$
(e) 0,1250 mg de cafeína, $C_8H_{10}N_4O_2$

19. Determine la masa de cada uno de los siguientes elementos:
(a) 2,345 mol de LiCl
(b) 0,0872 mol de acetileno, C_2H_2
(c) $3,3 \times 10^{-2}$ mol de $Na_2 CO_3$
(d) $1,23 \times 10^3$ mol de fructosa, $C_6 H_{12} O_6$
(e) 0,5758 mol de $FeSO_4(H_2O)_7$

20. Los requisitos nutricionales mínimos diarios aproximados del aminoácido leucina, $C_6H_{13}NO_2$, son de 1,1 g. ¿Cuánto es este requisito en moles?

21. Determine la masa en gramos de cada uno de los siguientes elementos:
(a) 0,600 mol de átomos de oxígeno
(b) 0,600 mol de moléculas de oxígeno, O_2
(c) 0,600 mol de moléculas de ozono, O_3

22. Una mujer de 55 kg tiene $7,5 \times 10^{-3}$ mol de hemoglobina (masa molar = 64.456 g/mol) en su sangre. ¿Cuántas moléculas de hemoglobina son? ¿Cuánto es esta cantidad en gramos?

23. Determine el número de átomos y la masa de zirconio, silicio y oxígeno que se encuentran en 0,3384 mol de zircón, $ZrSiO_4$, una piedra semipreciosa.

24. Determine cuál de los siguientes contiene la mayor masa de hidrógeno: 1 mol de CH_4, 0,6 mol de C_6H_6, o 0,4 mol de C_3H_8.

25. Determine cuál de los siguientes contiene la mayor masa de aluminio: 122 g de $AlPO_4$, 266 g de Al_2Cl_6, o 225 g de Al_2S_3.

26. El diamante es una forma de carbono elemental. Un anillo de compromiso contiene un diamante de 1,25 quilates (1 quilate = 200 mg). ¿Cuántos átomos hay en el diamante?

27. El diamante Cullinan fue el mayor diamante natural jamás encontrado (25 de enero de 1905). Pesaba 3.104 quilates (1 quilate = 200 mg). ¿Cuántos átomos de carbono había en la piedra?

28. Una ración de 55 gramos de un determinado cereal aporta 270 mg de sodio, el 11 % de la cantidad diaria recomendada. ¿Cuántos moles y átomos de sodio hay en la cantidad diaria recomendada?

29. Un determinado cereal crujiente de nueces contiene 11,0 gramos de azúcar (sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$) por una ración de 60,0 gramos. ¿Cuántas raciones de este cereal hay que comer para consumir 0,0278 moles de azúcar?

30. Un tubo de pasta de dientes contiene 0,76 g de monofluorofosfato de sodio (Na_2PO_3F) en 100 mL.
(a) ¿Qué masa de átomos de flúor en mg estaba presente?
(b) ¿Cuántos átomos de flúor había?

31. ¿Cuál de las siguientes opciones representa el menor número de moléculas?
(a) 20,0 g de H_2O (18,02 g/mol)
(b) 77,0 g de CH_4 (16,06 g/mol)
(c) 68,0 g de C_3H_6 (42,08 g/mol)
(d) 100,0 g de N_2O (44,02 g/mol)
(e) 84,0 g de HF (20,01 g/mol)

3.2 Determinación de fórmulas empíricas y moleculares

32. ¿Qué información se necesita para determinar la fórmula molecular de un compuesto a partir de la fórmula empírica?

33. Calcule lo siguiente con cuatro cifras significativas:
(a) la composición porcentual del amoníaco, NH_3
(b) la composición porcentual de la solución de fijador fotográfico ("hipo"), $Na_2S_2O_3$
(c) el porcentaje de ion calcio en $Ca_3(PO_4)_2$

34. Determine lo siguiente con cuatro cifras significativas:
(a) la composición porcentual del ácido hidrazoico, HN_3
(b) la composición porcentual del TNT, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$
(c) el porcentaje de SO_4^{2-} en $Al_2(SO_4)_3$

35. Determine el porcentaje de amoníaco, NH_3, en $Co(NH_3)_6Cl_3$, con tres cifras significativas.

36. Determine el porcentaje de agua en $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ con tres cifras significativas.

37. Determine las fórmulas empíricas de los compuestos con las siguientes composiciones porcentuales:
(a) 15,8 % de carbono y 84,2 % de azufre
(b) 40,0 % de carbono, 6,7 % de hidrógeno y 53,3 % de oxígeno
38. Determine las fórmulas empíricas de los compuestos con las siguientes composiciones porcentuales:
(a) 43,6 % de fósforo y 56,4 % de oxígeno
(b) 28,7 % de K, 1,5 % de H, 22,8 % de P y 47,0 % de O
39. Un compuesto de carbono e hidrógeno contiene un 92,3 % de C y tiene una masa molar de 78,1 g/mol. ¿Cuál es su fórmula molecular?
40. El dicloroetano, un compuesto que suele utilizarse para la limpieza en seco, contiene carbono, hidrógeno y cloro. Tiene una masa molar de 99 g/mol. El análisis de una muestra indica que contiene un 24,3 % de carbono y un 4,1 % de hidrógeno. ¿Cuál es su fórmula molecular?
41. Determine la fórmula empírica y molecular del amianto crisotilo. El crisotilo tiene la siguiente composición porcentual: 28,03 % de Mg, 21,60 % de Si, 1,16 % de H y 49,21 % de O. La masa molar del crisotilo es de 520,8 g/mol.
42. Los polímeros son grandes moléculas compuestas por unidades simples que se repiten muchas veces. Por ello, suelen tener fórmulas empíricas relativamente sencillas. Calcule las fórmulas empíricas de los siguientes polímeros:
(a) Lucita (plexiglás); 59,9 % de C, 8,06 % de H, 32,0 % de O
(b) Saran; 24,8 % de C, 2,0 % de H, 73,1 % de Cl
(c) polietileno; 86 % de C, 14 % de H
(d) poliestireno; 92,3 % de C, 7,7 % de H
(e) Orlon; 67,9 % de C, 5,70 % de H, 26,4 % de N
43. Un importante fabricante de tintes textiles ha desarrollado un nuevo tinte amarillo. El colorante tiene una composición porcentual de 75,95 % de C, 17,72 % de N y 6,33 % de H en masa con una masa molar de aproximadamente 240 g/mol. Determine la fórmula molecular del colorante.

3.3 Molaridad

44. Explique qué cambia y qué permanece igual cuando 1,00 L de una solución de NaCl se diluye a 1,80 L.
45. ¿Qué información se necesita para calcular la molaridad de una solución de ácido sulfúrico?
46. Una muestra de 200 mL y otra muestra de 400 mL de una solución de sal tienen la misma molaridad. ¿En qué aspectos son idénticas las dos muestras? ¿En qué se diferencian estas dos muestras?
47. Determine la molaridad de cada una de las siguientes soluciones:
(a) 0,444 mol de $CoCl_2$ en 0,654 L de solución
(b) 98,0 g de ácido fosfórico, H_3PO_4, en 1,00 L de solución
(c) 0,2074 g de hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$, en 40,00 mL de solución
(d) 10,5 kg de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ en 18,60 L de solución
(e) $7,0 \times 10^{-3}$ mol de I_2 en 100,0 mL de solución
(f) $1,8 \times 10^4$ mg de HCl en 0,075 L de solución
48. Determine la molaridad de cada una de las siguientes soluciones:
(a) 1,457 mol de KCl en 1,500 L de solución
(b) 0,515 g de H_2SO_4 en 1,00 L de solución
(c) 20,54 g de $Al(NO_3)_3$ en 1575 mL de solución
(d) 2,76 kg de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ en 1,45 L de solución
(e) 0,005653 mol de Br_2 en 10,00 mL de solución
(f) 0,000889 g de glicina, $C_2H_5NO_2$, en 1,05 mL de solución
49. Considere esta pregunta: ¿Cuál es la masa del soluto en 0,500 L de 0,30 *M* de glucosa, $C_6H_{12}O_6$, utilizada para la inyección intravenosa?
(a) Describa los pasos necesarios para responder la pregunta.
(b) Responda la pregunta.
50. Considere esta pregunta: ¿Cuál es la masa de soluto en 200,0 L de una solución de 1,556 -*M* de KBr?
(a) Describa los pasos necesarios para responder la pregunta.
(b) Responda la pregunta.

51. Calcule el número de moles y la masa del soluto en cada una de las siguientes soluciones:
(a) 2,00 L de 18,5 *M* de H_2SO_4, ácido sulfúrico concentrado
(b) 100,0 mL de $3,8 \times 10^{-6}$ *M* de NaCN, la concentración mínima letal de cianuro de sodio en el suero sanguíneo
(c) 5,50 L de 13,3 *M* de H_2CO, el formaldehído que se utiliza para "fijar" las muestras de tejido
(d) 325 mL de $1,8 \times 10^{-6}$ *M* de $FeSO_4$, la concentración mínima de sulfato de hierro detectable por el gusto en el agua potable

52. Calcule el número de moles y la masa del soluto en cada una de las siguientes soluciones:
(a) 325 mL de $8,23 \times 10^{-5}$ *M* de KI, una fuente de yodo en la dieta
(b) 75,0 mL de $2,2 \times 10^{-5}$ *M* de H_2SO_4, una muestra de lluvia ácida
(c) 0,2500 L de 0,1135 *M* de K_2CrO_4, un reactivo analítico utilizado en los ensayos de hierro
(d) 10,5 L de 3,716 *M* de $(NH_4)_2SO_4$, un fertilizante líquido

53. Considere esta pregunta: ¿Cuál es la molaridad del $KMnO_4$ en una solución de 0,0908 g del $KMnO_4$ en 0,500 L de solución?
(a) Describa los pasos necesarios para responder la pregunta.
(b) Responda la pregunta.

54. Considere esta pregunta: ¿Cuál es la molaridad del HCl si 35,23 mL de una solución de HCl contienen 0,3366 g de HCl?
(a) Describa los pasos necesarios para responder la pregunta.
(b) Responda la pregunta.

55. Calcule la molaridad de cada una de las siguientes soluciones:
(a) 0,195 g de colesterol, $C_{27}H_{46}O$, en 0,100 L de suero, la concentración media de colesterol en el suero humano
(b) 4,25 g de NH_3 en 0,500 L de solución, la concentración de NH_3 en el amoníaco doméstico
(c) 1,49 kg de alcohol isopropílico, C_3H_7OH, en 2,50 L de solución, la concentración de alcohol isopropílico en el alcohol de fricción
(d) 0,029 g de I_2 en 0,100 L de solución, la solubilidad del I_2 en agua a 20 °C

56. Calcule la molaridad de cada una de las siguientes soluciones:
(a) 293 g de HCl en 666 mL de solución, una solución concentrada de HCl
(b) 2,026 g de $FeCl_3$ en 0,1250 L de una solución utilizada como incógnita en los laboratorios de química general
(c) 0,001 mg de Cd^{2+} en 0,100 L, la concentración máxima permitida de cadmio en el agua potable
(d) 0,0079 g de $C_7H_5SNO_3$ en una onza (29,6 mL), la concentración de sacarina en una bebida gaseosa dietética.

57. Hay aproximadamente 1,0 g de calcio, como Ca^{2+}, en 1,0 L de leche. ¿Cuál es la molaridad del Ca^{2+} en la leche?

58. ¿Qué volumen de una solución de 1,00-*M* de $Fe(NO_3)_3$ puede diluirse para preparar 1,00 L de una solución con una concentración de 0,250 *M*?

59. Si se diluyen 0,1718 L de una solución de 0,3556-*M* de C_3H_7OH hasta una concentración de 0,1222 *M*, ¿cuál es el volumen de la solución resultante?

60. Si se diluyen 4,12 L de 0,850 *M* de una solución de H_3PO_4 hasta un volumen de 10,00 L, ¿cuál es la concentración de la solución resultante?

61. ¿Qué volumen de una solución de 0,33-*M* de $C_{12}H_{22}O_{11}$ se puede diluir para preparar 25 mL de una solución con una concentración de 0,025 *M*?

62. ¿Cuál es la concentración de la solución de NaCl que resulta cuando se dejan evaporar 0,150 L de una solución de 0,556-*M* hasta que el volumen se reduce a 0,105 L?

63. ¿Cuál es la molaridad de la solución diluida cuando cada una de las siguientes soluciones se diluye hasta el volumen final dado?
(a) Se diluye 1,00 L de una solución de 0,250*M* de $Fe(NO_3)_3$ hasta un volumen final de 2,00 L
(b) Se diluyen 0,5000 L de una solución de 0,1222-*M* de C_3H_7OH hasta un volumen final de 1,250 L
(c) Se diluyen 2,35 L de una solución de 0,350*M* de H_3PO_4 hasta un volumen final de 4,00 L
(d) Se diluyen 22,50 mL de una solución de 0,025*M* de $C_{12}H_{22}O_{11}$ hasta 100,0 mL

64. ¿Cuál es la concentración final de la solución que se produce cuando se dejan evaporar 225,5 mL de una solución de 0,09988-*M* de Na_2CO_3 hasta que el volumen de la solución se reduce a 45,00 mL?

65. Se compró una botella de 2,00 L de una solución de HCl concentrado para el laboratorio de química general. La solución contenía 868,8 g de HCl. ¿Cuál es la molaridad de la solución?
66. Un experimento en un laboratorio de química general requiere una solución de 2,00*M* de HCl. ¿Cuántos mL de 11,9 *M* de HCl serían necesarios para hacer 250 mL de 2,00 *M* de HCl?
67. ¿Qué volumen de una solución de 0,20*M* de K_2SO_4 contiene 57 g de K_2SO_4?
68. La Agencia de Protección Ambiental (Environmental Protection Agency, EPA) de los EE. UU. impone límites a las cantidades de sustancias tóxicas que pueden verterse al sistema de alcantarillado. Se han establecido límites para diversas sustancias, entre ellas el cromo hexavalente, que está limitado a 0,50 mg/L. Si una industria vierte cromo hexavalente en forma de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), ¿cuál es la molaridad máxima permitida de esa sustancia?

3.4 Otras unidades para las concentraciones de las soluciones

69. Considere esta pregunta: ¿Qué masa de una solución concentrada de ácido nítrico (68,0 % de HNO_3 en masa) se necesita para preparar 400,0 g de una solución al 10,0 % de HNO_3 en masa?
(a) Describa los pasos necesarios para responder la pregunta.
(b) Responda la pregunta.
70. ¿Qué masa de una solución de NaOH al 4,00 % en masa contiene 15,0 g de NaOH?
71. ¿Qué masa de NaOH sólido (97,0 % de NaOH en masa) se necesita para preparar 1,00 L de una solución de NaOH al 10,0 % en masa? La densidad de la solución al 10,0 % es de 1,109 g/mL.
72. ¿Qué masa de HCl está contenida en 45,0 mL de una solución acuosa de HCl que tiene una densidad de 1,19 g cm^{-3} y contiene un 37,21 % de HCl en masa?
73. La dureza del agua (recuento de dureza) suele expresarse en partes por millón (en masa) de $CaCO_3$, lo que equivale a miligramos de $CaCO_3$ por litro de agua. ¿Cuál es la concentración molar de iones de Ca^{2+} en una muestra de agua con una dureza de 175 mg de $CaCO_3$/L?
74. Se sospecha que el nivel de mercurio en un arroyo es superior al mínimo considerado seguro (1 parte por mil millones en peso). Un análisis indicó que la concentración era de 0,68 partes por mil millones. Suponga una densidad de 1,0 g/mL y calcule la molaridad del mercurio en el arroyo.
75. En Canadá y el Reino Unido, los dispositivos que miden los niveles de glucosa en sangre proporcionan una lectura en milimoles por litro. Si se observa una medición de 5,3 m*M*, ¿cuál es la concentración de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en mg/dL?
76. Un aerosol para la garganta contiene un 1,40 % en masa de fenol, C_6H_5OH, en agua. Si la solución tiene una densidad de 0,9956 g/mL, calcule la molaridad de la solución.
77. El yoduro de cobre (I) (CuI) suele añadirse a la sal de mesa como fuente dietética de yodo. ¿Cuántos moles de CuI hay en 454 g (1,00 lb) de sal de mesa que contiene 0,0100 % de CuI en masa?
78. Un jarabe para la tos contiene un 5,0 % de alcohol etílico, C_2H_5OH, en masa. Si la densidad de la solución es de 0,9928 g/mL, determine la molaridad del alcohol en el jarabe para la tos.
79. El D5W es una solución utilizada como fluido intravenoso. Se trata de una solución al 5,0 % en masa de dextrosa ($C_6H_{12}O_6$) en agua. Si la densidad del D5W es de 1,029 g/mL, calcule la molaridad de la dextrosa en la solución.
80. Calcule la molaridad de una solución acuosa del 40,0 % en masa de ácido sulfúrico, H_2SO_4, cuya densidad es de 1,3057 g/mL.

CAPÍTULO 4
Estequiometría de las reacciones químicas



FIGURA 4.1 Muchos de los combustibles modernos para cohetes son mezclas sólidas de sustancias combinadas en cantidades cuidadosamente medidas y encendidas para producir una reacción química generadora de empuje (créditos: modificación de un trabajo de la NASA).

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

4.1 Escritura y balance de ecuaciones químicas
4.2 Clasificación de las reacciones químicas
4.3 Estequiometría de la reacción
4.4 Rendimiento de la reacción
4.5 Análisis químico cuantitativo

INTRODUCCIÓN Los cohetes de combustible sólido son un elemento central en los programas de exploración espacial del mundo, incluido el nuevo Sistema de Lanzamiento Espacial que está desarrollando la Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA) para sustituir a la flota de transbordadores espaciales retirados (Figura 4.1). Los motores de estos cohetes se basan en mezclas sólidas de sustancias químicas cuidadosamente preparadas y combinadas en cantidades exactamente medidas. Al encender la mezcla, se inicia una vigorosa reacción química que genera rápidamente grandes cantidades de productos gaseosos. Estos gases son expulsados del motor del cohete a través de su tobera, proporcionando el empuje necesario para propulsar cargas pesadas al espacio. Tanto la naturaleza de esta reacción química, como las relaciones entre las cantidades de las sustancias consumidas y producidas por la reacción, son consideraciones de importancia crítica que determinan el éxito de la tecnología. Este capítulo describirá cómo simbolizar las reacciones químicas utilizando ecuaciones químicas, cómo clasificar algunas reacciones químicas comunes identificando patrones de reactividad y cómo determinar las relaciones cuantitativas entre las cantidades de sustancias que intervienen en las reacciones químicas, es decir, la *estequiometría* de la reacción.

4.1 Escritura y balance de ecuaciones químicas

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Derivar ecuaciones químicas a partir de descripciones narrativas de reacciones químicas.
- Escribir y balancear ecuaciones químicas en formato molecular, iónico total e iónico neto.

En un capítulo anterior de este texto se introdujo el uso de símbolos de elementos para representar átomos individuales. Cuando los átomos ganan o pierden electrones para dar lugar a iones, o se combinan con otros átomos para formar moléculas, sus símbolos se modifican o combinan para generar fórmulas químicas que representen adecuadamente estas especies. La extensión de este simbolismo para representar tanto las identidades como las cantidades relativas de las sustancias que sufren un cambio químico (o físico) implica escribir y equilibrar una **ecuación química**. Consideremos como ejemplo la reacción entre una molécula de metano (CH_4) y dos moléculas de oxígeno diatómico (O_2) para producir una molécula de dióxido de carbono (CO_2) y dos moléculas de agua (H_2O). La ecuación química que representa este proceso aparece en la mitad superior de la Figura 4.2, con modelos moleculares de espacio lleno en la mitad inferior de la figura.

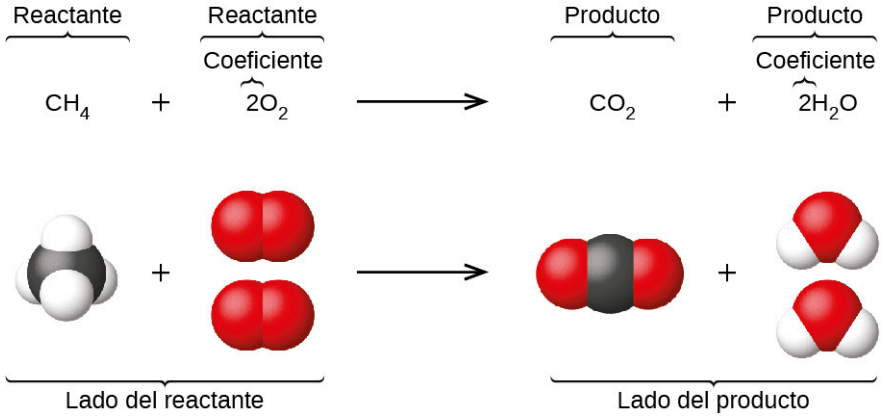


FIGURA 4.2 La reacción entre el metano y el oxígeno para dar lugar a dióxido de carbono y agua (mostrada en la parte inferior) puede representarse mediante una ecuación química utilizando fórmulas (arriba).

Este ejemplo ilustra los aspectos fundamentales de cualquier ecuación química:

1. Las sustancias que reaccionan se llaman **reactivos** y sus fórmulas se colocan en el lado izquierdo de la ecuación.
2. Las sustancias generadas por la reacción se llaman **productos**, y sus fórmulas se colocan en el lado derecho de la ecuación.
3. Los signos más (+) separan las fórmulas individuales del reactivo y del producto, y una flecha (⟶) separa los lados del reactivo y del producto (izquierda y derecha) de la ecuación.
4. Los números relativos de las especies de reactivos y productos están representados por **coeficientes** (números colocados inmediatamente a la izquierda de cada fórmula). Un coeficiente de 1 se suele omitir.

Es una práctica común utilizar los coeficientes de números enteros más pequeños posibles en una ecuación química, como se hace en este ejemplo. Sin embargo, hay que tener en cuenta que estos coeficientes representan los números *relativos* de reactivos y productos y, por lo tanto, pueden interpretarse correctamente como cocientes. El metano y el oxígeno reaccionan para producir dióxido de carbono y agua en un cociente de 1:2:1:2. Este cociente se cumple si los números de estas moléculas son, respectivamente, 1-2-1-2, o 2-4-2-4, o 3-6-3-6, y así sucesivamente (Figura 4.3). Así mismo, estos coeficientes pueden interpretarse con respecto a cualquier unidad de cantidad (número), por lo que esta ecuación puede leerse correctamente de muchas maneras, entre ellas:

- *Una* molécula de metano y *dos* de oxígeno reaccionan para dar lugar a *una* molécula de dióxido de carbono y *dos* de agua.
- *Una docena* de moléculas de metano y *dos docenas* de moléculas de oxígeno reaccionan para producir *una docena* de moléculas de dióxido de carbono y *dos docenas* de moléculas de agua.
- *Un mol* de moléculas de metano y *2 moles* de moléculas de oxígeno reaccionan para producir *1 mol* de

moléculas de dióxido de carbono y *2 moles* de moléculas de agua.

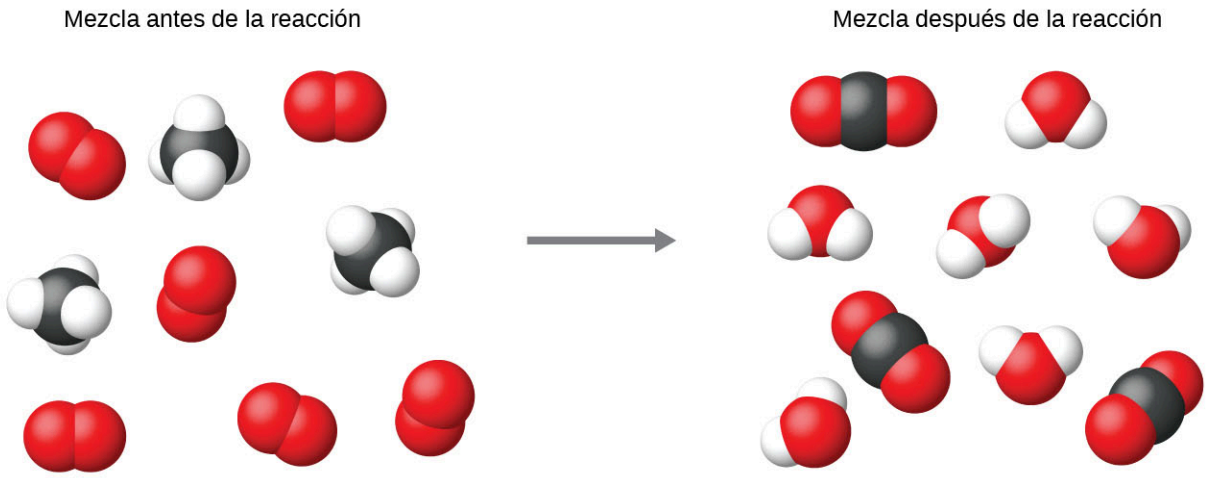


FIGURA 4.3 Independientemente del número absoluto de moléculas implicadas, los cocientes entre los números de moléculas de cada especie que reaccionan (los reactivos) y las moléculas de cada especie que se forman (los productos) son las mismas y vienen dadas por la ecuación de la reacción química.

Balance de ecuaciones

La ecuación química descrita en el apartado 4.1 está **balanceada**, lo que significa que en los lados del reactivo y del producto se representan números iguales de átomos de cada elemento que interviene en la reacción. Este es un requisito que la ecuación debe satisfacer para ser consistente con la ley de conservación de la materia. Se puede confirmar simplemente sumando los números de átomos a cada lado de la flecha y comparando estas sumas para asegurarse de que son iguales. Tenga en cuenta que el número de átomos de un elemento determinado se calcula multiplicando el coeficiente de cualquier fórmula que contenga ese elemento por el subíndice del elemento en la fórmula. Si un elemento aparece en más de una fórmula en un lado determinado de la ecuación, hay que calcular el número de átomos representados en cada una y luego sumarlos. Por ejemplo, ambas especies de productos en la reacción de ejemplo, CO_2 y H_2O, contienen el elemento oxígeno, por lo que el número de átomos de oxígeno en el lado del producto de la ecuación es

$$\left(1 \text{ molécula de } CO_2 \times \frac{2 \text{ átomos de O}}{\text{molécula de } CO_2}\right) + \left(2\,H_2O \times \frac{1 \text{ átomo de O}}{\text{molécula de } H_2O}\right) = 4 \text{ átomos de O}$$

Se confirma que la ecuación de la reacción entre el metano y el oxígeno para producir dióxido de carbono y agua está balanceada según este enfoque, como se muestra aquí:

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

Elemento	Reactivos	Productos	¿Balanceada?
C	1 × 1 = 1	1 × 1 = 1	1 = 1, sí
H	4 × 1 = 4	2 × 2 = 4	4 = 4, sí
O	2 × 2 = 4	(1 × 2) + (2 × 1) = 4	4 = 4, sí

Una ecuación química balanceada a menudo puede derivarse de una descripción cualitativa de alguna reacción química mediante un enfoque bastante simple conocido como balance por inspección. Consideremos como ejemplo la descomposición del agua para producir hidrógeno y oxígeno moleculares. Este proceso se representa cualitativamente mediante una ecuación química *desbalanceada*:

$$H_2O \longrightarrow H_2 + O_2 \qquad \text{(desbalanceada)}$$

La comparación del número de átomos de H y O en cada lado de esta ecuación confirma su desbalance:

Elemento	Reactivos	Productos	¿Desbalanceada?
H	$1 \times 2 = 2$	$1 \times 2 = 2$	2 = 2, sí
O	$1 \times 1 = 1$	$1 \times 2 = 2$	1 ≠ 2, no

Los números de átomos de H en los lados del reactivo y del producto de la ecuación son iguales, pero los números de átomos de O no lo son. Para lograr el balance, los *coeficientes* de la ecuación pueden modificarse según sea necesario. Hay que tener en cuenta, por supuesto, que los *subíndices de la fórmula* definen, en parte, la identidad de la sustancia, por lo que no se pueden cambiar sin alterar el significado cualitativo de la ecuación. Por ejemplo, si se cambia la fórmula del reactivo de H_2O a H_2O_2, se balancea el número de átomos, pero al hacerlo también cambia la identidad del reactivo (ahora es peróxido de hidrógeno y no agua). El balance del átomo de O puede lograrse cambiando el coeficiente del H_2O a 2.

$$\mathbf{2}H_2O \longrightarrow H_2 + O_2 \qquad \text{(desbalanceada)}$$

Elemento	Reactivos	Productos	¿Desbalanceada?
H	$\mathbf{2} \times 2 = 4$	$1 \times 2 = 2$	4 ≠ 2, no
O	$2 \times 1 = 2$	$1 \times 2 = 2$	2 = 2, sí

El balance de los átomos de H se vio alterado por este cambio, pero se restablece fácilmente cambiando el coeficiente del producto H_2 a 2.

$$2H_2O \longrightarrow \mathbf{2}H_2 + O_2 \qquad \text{(balanceada)}$$

Elemento	Reactivos	Productos	¿Desbalanceada?
H	$2 \times 2 = 4$	$\mathbf{2} \times 2 = 4$	4 = 4, sí
O	$2 \times 1 = 2$	$1 \times 2 = 2$	2 = 2, sí

Estos coeficientes dan lugar a un número igual de átomos de H y O en los lados del reactivo y del producto, y la ecuación balanceada es, por tanto:

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

EJEMPLO 4.1

Balance de ecuaciones químicas

Escriba una ecuación balanceada para la reacción del nitrógeno (N_2) y el oxígeno (O_2) moleculares para formar pentóxido de dinitrógeno.

Solución

Primero, escriba la ecuación desbalanceada.

$$N_2 + O_2 \longrightarrow N_2O_5 \qquad \text{(desbalanceada)}$$

A continuación, cuenta el número de cada tipo de átomo presente en la ecuación desbalanceada.

Elemento	Reactivos	Productos	¿Balanceada?
N	$1 \times 2 = 2$	$1 \times 2 = 2$	2 = 2, sí
O	$1 \times 2 = 2$	$1 \times 5 = 5$	$2 \neq 5$, no

Aunque el nitrógeno está balanceado, se necesitan cambios en los coeficientes para balancear el número de átomos de oxígeno. Para balancear el número de átomos de oxígeno, un primer intento razonable sería cambiar los coeficientes para el O_2 y el N_2O_5 a números enteros que produzcan 10 átomos de O (el mínimo común múltiplo para los subíndices de los átomos de O en estas dos fórmulas).

$$N_2 + \mathbf{5}O_2 \longrightarrow \mathbf{2}N_2O_5 \qquad \text{(desbalanceada)}$$

Elemento	Reactivos	Productos	¿Balanceada?
N	$1 \times 2 = 2$	$\mathbf{2} \times 2 = 4$	$2 \neq 4$, no
O	$\mathbf{5} \times 2 = 10$	$\mathbf{2} \times 5 = 10$	10 = 10, sí

El balance de los átomos de N se ha visto alterado por este cambio; se restablece cambiando el coeficiente del reactivo N_2 a 2.

$$2N_2 + 5O_2 \longrightarrow 2N_2O_5$$

Elemento	Reactivos	Productos	¿Balanceada?
N	$\mathbf{2} \times 2 = 4$	$2 \times 2 = 4$	4 = 4, sí
O	$5 \times 2 = 10$	$2 \times 5 = 10$	10 = 10, sí

Los números de átomos de N y O en cada lado de la ecuación son ahora iguales, por lo que la ecuación está balanceada.

Compruebe sus conocimientos

Escriba una ecuación balanceada para la descomposición del nitrato de amonio para formar nitrógeno molecular, oxígeno molecular y agua. (Pista: Haga el balance del oxígeno de último, ya que está presente en más de una molécula en el lado derecho de la ecuación).

Respuesta:

$$2NH_4NO_3 \longrightarrow 2N_2 + O_2 + 4H_2O$$

A veces es conveniente utilizar fracciones en lugar de números enteros como coeficientes intermedios en el proceso de balancear una ecuación química. Cuando se consigue el balance, todos los coeficientes de la ecuación pueden multiplicarse por un número entero para convertir los coeficientes fraccionarios en enteros sin alterar el balance de los átomos. Por ejemplo, considere la reacción del etano (C_2H_6) con el oxígeno para producir H_2O y CO_2, representada por la ecuación desbalanceada:

$$C_2H_6 + O_2 \longrightarrow H_2O + CO_2 \qquad \text{(desbalanceada)}$$

Siguiendo el enfoque habitual de inspección, se podrían primero balancear los átomos de C y H cambiando los coeficientes para las dos especies del producto, como se muestra:

$$C_2H_6 + O_2 \longrightarrow 3H_2O + 2CO_2 \qquad \text{(desbalanceada)}$$

Esto da como resultado siete átomos de O en el lado del producto de la ecuación, un número impar, no se puede utilizar un coeficiente entero con el reactivo O_2 para obtener un número impar, así que un coeficiente fraccionario, $\frac{7}{2}$, para obtener una ecuación balanceada provisional:

$$C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 \longrightarrow 3H_2O + 2CO_2$$

Una ecuación balanceada convencional con coeficientes solo enteros se obtiene multiplicando cada coeficiente por 2:

$$2C_2H_6 + 7O_2 \longrightarrow 6H_2O + 4CO_2$$

Por último, con respecto a las ecuaciones balanceadas, recuerde que la convención dicta el uso de los *coeficientes de números enteros más pequeños*. Aunque la ecuación de la reacción entre el nitrógeno molecular y el hidrógeno molecular para producir amoníaco está, efectivamente, balanceada,

$$3N_2 + 9H_2 \longrightarrow 6NH_3$$

los coeficientes no son los números enteros más pequeños posibles que representan los números relativos de las moléculas del reactivo y del producto. Dividiendo cada coeficiente entre el máximo común divisor, 3, se obtiene la ecuación preferida:

$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

ENLACE AL APRENDIZAJE

Utilice este tutorial (http://openstax.org/l/16BalanceEq) interactivo para practicar más el balance de ecuaciones.

Información adicional en las ecuaciones químicas

Los estados físicos de los reactivos y productos en las ecuaciones químicas se indican muy a menudo con una abreviatura entre paréntesis a continuación de las fórmulas. Las abreviaturas más comunes son *s* para los sólidos, *l* para los líquidos, *g* para los gases y *aq* para las sustancias disueltas en agua (*soluciones acuosas*, como se presentó en el capítulo anterior). Estas anotaciones se ilustran en la ecuación de ejemplo:

$$2Na(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(aq) + H_2(g)$$

Esta ecuación representa la reacción que tiene lugar cuando el sodio metálico se coloca en el agua. El sodio sólido reacciona con el agua líquida para producir gas hidrógeno molecular y el compuesto iónico hidróxido de sodio (un sólido en estado puro, pero que se disuelve fácilmente en agua).

Las condiciones especiales necesarias para una reacción se designan a veces escribiendo una palabra o un símbolo encima o debajo de la flecha de la ecuación. Por ejemplo, una reacción realizada por calentamiento puede indicarse con la letra griega mayúscula delta (Δ) sobre la flecha.

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$$

Otros ejemplos de estas condiciones especiales se encuentran en mayor profundidad en capítulos posteriores.

Ecuaciones de las reacciones iónicas

Dada la abundancia de agua en la Tierra, es lógico que un gran número de reacciones químicas tengan lugar en medios acuosos. Cuando los iones intervienen en estas reacciones, las ecuaciones químicas pueden escribirse con varios niveles de detalle adecuados a su uso previsto. Para ilustrar esto, consideremos una reacción entre compuestos iónicos que tiene lugar en una solución acuosa. Cuando se mezclan soluciones acuosas de $CaCl_2$ y $AgNO_3$, se produce una reacción que produce $Ca(NO_3)_2$ acuoso y AgCl sólido:

$$CaCl_2(aq) + 2AgNO_3(aq) \longrightarrow Ca(NO_3)_2(aq) + 2AgCl(s).$$

Esta ecuación balanceada, derivada de la manera habitual, se llama **ecuación molecular** porque no representa explícitamente las especies iónicas que están presentes en la solución. Cuando los compuestos iónicos se disuelven en agua, pueden *disociarse* en sus iones constituyentes, que posteriormente se dispersan de forma homogénea por la solución resultante (en el capítulo sobre soluciones se ofrece un análisis exhaustivo de este importante proceso). Por lo tanto, los compuestos iónicos disueltos en el agua se representan de forma más realista como iones disociados, en este caso:

$$CaCl_2(aq) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$$
$$2AgNO_3(aq) \longrightarrow 2Ag^+(aq) + 2NO_3{}^-(aq)$$
$$Ca(NO_3)_2(aq) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2NO_3{}^-(aq)$$

A diferencia de estos tres compuestos iónicos, el AgCl no se disuelve en el agua de forma significativa, como lo indica su notación de estado físico, *s*.

La representación explícita de todos los iones disueltos da lugar a una **ecuación iónica completa**. En este caso concreto, las fórmulas de los compuestos iónicos disueltos se sustituyen por fórmulas de sus iones disociados:

$$Ca^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) + 2Ag^+(aq) + 2NO_3{}^-(aq) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2NO_3{}^-(aq) + 2AgCl(s).$$

El examen de esta ecuación muestra que dos especies químicas están presentes en forma idéntica a ambos lados de la flecha, $Ca^{2+}(aq)$ y $NO_3{}^-(aq)$ Estos **iones espectadores**, cuya presencia es necesaria para mantener la neutralidad de la carga, no cambian ni química ni físicamente por el proceso, por lo que pueden ser eliminados de la ecuación para obtener una representación más sucinta llamada **ecuación iónica neta**:

$$\cancel{Ca^{2+}(aq)} + 2Cl^-(aq) + 2Ag^+(aq) + \cancel{2NO_3{}^-(aq)} \longrightarrow \cancel{Ca^{2+}(aq)} + \cancel{2NO_3{}^-(aq)} + 2AgCl(s)$$
$$2Cl^-(aq) + 2Ag^+(aq) \longrightarrow 2AgCl(s)$$

Siguiendo la convención de utilizar los enteros más pequeños posibles como coeficientes, esta ecuación se escribe entonces:

$$Cl^-(aq) + Ag^+(aq) \longrightarrow AgCl(s).$$

Esta ecuación iónica neta indica que el cloruro de plata sólido puede producirse a partir de iones de cloruro y plata(I) disueltos, independientemente de la fuente de estos iones. Estas ecuaciones moleculares e iónicas completas proporcionan información adicional, a saber, los compuestos iónicos utilizados como fuentes de Cl^- y Ag^+.

EJEMPLO 4.2

Ecuaciones iónicas y moleculares

Cuando el dióxido de carbono se disuelve en una solución acuosa de hidróxido de sodio, la mezcla reacciona para producir carbonato de sodio acuoso y agua líquida. Escriba ecuaciones moleculares balanceadas, iónicas completas e iónicas netas para este proceso.

Solución

Comience identificando las fórmulas de los reactivos y productos y ordenándolas adecuadamente en forma de ecuación química:

$$CO_2(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow Na_2CO_3(aq) + H_2O(l) \qquad \text{(desbalanceada)}$$

El balance se consigue fácilmente en este caso cambiando el coeficiente para el NaOH a 2, lo que da lugar a la ecuación molecular para esta reacción:

$$CO_2(aq) + 2NaOH(aq) \longrightarrow Na_2CO_3(aq) + H_2O(l)$$

Los dos compuestos iónicos disueltos, NaOH y Na_2CO_3, pueden representarse como iones disociados para obtener la ecuación iónica completa:

$$CO_2(aq) + 2Na^+(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow 2Na^+(aq) + CO_3{}^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

Finalmente, identifique el/los ion(es) espectador(es), en este caso $Na^+(aq)$, y elimínelo(s) de cada lado de la ecuación para generar la ecuación iónica neta:

$$CO_2(aq) + \cancel{2Na^+(aq)} + 2OH^-(aq) \longrightarrow \cancel{2Na^+(aq)} + CO_3{}^{2-}(aq) + H_2O(l)$$
$$CO_2(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow CO_3{}^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

Compruebe lo aprendido

El cloro diatómico y el hidróxido de sodio (lejía) son productos químicos básicos producidos en grandes cantidades, junto con el hidrógeno diatómico, a través de la electrólisis de la salmuera, según la siguiente ecuación desbalanceada:

$$NaCl(aq) + H_2O(l) \xrightarrow{\text{electricidad}} NaOH(aq) + H_2(g) + Cl_2(g)$$

Escriba ecuaciones moleculares balanceadas, iónicas completas e iónicas netas para este proceso.

Respuesta:

$2NaCl(aq) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(aq) + H_2(g) + Cl_2(g)$ (molecular)

$2Na^+(aq) + 2Cl^-(aq) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2Na^+(aq) + 2OH^-(aq) + H_2(g) + Cl_2(g)$ (iónico completo)

$2Cl^-(aq) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2OH^-(aq) + H_2(g) + Cl_2(g)$ (iónico neto)

4.2 Clasificación de las reacciones químicas

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Definir tres tipos comunes de reacciones químicas (precipitación, ácido-base y oxidación-reducción)
- Clasificar las reacciones químicas como uno de estos tres tipos dadas las descripciones o ecuaciones químicas apropiadas
- Identificar ácidos y bases comunes
- Predecir la solubilidad de compuestos inorgánicos comunes utilizando las reglas de solubilidad
- Calcular los estados de oxidación de los elementos en los compuestos

Los seres humanos interactúan entre sí de formas diversas y complejas y clasificamos estas interacciones según patrones comunes de comportamiento. Cuando dos seres humanos intercambian información, decimos que se están comunicando. Cuando intercambian golpes con los puños o con los pies, decimos que están peleando. Ante la gran variedad de interacciones entre sustancias químicas, los científicos también han considerado conveniente (o incluso necesario) clasificar las interacciones químicas identificando patrones comunes de reactividad. Este módulo proporcionará una introducción a tres de los tipos más frecuentes de reacciones químicas: precipitación, ácido-base y oxidación-reducción.

Reacciones de precipitación y reglas de solubilidad

Una **reacción de precipitación** es aquella en la que las sustancias disueltas reaccionan para formar uno (o varios) productos sólidos. Muchas reacciones de este tipo implican el intercambio de iones entre compuestos iónicos en solución acuosa y a veces se denominan reacciones de *doble desplazamiento*, *doble sustitución* o *metátesis*. Estas reacciones son comunes en la naturaleza y son responsables de la formación de arrecifes de coral en las aguas oceánicas y de los cálculos renales en los animales. Se utilizan ampliamente en la industria para la producción número de productos químicos básicos y especiales. Las reacciones de precipitación también desempeñan un papel fundamental en muchas técnicas de análisis químico, como las pruebas puntuales utilizadas para identificar los iones metálicos y los *métodos gravimétricos* para determinar la composición de la materia (vea el último módulo de este capítulo).

El grado en que una sustancia puede disolverse en el agua, o en cualquier solvente, se expresa cuantitativamente como su **solubilidad**, definida como la concentración máxima de una sustancia que puede alcanzarse en condiciones específicas. Se dice que las sustancias con solubilidades relativamente altas son **solubles**. Una sustancia se **precipitará** cuando las condiciones de la solución sean tales que su concentración supere su solubilidad. Se dice que las sustancias con solubilidad relativamente baja son **insolubles** y son las que se precipitan

fácilmente de la solución. En un capítulo posterior sobre soluciones se ofrece más información sobre estos importantes conceptos. Para predecir las identidades de los sólidos formados por las reacciones de precipitación, uno puede simplemente referirse a los patrones de solubilidad que se han observado para muchos compuestos iónicos (Tabla 4.1).

	contienen estos iones	excepciones
Compuestos iónicos solubles	NH_4^+ cationes del grupo I: Li^+ Na^+ K^+ Rb^+ Cs^+	ninguno
	Cl^- Br^- I^-	compuestos con Ag^+, Hg_2^{2+} y Pb^{2+}
	F^-	compuestos con cationes metálicos del grupo 2, Pb^{2+}, y Fe^{3+}
	$C_2H_3O_2^-$ HCO_3^- NO_3^- ClO_3^-	ninguno
	SO_4^{2-}	compuestos con Ag^+, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Hg_2^{2+}, Pb^{2+} y Sr^{2+}
Compuestos iónicos insolubles	contienen estos iones	excepciones
	CO_3^{2-} CrO_4^{2-} PO_4^{3-} S^{2-}	compuestos con cationes del grupo 1 y NH_4^+
	OH^-	compuestos con cationes del grupo 1 y Ba^{2+}

TABLA 4.1

Un ejemplo claro de precipitación se observa cuando se mezclan soluciones de yoduro de potasio y nitrato de

plomo, lo que da lugar a la formación de yoduro de plomo sólido:

$$2\mathrm{KI}(aq) + \mathrm{Pb(NO_3)_2}(aq) \longrightarrow \mathrm{PbI_2}(s) + 2\mathrm{KNO_3}(aq)$$

Esta observación es coherente con las directrices de solubilidad: El único compuesto insoluble entre todos los implicados es el yoduro de plomo, una de las excepciones a la solubilidad general de las sales de yoduro.

La ecuación iónica neta que representa esta reacción es:

$$\mathrm{Pb^{2+}}(aq) + 2\mathrm{I^-}(aq) \longrightarrow \mathrm{PbI_2}(s).$$

El yoduro de plomo es un sólido de color amarillo brillante que se utilizaba antiguamente como pigmento para artistas, conocido como amarillo de yodo (Figura 4.4). Las propiedades de los cristales de PbI_2 puro los hacen útiles para la fabricación de detectores de rayos X y gamma.

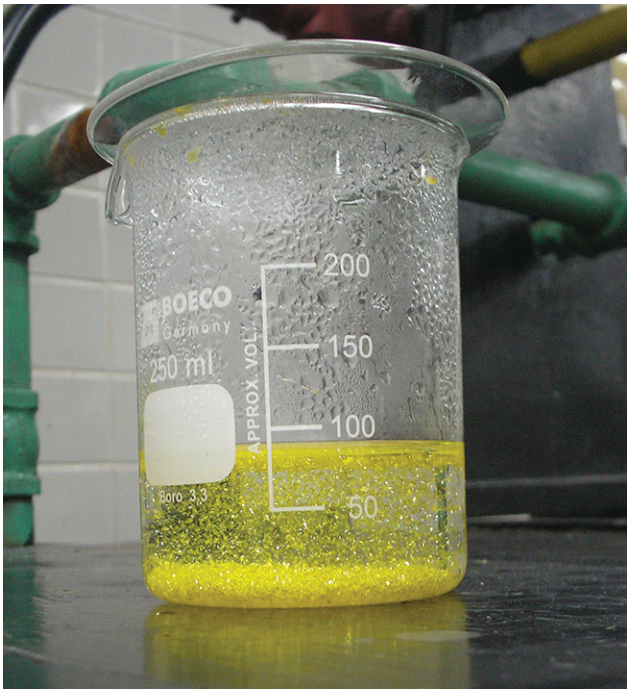


FIGURA 4.4 Se forma un precipitado de PbI_2 cuando se mezclan soluciones que contienen Pb^{2+} y I^- (créditos: Der Kreole/Wikimedia Commons)

Las pautas de solubilidad en la Tabla 4.1 pueden utilizarse para predecir si se producirá una reacción de precipitación cuando se mezclen soluciones de compuestos iónicos solubles. Solo hay que identificar todos los iones presentes en la solución y luego considerar si el posible emparejamiento catión/anión podría dar lugar a un compuesto insoluble. Por ejemplo, al mezclar soluciones de nitrato de plata y cloruro de sodio, se producirá una solución que contiene iones de Ag^+, NO_3^-, iones de Na^+ y Cl^-. Además de los dos compuestos iónicos presentes originalmente en las soluciones, $AgNO_3$ y NaF, pueden derivarse dos compuestos iónicos adicionales de esta colección de iones: $NaNO_3$ y AgCl. Las directrices de solubilidad indican que todas las sales de nitrato son solubles, pero que el AgCl es uno de los insolubles. Por lo tanto, se prevé que se produzca una reacción de precipitación, tal como se describe en las siguientes ecuaciones:

$$\mathrm{NaCl}(aq) + \mathrm{AgNO_3}(aq) \longrightarrow \mathrm{AgCl}(s) + \mathrm{NaNO_3}(aq) \qquad \text{(molecular)}$$

$$\mathrm{Ag^+}(aq) + \mathrm{Cl^-}(aq) \longrightarrow \mathrm{AgCl}(s) \qquad \text{(iónico neto)}$$

EJEMPLO 4.3

Predicción de las reacciones de precipitación

Prediga el resultado de mezclar soluciones razonablemente concentradas de los siguientes compuestos iónicos. Si se espera una precipitación, escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción.

a) sulfato de potasio y nitrato de bario

b) cloruro de litio y acetato de plata

c) nitrato de plomo y carbonato de amonio

Solución

(a) Los dos posibles productos de esta combinación son KNO_3 y $BaSO_4$. Las directrices de solubilidad indican que el $BaSO_4$ es insoluble, por lo que se espera una reacción de precipitación. La ecuación iónica neta para esta reacción, derivada de la manera detallada en el módulo anterior, es

$$Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow BaSO_4(s).$$

(b) Los dos posibles productos de esta combinación son $LiC_2H_3O_2$ y AgCl. Las directrices de solubilidad indican que el AgCl es insoluble, por lo que se espera una reacción de precipitación. La ecuación iónica neta para esta reacción, derivada de la manera detallada en el módulo anterior, es

$$Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq) \longrightarrow AgCl(s).$$

(c) Los dos posibles productos de esta combinación son $PbCO_3$ y NH_4NO_3. Las directrices de solubilidad indican que el $PbCO_3$ es insoluble, por lo que se espera una reacción de precipitación. La ecuación iónica neta para esta reacción, derivada de la manera detallada en el módulo anterior, es

$$Pb^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow PbCO_3(s).$$

Compruebe lo aprendido

¿Qué solución podría utilizarse para precipitar el ion bario, Ba^{2+}, en una muestra de agua: cloruro de sodio, hidróxido de sodio o sulfato de sodio? ¿Cuál es la fórmula del precipitado esperado?

Respuesta:

sulfato de sodio, $BaSO_4$

Reacciones ácido-base

Una **reacción ácido-base** es aquella en la que un ion hidrógeno, H^+, se transfiere de una especie química a otra. Estas reacciones tienen una importancia fundamental en numerosos procesos naturales y tecnológicos, desde las transformaciones químicas que tienen lugar en el interior de las células y los lagos y océanos, hasta la producción a escala industrial de fertilizantes, productos farmacéuticos y otras sustancias esenciales para la sociedad. El tema de la química ácido-base, por lo tanto, merece una discusión profunda, y se dedica un capítulo completo a este tema más adelante en el texto.

En esta breve introducción, consideraremos solo los tipos más comunes de reacciones ácido-base que tienen lugar en soluciones acuosas. En este contexto, un **ácido** es una sustancia que se disuelve en el agua para producir iones de hidronio, H_3O^+. Como ejemplo, considere la ecuación que se muestra aquí:

$$HCl(aq) + H_2O(aq) \longrightarrow Cl^{-}(aq) + H_3O^{+}(aq)$$

El proceso representado por esta ecuación confirma que el cloruro de hidrógeno es un ácido. Cuando se disuelve en agua, los iones H_3O^+ se producen por una reacción química en la que los iones H^+ se transfieren de las moléculas de HCl a las de H_2O (Figura 4.5).

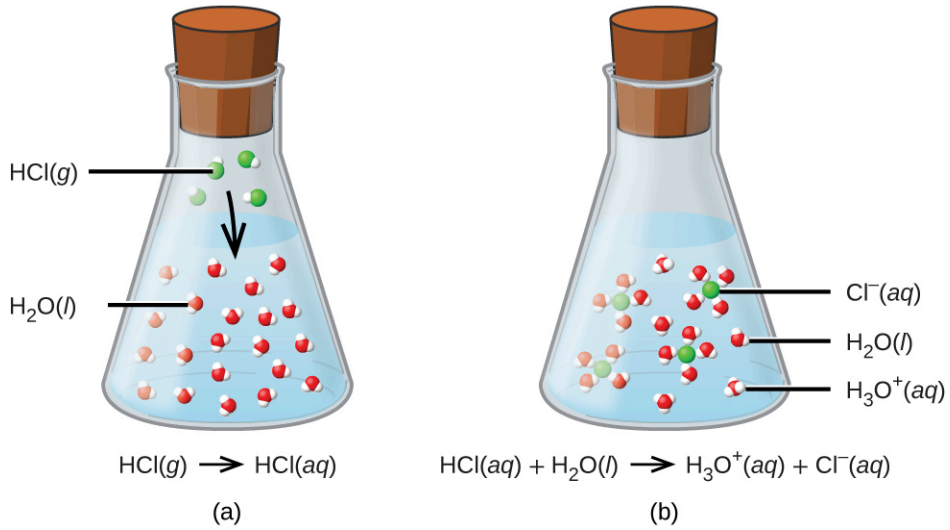


FIGURA 4.5 Cuando el cloruro de hidrógeno gaseoso se disuelve en agua, (a) reacciona como un ácido, transfiriendo protones a las moléculas de agua para producir (b) iones de hidronio (e iones de cloruro solvatados).

La naturaleza del HCl es tal que su reacción con el agua, tal y como se acaba de describir, es esencialmente eficaz al 100%: Prácticamente todas las moléculas de HCl que se disuelven en el agua sufren esta reacción. Los ácidos que reaccionan completamente de esta manera se llaman **ácidos fuertes** y el HCl es uno de los pocos compuestos ácidos comunes que se clasifican como fuertes (Tabla 4.2). Un número mucho mayor de compuestos se comportan como **ácidos débiles** y solo reaccionan parcialmente con el agua, dejando una gran mayoría de moléculas disueltas en su forma original y generando una cantidad relativamente pequeña de iones de hidronio. Los ácidos débiles son habituales en la naturaleza, ya que son las sustancias responsables, en parte, del sabor ácido de los cítricos, de la sensación de picadura de los insectos y de los olores desagradables asociados al olor corporal. Un ejemplo conocido de ácido débil es el ácido acético, el principal ingrediente de los vinagres alimentarios:

$$\mathrm{CH_3CO_2H}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{CH_3CO_2^-}(aq) + \mathrm{H_3O^+}(aq)$$

Cuando se disuelve en agua en condiciones típicas, solo alrededor del 1% de las moléculas de ácido acético están presentes en la forma ionizada, $\mathrm{CH_3CO_2^-}$ (Figura 4.6). (El uso de una flecha doble en la ecuación anterior denota el aspecto de reacción parcial de este proceso, un concepto que se aborda completamente en los capítulos sobre el equilibrio químico).

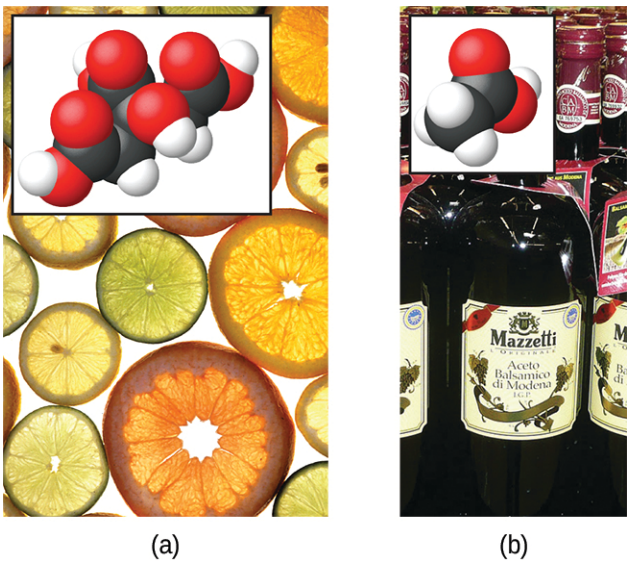


FIGURA 4.6 (a) Las frutas como las naranjas, los limones y los pomelos contienen el ácido débil ácido cítrico. (b) Los vinagres contienen el ácido débil ácido acético. (créditos: a: modificación del trabajo de Scott Bauer; b: modificación del trabajo de Brücke-Osteuropa/Wikimedia Commons).

Ácidos fuertes comunes

Fórmula del compuesto	Nombre en solución acuosa
HBr	ácido bromhídrico
HCl	ácido clorhídrico
HI	ácido hidroyódico
HNO_3	ácido nítrico
$HClO_4$	ácido perclórico
H_2SO_4	ácido sulfúrico

TABLA 4.2

Una **base** es una sustancia que se disuelve en el agua para producir iones de hidróxido, OH^-. Las bases más comunes son compuestos iónicos formados por cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos (grupos 1 y 2) combinados con el ion hidróxido; por ejemplo, NaOH y $Ca(OH)_2$. A diferencia de los compuestos ácidos que se han comentado anteriormente, estos compuestos no reaccionan químicamente con el agua, sino que se disuelven y disocian, liberando iones de hidróxido directamente en la solución. Por ejemplo, el KOH y el $Ba(OH)_2$ se disuelven en agua y se disocian completamente para producir cationes (K^+ y Ba^{2+}, respectivamente) e iones hidróxido, OH^-. Estas bases, junto con otros hidróxidos que se disocian completamente en el agua, se consideran **bases fuertes**.

Consideremos como ejemplo la disolución de la lejía (hidróxido de sodio) en el agua:

$$\mathrm{NaOH}(s) \longrightarrow \mathrm{Na^+}(aq) + \mathrm{OH^-}(aq)$$

Esta ecuación confirma que el hidróxido de sodio es una base. Cuando está disuelto en agua, el NaOH se disocia para dar lugar a iones Na^+ y OH^-. Esto también es cierto para cualquier otro compuesto iónico que contenga iones de hidróxido. Dado que el proceso de disociación es esencialmente completo cuando los compuestos iónicos se disuelven en agua en condiciones típicas, el NaOH y otros hidróxidos iónicos se clasifican como bases fuertes.

A diferencia de los hidróxidos iónicos, algunos compuestos producen iones de hidróxido cuando se disuelven al reaccionar químicamente con las moléculas de agua. En todos los casos, estos compuestos reaccionan solo parcialmente, por lo que se clasifican como **bases débiles**. Estos tipos de compuestos también son abundantes en la naturaleza y productos importantes en diversas tecnologías. Por ejemplo, la producción mundial de amoníaco de base débil suele superar las 100 toneladas métricas anuales, siendo ampliamente utilizado como fertilizante agrícola, materia prima para la síntesis química de otros compuestos y como ingrediente activo en los limpiadores domésticos (Figura 4.7). Cuando se disuelve en agua, el amoníaco reacciona parcialmente para dar lugar a iones de hidróxido, como se muestra aquí:

$$\mathrm{NH_3}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{NH_4^+}(aq) + \mathrm{OH^-}(aq)$$

Se trata, por definición, de una reacción ácido-base, que en este caso implica la transferencia de iones H^+ de las moléculas de agua a las de amoníaco. En condiciones normales, solo un 1% del amoníaco disuelto está presente como iones de NH_4^+.



(a)



(b)

FIGURA 4.7 El amoníaco es una base débil que se utiliza en una gran variedad de aplicaciones. (a) El amoníaco puro se aplica habitualmente como fertilizante agrícola. (b) Las soluciones diluidas de amoníaco son eficaces limpiadores domésticos (créditos: a: modificación del trabajo del Servicio Nacional de Conservación de Recursos; b: modificación del trabajo de pat00139).

Una **reacción de neutralización** es un tipo específico de reacción ácido-base en la que los reactivos son un ácido y una base (pero no agua), y los productos suelen ser una **sal** y agua

$$\text{ácido} + \text{base} \longrightarrow \text{sal} + \text{agua}$$

Para ilustrar una reacción de neutralización, consideremos lo que ocurre cuando se ingiere un antiácido típico como la leche de magnesia (una suspensión acuosa de $Mg(OH)_2$ sólido) para aliviar los síntomas asociados al exceso de ácido estomacal (HCl):

$$Mg(OH)_2(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + 2H_2O(l).$$

Observe que, además de agua, esta reacción produce una sal, el cloruro de magnesio.

EJEMPLO 4.4

Escritura de ecuaciones para reacciones ácido-base

Escriba ecuaciones químicas balanceadas para las reacciones ácido-base descritas aquí:

a) el ácido débil hipoclorito de hidrógeno reacciona con el agua

b) una solución de hidróxido de bario se neutraliza con una solución de ácido nítrico

Solución

(a) Se proporcionan los dos reactivos, HOCl y H_2O. Dado que la sustancia es un ácido, su reacción con el agua implicará la transferencia de H^+ del HOCl al H_2O para generar iones hidronio, H_3O^+ e iones hipoclorito, OCl^-.

$$HOCl(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons OCl^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La doble flecha es apropiada en esta ecuación porque indica que el HOCl es un ácido débil que no ha reaccionado completamente.

(b) Se proporcionan los dos reactivos, $Ba(OH)_2$ y HNO_3. Al tratarse de una reacción de neutralización, los dos productos serán agua y una sal compuesta por el catión del hidróxido iónico (Ba^{2+}) y el anión generado cuando el ácido transfiere su ion hidrógeno (NO_3^-).

$$Ba(OH)_2(aq) + 2HNO_3(aq) \longrightarrow Ba(NO_3)_2(aq) + 2H_2O(l)$$

Compruebe lo aprendido

Escriba la ecuación iónica neta que representa la neutralización de cualquier ácido fuerte con un hidróxido iónico. (Pista: Considere los iones producidos cuando un ácido fuerte se disuelve en agua).

Respuesta:

$H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow 2H_2O(l)$

La química en la vida cotidiana

Antiácidos para el estómago

Nuestros estómagos contienen una solución de aproximadamente 0,03 *M* de HCl, que nos ayuda a digerir los alimentos que ingerimos. La sensación de ardor asociada al acidez es el resultado de la fuga de ácido del estómago a través de la válvula muscular de la parte superior del estómago hacia la parte inferior del esófago. El revestimiento del esófago no está protegido de los efectos corrosivos del ácido estomacal como lo está el revestimiento del estómago, y los resultados pueden ser muy dolorosos. Cuando tenemos acidez, nos sentimos mejor si reducimos el exceso de ácido en el esófago tomando un antiácido. Como habrá adivinado, los antiácidos son bases. Uno de los antiácidos más comunes es el carbonato de calcio, $CaCO_3$. La reacción,

$$CaCO_3(s) + 2HCl(aq) \rightleftharpoons CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

no solo neutraliza el ácido estomacal, sino que también produce $CO_2(g)$, lo que puede dar lugar a un satisfactorio eructo.

La leche de magnesia es una suspensión de la base poco soluble hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$. Funciona según la reacción:

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$

Los iones de hidróxido generados en este balance pasan a reaccionar con los iones de hidronio del ácido estomacal, de modo que:

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$$

Esta reacción no produce dióxido de carbono, pero los antiácidos que contienen magnesio pueden tener un efecto laxante. Varios antiácidos tienen hidróxido de aluminio, $Al(OH)_3$, como ingrediente activo. El hidróxido de aluminio tiende a causar estreñimiento, y algunos antiácidos utilizan hidróxido de aluminio junto con hidróxido de magnesio para balancear los efectos secundarios de las dos sustancias.

La química en la vida cotidiana

Aspectos culinarios de la Química

Los ejemplos de química ácido-base son abundantes en el mundo culinario. Un ejemplo es el uso de bicarbonato de sodio en la repostería. El $NaHCO_3$ es una base. Cuando reacciona con un ácido como el zumo de limón, el suero de leche o la crema agria en una masa, se forman burbujas de gas carbónico por la descomposición del ácido carbónico resultante, y la masa "sube". La levadura en polvo es una combinación de bicarbonato de sodio y una o más sales ácidas que reaccionan cuando los dos productos químicos entran en contacto con el agua de la masa.

A mucha gente le gusta poner zumo de limón o vinagre, ambos ácidos, al pescado cocinado (Figura 4.8). Resulta que los peces tienen aminas volátiles (bases) en sus sistemas, que son neutralizadas por los ácidos para dar lugar a sales de amonio no volátiles. Esto reduce el olor del pescado, y también añade un sabor "agrio" que parece gustarnos.



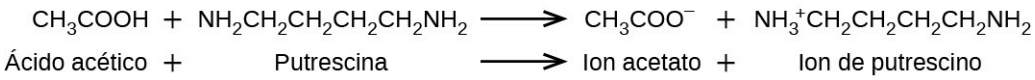


FIGURA 4.8 Se produce una reacción de neutralización entre el ácido cítrico de los limones o el ácido acético del vinagre y las bases de la carne del pescado.

El encurtido es un método utilizado para conservar las verduras utilizando un ambiente acídico producido de forma natural. La hortaliza, por ejemplo un pepino, se coloca en un frasco sellado y se sumerge en una solución de salmuera. La solución de salmuera favorece el crecimiento de las bacterias beneficiosas y suprime el de las dañinas. Las bacterias beneficiosas se alimentan de los almidones del pepino y producen ácido láctico como producto de desecho en un proceso llamado fermentación. El ácido láctico acaba aumentando la acidez de la salmuera hasta un nivel que mata cualquier bacteria dañina, que requiere un entorno básico. Sin que las bacterias dañinas consuman los pepinos, estos pueden durar mucho más tiempo que si estuvieran desprotegidos. Un subproducto del proceso de encurtido cambia el sabor de las hortalizas, ya que el ácido las hace agrias.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Explore la visión (http://openstax.org/l/16AcidsBases) microscópica de los ácidos y las bases fuertes y débiles.

Reacciones de oxidación-reducción

La atmósfera de la Tierra contiene aproximadamente un 20 % de oxígeno molecular, O_2, un gas químicamente reactivo que desempeña un papel esencial en el metabolismo de los organismos aeróbicos y en muchos procesos medioambientales que dan forma al mundo. El término **oxidación** se utilizaba originalmente para describir las reacciones químicas en las que intervenía el O_2, pero su significado ha evolucionado para referirse a una amplia e importante clase de reacción conocida como *reacciones de oxidación-reducción (redox)*. Se utilizarán algunos ejemplos de estas reacciones para desarrollar una imagen clara de esta clasificación.

Algunas reacciones redox implican la transferencia de electrones entre especies reaccionantes para obtener productos iónicos, como la reacción entre el sodio y el cloro para obtener cloruro de sodio:

$$2\text{Na}(s) + \text{Cl}_2(g) \longrightarrow 2\text{NaCl}(s).$$

Es útil ver el proceso con respecto a cada reactivo individual, es decir, representar el destino de cada reactivo en forma de una ecuación llamada **media reacción**:

$$2Na(s) \longrightarrow 2Na^{+}(s) + 2e^{-}$$
$$Cl_2(g) + 2e^{-} \longrightarrow 2Cl^{-}(s)$$

Estas ecuaciones muestran que los átomos de Na *pierden electrones* mientras que los átomos de Cl (en la molécula de Cl_2) *ganan electrones*, los subíndices "*s*" para los iones resultantes significan que están presentes en forma de un compuesto iónico sólido. En este tipo de reacciones redox, la pérdida y la ganancia de electrones definen los procesos complementarios que se producen:

oxidación = pérdida de electrones
reducción = ganancia de electrones

En esta reacción, pues, el sodio se *oxida* y el cloro se **reduce**. Visto desde una perspectiva más activa, el sodio funciona como un **agente reductor (reductor)**, ya que proporciona electrones al cloro (o lo reduce). Así mismo, el cloro funciona como **agente oxidante (oxidante)**, ya que elimina eficazmente los electrones del sodio (lo oxida).

agente reductor = especie que se oxida
agente oxidante = especies que se reducen

Sin embargo, algunos procesos redox no implican la transferencia de electrones. Consideremos, por ejemplo, una reacción similar a la que produce el NaCl:

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$$

El producto de esta reacción es un compuesto covalente, por lo que no hay transferencia de electrones en el sentido explícito. Para aclarar la similitud de esta reacción con la anterior y permitir una definición inequívoca de las reacciones redox, se ha definido una propiedad denominada *número de oxidación*. El **número de oxidación** (o **estado de oxidación**) de un elemento en un compuesto es la carga que poseerían sus átomos *si el compuesto fuera iónico*. Para asignar los números de oxidación a cada elemento de una molécula o un ion se utilizan las siguientes directrices.

1. El número de oxidación de un átomo en una sustancia elemental es cero.
2. El número de oxidación de un ion monatómico es igual a la carga del ion.
3. Los números de oxidación de los no-metales comunes se suelen asignar de la siguiente manera:
   - Hidrógeno: +1 cuando se combina con no-metales, -1 cuando se combina con metales
   - Oxígeno: -2 en la mayoría de los compuestos, a veces -1 (los llamados peróxidos, O_2^{2-}), muy raramente $-\frac{1}{2}$ (los llamados superóxidos, O_2^{-}), valores positivos cuando se combina con F (los valores varían)
   - Halógenos: -1 para el F siempre, -1 para otros halógenos excepto cuando se combinan con oxígeno u otros halógenos (números de oxidación positivos en estos casos, valores variables)
4. La suma de los números de oxidación de todos los átomos de una molécula o ion poliatómico es igual a la carga de la molécula o ion.

Nota: La convención adecuada para informar de la carga es escribir primero el número, seguido del signo (por ejemplo, 2+), mientras que el número de oxidación se escribe con la secuencia inversa, signo seguido de número (por ejemplo, +2). Esta convención pretende destacar la distinción entre estas dos propiedades relacionadas.

EJEMPLO 4.5

Asignación de números de oxidación

Siga las directrices de esta sección del texto para asignar los números de oxidación a todos los elementos de las siguientes especies:

(a) H_2S

(b) SO_3^{2-}

(c) Na_2SO_4

Solución

(a) Según la directriz 3, el número de oxidación del H es +1.

Utilizando este número de oxidación y la fórmula del compuesto, se puede utilizar la directriz 4 para calcular el número de oxidación del azufre:

$$\text{carga en } H_2S = 0 = (2 \times +1) + (1 \times x)$$
$$x = 0 - (2 \times +1) = -2$$

(b) La directriz 3 sugiere que el número de oxidación del oxígeno es -2.

Utilizando este número de oxidación y la fórmula del ion, la directriz 4 puede utilizarse para calcular el número de oxidación del azufre:

$$\text{carga en } SO_3^{2-} = -2 = (3 \times -2) + (1 \times x)$$
$$x = -2 - (3 \times -2) = +4$$

(c) Para los compuestos iónicos, es conveniente asignar números de oxidación para el catión y el anión por separado.

Según la directriz 2, el número de oxidación del sodio es +1.

Asumiendo el número de oxidación habitual para el oxígeno (-2 según la directriz 3), el número de oxidación para el azufre se calcula según la directriz 4:

$$\text{carga en } SO_4^{2-} = -2 = (4 \times -2) + (1 \times x)$$
$$x = -2 - (4 \times -2) = +6$$

Compruebe lo aprendido

Asigne los estados de oxidación a los elementos cuyos átomos están subrayados en cada uno de los siguientes compuestos o iones:

(a) $K\underline{N}O_3$

(b) $\underline{Al}H_3$

(c) $\underline{N}H_4^+$

(d) $H_2\underline{P}O_4^-$

Respuesta:

(a) N, +5; (b) Al, +3; (c) N, −3; (d) P, +5

Utilizando el concepto de número de oxidación, se ha establecido una definición global de reacción redox. Las **reacciones de reducción-oxidación (redox)** son aquellas en las que uno o varios elementos implicados sufren un cambio de número de oxidación. (Aunque la gran mayoría de las reacciones redox implican cambios en el número de oxidación de dos o más elementos, existen algunas excepciones interesantes a esta regla: Ejemplo 4.6.) Las definiciones de los procesos complementarios de esta clase de reacción se revisan correspondientemente, como se muestra aquí:

$$\textbf{oxidación} = \text{aumento del número de oxidación}$$
$$\textbf{reducción} = \text{disminución del número de oxidación}$$

Volviendo a las reacciones utilizadas para introducir este tema, ambas pueden identificarse ahora como procesos redox. En la reacción entre el sodio y el cloro para producir cloruro de sodio, el sodio se oxida (su número de oxidación aumenta de 0 en Na a +1 en NaCl) y el cloro se reduce (su número de oxidación disminuye de 0 en Cl_2 a -1 en NaCl). En la reacción entre el hidrógeno molecular y el cloro, el hidrógeno se oxida (su número de oxidación

aumenta de 0 en H_2 a +1 en HCl) y el cloro se reduce (su número de oxidación disminuye de 0 en Cl_2 a −1 en HCl).

Se reconocen varias subclases de reacciones redox, incluidas las **reacciones de combustión** en las que el reductor (también llamado *combustible*) y el oxidante (a menudo, pero no necesariamente, oxígeno molecular) reaccionan vigorosamente y producen cantidades significativas de calor, y a menudo luz, en forma de llama. Las reacciones de los combustibles sólidos para cohetes, como la representada en la Figura 4.1, son procesos de combustión. Una reacción típica de propulsión en la que el aluminio sólido es oxidado por el perclorato de amonio está representada por esta ecuación:

$$10Al(s) + 6NH_4ClO_4(s) \longrightarrow 4Al_2O_3(s) + 2AlCl_3(s) + 12H_2O(g) + 3N_2(g)$$

ENLACE AL APRENDIZAJE

Vea un breve video (http://openstax.org/l/16hybridrocket) en el que se muestra el disparo de prueba de un prototipo de motor de cohete híbrido a pequeña escala que se prevé utilizar en el nuevo Sistema de Lanzamiento Espacial que está desarrollando la NASA. Los primeros motores que disparan a
3 s (llama verde) utilizan una mezcla de combustible líquido y oxidante, y los segundos, más potentes, que disparan a 4 s (llama amarilla) utilizan una mezcla sólida.

Las **reacciones de desplazamiento único (reemplazo)** son reacciones redox en las que un ion en solución es desplazado (o reemplazada) mediante la oxidación de un elemento metálico. Un ejemplo común de este tipo de reacción es la oxidación ácida de ciertos metales:

$$Zn(s) + 2HCl\,(aq) \longrightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

Los elementos metálicos también pueden ser oxidados por soluciones de otras sales metálicas; por ejemplo:

$$Cu(s) + 2AgNO_3(aq) \longrightarrow Cu\,(NO_3)_2(aq) + 2Ag(s).$$

Esta reacción puede observarse colocando un hilo de cobre en una solución que contenga una sal de plata disuelta. Los iones de plata en solución se reducen a plata elemental en la superficie del alambre de cobre, y los iones Cu^{2+} resultantes se disuelven en la solución para producir un color azul característico (Figura 4.9).

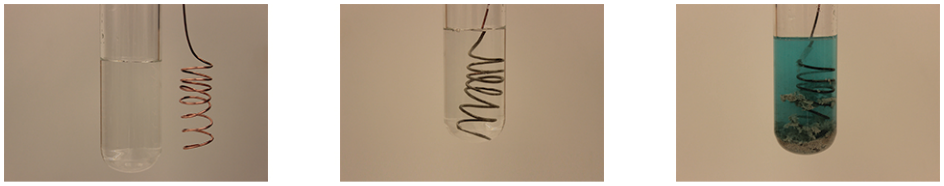


FIGURA 4.9 (a) Se muestra un alambre de cobre junto a una solución que contiene iones de plata(I). (b) El desplazamiento de los iones de plata disueltos por los iones de cobre da como resultado (c) la acumulación de metal de plata de color gris en el alambre y el desarrollo de un color azul en la solución debido a los iones de cobre disueltos (créditos: modificación del trabajo de Mark Ott).

EJEMPLO 4.6

Descripción de las reacciones redox

Identifique qué ecuaciones representan reacciones redox, proporcionando un nombre para la reacción si es apropiado. Para las reacciones identificadas como redox, nombre el oxidante y el reductor.

(a) $ZnCO_3(s) \longrightarrow ZnO(s) + CO_2(g)$

(b) $2Ga\,(l) + 3Br_2(l) \longrightarrow 2GaBr_3(s)$

(c) $2H_2O_2(aq) \longrightarrow 2H_2O\,(l) + O_2(g)$

(d) $BaCl_2(aq) + K_2SO_4(aq) \longrightarrow BaSO_4(s) + 2KCl\,(aq)$

(e) $C_2H_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O\,(l)$

Solución

Las reacciones redox se identifican por definición si uno o más elementos sufren un cambio en el número de oxidación.

(a) No se trata de una reacción redox, ya que los números de oxidación permanecen inalterados para todos los elementos.

(b) Se trata de una reacción redox. El galio se oxida, su número de oxidación aumenta de 0 en Ga(*l*) a +3 en $GaBr_3$(*s*). El agente reductor es el Ga(*l*). El bromo se reduce, su número de oxidación disminuye de 0 en Br_2(*l*) a -1 en $GaBr_3$(*s*). El agente oxidante es Br_2(*l*).

(c) Se trata de una reacción redox. Se trata de un proceso especialmente interesante, ya que implica que el mismo elemento, el oxígeno, sufra tanto una oxidación como una reducción (la llamada *reacción de desproporción*). El oxígeno se oxida, su número de oxidación aumenta de -1 en H_2O_2(*aq*) a 0 en O_2(*g*). El oxígeno también se reduce, su número de oxidación disminuye de -1 en H_2O_2(*aq*) a -2 en H_2O(*l*). En las reacciones de desproporción, la misma sustancia funciona como oxidante y reductor.

(d) No se trata de una reacción redox, ya que los números de oxidación permanecen inalterados para todos los elementos.

(e) Se trata de una reacción redox (combustión). El carbono se oxida, su número de oxidación aumenta de -2 en el C_2H_4(*g*) a +4 en el CO_2(*g*). El agente reductor (combustible) es C_2H_4(*g*). El oxígeno se reduce, su número de oxidación disminuye de 0 en O_2(*g*) a -2 en H_2O(*l*). El agente oxidante es el O_2(*g*).

Compruebe lo aprendido

Esta ecuación describe la producción de cloruro de estaño (II):

$$\mathrm{Sn}(s) + 2\mathrm{HCl}(g) \longrightarrow \mathrm{SnCl_2}(s) + \mathrm{H_2}(g)$$

¿Es una reacción redox? En caso afirmativo, proporcione un nombre más específico para la reacción, si procede, e identifique el oxidante y el reductor.

Respuesta:

Sí, una reacción de sustitución única. Sn(*s*)es el reductor, HCl(*g*) es el oxidante.

Balance de las reacciones redox por el método de la media reacción

Las reacciones redox que tienen lugar en medios acuosos suelen incluir agua, iones de hidronio e iones de hidróxido como reactivos o productos. Aunque estas especies no se oxidan ni se reducen, participan en el cambio químico de otras maneras (por ejemplo, proporcionando los elementos necesarios para formar oxianiones). Las ecuaciones que representan estas reacciones son a veces muy difíciles de balancear por inspección, por lo que se han desarrollado enfoques sistemáticos para ayudar en el proceso. Un enfoque muy útil es utilizar el método de las semirreacciones, que implica los siguientes pasos:

1. Escriba las dos semirreacciones que representan el proceso redox.

2. Balancee todos los elementos excepto el oxígeno y el hidrógeno.

3. Balancee los átomos de oxígeno añadiendo moléculas de H_2O.

4. Balancee los átomos de hidrógeno añadiendo iones H^+.

5. Balancee la carga añadiendo electrones.

6. Si es necesario, multiplique los coeficientes de cada semirreacción por los números enteros más pequeños posibles para obtener un número igual de electrones en cada uno.

7. Sume las semirreacciones balanceadas y simplifique eliminando las especies que aparecen en ambos lados de la ecuación.

8. Para las reacciones que se producen en medios básicos (exceso de iones hidróxido), realice estos pasos adicionales:

a. Añada iones OH^- a ambos lados de la ecuación en número igual al de los iones H^+.
b. En el lado de la ecuación que contiene los iones H^+ y OH^-, combine estos iones para obtener moléculas de agua.
c. Simplifique la ecuación eliminando las moléculas de agua redundantes.

9. Por último, compruebe que tanto el número de átomos como las cargas totales[1] están balanceados.

EJEMPLO 4.7

Balance de las reacciones redox en solución ácida

Escriba una ecuación balanceada para la reacción entre el ion dicromato y el hierro(II) para dar lugar a hierro(III) y cromo(III) en solución ácida.

$$Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} \longrightarrow Cr^{3+} + Fe^{3+}$$

Solución

Paso 1.
Escriba las dos semirreacciones.

Cada media reacción contendrá un reactivo y un producto con un elemento en común.

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$$
$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Cr^{3+}$$

Paso 2.
Balancee todos los elementos excepto el oxígeno y el hidrógeno. La semirreacción del hierro ya está balanceada, pero la semirreacción del cromo muestra dos átomos de Cr a la izquierda y un átomo de Cr a la derecha. Cambiando el coeficiente del lado derecho de la ecuación a 2 se consigue el balance con respecto a los átomos de Cr.

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$$
$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}$$

Paso 3.
Balancee los átomos de oxígeno añadiendo H_2O *molecular.* La media reacción del hierro no contiene átomos de O. La semirreacción del cromo muestra siete átomos de O a la izquierda y ninguno a la derecha, por lo que se añaden siete moléculas de agua al lado derecho.

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$$

$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Paso 4.
Balancee los átomos de hidrógeno añadiendo H^+ de *iones.* La semirreacción del hierro no contiene átomos de H. La semirreacción del cromo muestra 14 átomos de H a la derecha y ninguno a la izquierda, por lo que se añaden 14 iones de hidrógeno al lado izquierdo.

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Paso 5.

1 El requisito de "balance de carga" es solo un tipo específico de "balance de masa" en el que las especies en cuestión son los electrones. Una ecuación debe representar igual número de electrones en el lado del reactivo y del producto, por lo que tanto los átomos como las cargas deben estar balanceados.

Balancee la carga añadiendo electrones. La semirreacción del hierro muestra una carga total de 2+ en el lado izquierdo (1 ion Fe^{2+}) y 3+ en el lado derecho (1 ion Fe^{3+}). Al añadir un electrón al lado derecho, la carga total de ese lado es (3+) + (1−) = 2+, y se consigue el balance de carga.

La semirreacción del cromo muestra una carga total de (1 × 2−) + (14 × 1+) = 12+ en el lado izquierdo ($1\ Cr_2O_7^{2-}$ y 14 iones H^+). La carga total del lado derecho es (2 × 3+) = 6 + (2 iones Cr^{3+}). Si se añaden seis electrones al lado izquierdo, la carga total de ese lado será de (12+ + 6−) = 6+, y se alcanzará el balance de carga.

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Paso 6.
Multiplique las dos semirreacciones para que el número de electrones de una reacción sea igual al número de electrones de la otra. Para ser coherente con la conservación de la masa y con la idea de que las reacciones redox implican la transferencia (no la creación ni la destrucción) de electrones, el coeficiente de la semirreacción del hierro debe multiplicarse por 6.

$$6Fe^{2+} \longrightarrow 6Fe^{3+} + 6e^-$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Paso 7.
Sume las semirreacciones balanceadas y cancele las especies que aparecen en ambos lados de la ecuación.

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \longrightarrow 6Fe^{3+} + 6e^- + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Solo los seis electrones son especies redundantes. Si se eliminan de cada lado de la ecuación, se obtiene la ecuación simplificada y balanceada que aparece aquí:

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Una última comprobación del balance de átomos y cargas confirma que la ecuación está balanceada.

	Reactivos	Productos
Fe	6	6
Cr	2	2
O	7	7
H	14	14
carga	24+	24+

Compruebe lo aprendido

En una solución básica, el cloro molecular, Cl_2, reacciona con los iones de hidróxido, OH^-, para producir iones de cloruro, Cl^-. e iones de clorato, ClO_3^-. PISTA: Se trata de una *reacción de desproporción* en la que el elemento cloro se oxida y se reduce. Escriba una ecuación balanceada para esta reacción.

Respuesta:

$$3Cl_2(aq) + 6OH^-(aq) \longrightarrow 5Cl^-(aq) + ClO_3^-(aq) + 3H_2O(l)$$

4.3 Estequiometría de la reacción

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Explicar el concepto de estequiometría en relación con las reacciones químicas
- Utilizar ecuaciones químicas balanceadas para obtener factores estequiométricos que relacionen las cantidades de reactivos y productos
- Realizar cálculos estequiométricos con masa, moles y molaridad de la solución

Una ecuación química balanceada proporciona una gran cantidad de información en un formato muy sucinto. Las fórmulas químicas proporcionan las identidades de los reactivos y los productos que intervienen en el cambio químico, lo que permite clasificar la reacción. Los coeficientes proporcionan los números relativos de estas especies químicas, permitiendo una evaluación cuantitativa de las relaciones entre las cantidades de sustancias consumidas y producidas por la reacción. Estas relaciones cuantitativas se conocen como **estequiometría** de la reacción, término derivado de las palabras griegas *stoicheion* (que significa "elemento") y *metron* (que significa "medida"). En este módulo se explora el uso de ecuaciones químicas balanceadas para diversas aplicaciones estequiométricas.

El enfoque general para utilizar las relaciones estequiométricas es similar en concepto a la forma en que la gente realiza muchas actividades comunes. La preparación de alimentos, por ejemplo, ofrece una comparación adecuada. Una receta para hacer ocho panqueques requiere 1 taza de mezcla para panqueques, $\frac{3}{4}$ taza de leche, y un huevo. La "ecuación" que representa la preparación de los panqueques según esta receta es

$$1 \text{ taza de mezcla} + \frac{3}{4} \text{ taza de leche} + 1 \text{ huevo} \longrightarrow 8 \text{ panqueques}$$

Si se necesitan dos docenas de panqueques para un desayuno familiar numeroso, las cantidades de ingredientes deben aumentarse proporcionalmente según las cantidades indicadas en la receta. Por ejemplo, el número de huevos necesarios para hacer 24 panqueques es

$$24 \cancel{\text{ panqueques}} \times \frac{1 \text{ huevo}}{8 \cancel{\text{ panqueques}}} = 3 \text{ huevos}$$

Las ecuaciones químicas balanceadas se utilizan de forma muy similar para determinar la cantidad de un reactivo necesaria para reaccionar con una cantidad determinada de otro reactivo, o para obtener una cantidad determinada de producto, etc. Los coeficientes de la ecuación balanceada se utilizan para obtener los **factores estequiométricos** que permiten calcular la cantidad deseada. Para ilustrar esta idea, consideremos la producción de amoníaco por reacción de hidrógeno y nitrógeno:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

Esta ecuación muestra que las moléculas de amoníaco se producen a partir de moléculas de hidrógeno en un cociente de 2:3 y los factores estequiométricos pueden derivarse utilizando cualquier unidad de cantidad (número):

$$\frac{2 \text{ NH}_3 \text{ moléculas}}{3 \text{ H}_2 \text{ moléculas}} \text{ o } \frac{2 \text{ doz NH}_3 \text{ moléculas}}{3 \text{ doz H}_2 \text{ moléculas}} \text{ o } \frac{2 \text{ mol NH}_3 \text{ moléculas}}{3 \text{ mol H}_2 \text{ moléculas}}$$

Estos factores estequiométricos pueden utilizarse para calcular el número de moléculas de amoníaco producidas a partir de un número determinado de moléculas de hidrógeno, o el número de moléculas de hidrógeno necesarias para producir un número determinado de moléculas de amoníaco. Se pueden derivar factores similares para cualquier par de sustancias en cualquier ecuación química.

EJEMPLO 4.8

Moles de reactivo necesarios en una reacción

¿Cuántos moles de I_2 son necesarios para reaccionar con 0,429 mol de Al según la siguiente ecuación (vea la Figura 4.10)?

$$2Al + 3I_2 \longrightarrow 2AlI_3$$

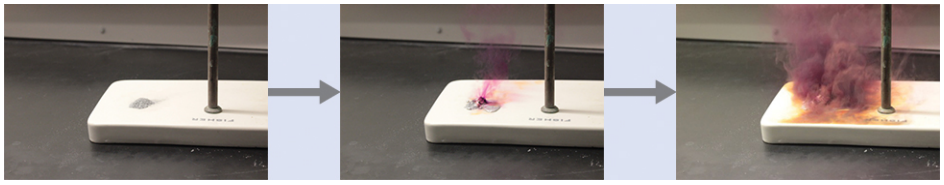
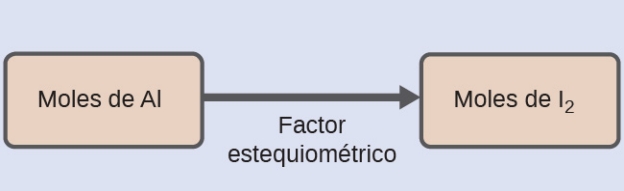


FIGURA 4.10 El aluminio y el yodo reaccionan para producir yoduro de aluminio. El calor de la reacción vaporiza parte del yodo sólido en forma de vapor de color púrpura (créditos: modificación del trabajo de Mark Ott).

Solución

Refiriéndose a la ecuación química balanceada, el factor estequiométrico que relaciona las dos sustancias de interés es $\frac{3 \text{ mol } I_2}{2 \text{ mol de Al}}$. La cantidad molar de yodo se obtiene multiplicando la cantidad molar de aluminio proporcionada por este factor:



$$\begin{aligned} \text{mol } I_2 &= 0{,}429 \cancel{\text{ mol Al}} \times \frac{3 \text{ mol } I_2}{2 \cancel{\text{ mol Al}}} \\ &= 0{,}644 \text{ mol } I_2 \end{aligned}$$

Compruebe lo aprendido

¿Cuántos moles de $Ca(OH)_2$ son necesarios para reaccionar con 1,36 mol de H_3PO_4 para producir $Ca_3(PO_4)_2$ según la ecuación $3Ca(OH)_2 + 2H_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6H_2O$?

Respuesta:

2,04 mol

EJEMPLO 4.9

Número de moléculas de producto generadas por una reacción

¿Cuántas moléculas de dióxido de carbono se producen cuando se queman 0,75 mol de propano según esta ecuación?

$$C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$

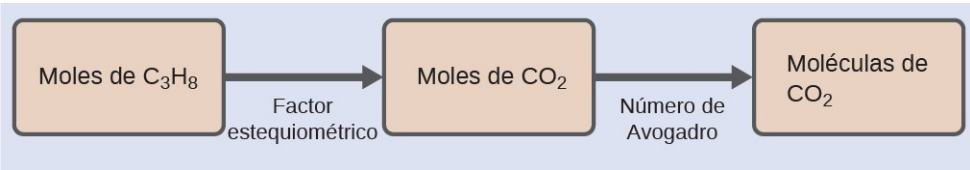
Solución

El enfoque aquí es el mismo que para el Ejemplo 4.8, aunque se pide el número absoluto de moléculas, no el número de moles de moléculas. Para ello, basta con utilizar el factor de conversión de moles a números, el número de Avogadro.

La ecuación balanceada muestra que el dióxido de carbono se produce a partir del propano en un cociente de 3:1:

$$\frac{3 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } C_3H_8}$$

Utilizando este factor estequiométrico, la cantidad molar de propano proporcionada y el número de Avogadro,



$$0{,}75\ \cancel{\text{mol } C_3H_8} \times \frac{3\ \cancel{\text{mol } CO_2}}{1\ \cancel{\text{mol } C_3H_8}} \times \frac{6{,}022 \times 10^{23}\ CO_2\ \text{moléculas}}{\cancel{\text{mol } CO_2}} = 1{,}4 \times 10^{24}\ CO_2\ \text{moléculas}$$

Compruebe lo aprendido

Cuántas moléculas de NH_3 se producen por la reacción de 4,0 mol de $Ca(OH)_2$ según la siguiente ecuación:

$$(NH_4)_2SO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2NH_3 + CaSO_4 + 2H_2O$$

Respuesta:

$4{,}8 \times 10^{24}$ moléculas de NH_3

Estos ejemplos ilustran la facilidad con la que se pueden relacionar las cantidades de sustancias que intervienen en una reacción química de estequiometría conocida. Sin embargo, medir directamente el número de átomos y moléculas no es una tarea fácil, y la aplicación práctica de la estequiometría requiere que utilicemos la propiedad de la masa, más fácil de medir.

EJEMPLO 4.10

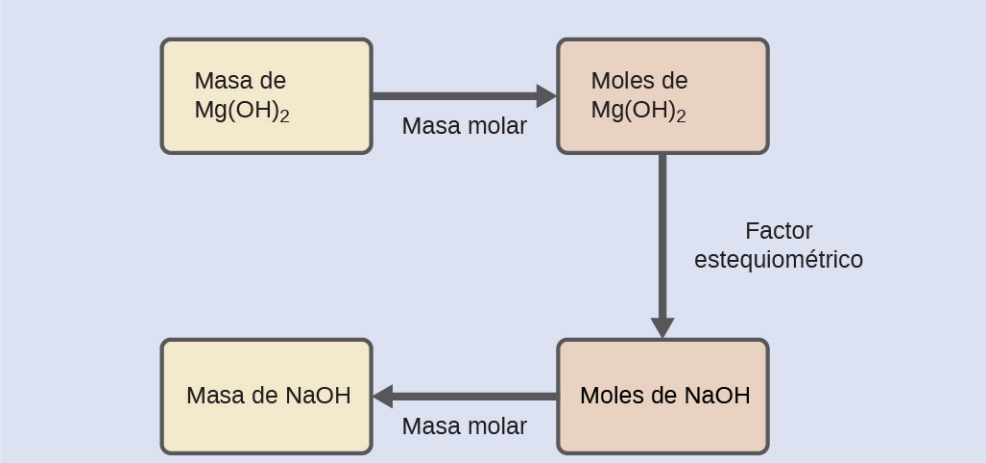
Relacionar las masas de los reactivos y los productos

¿Qué masa de hidróxido de sodio, NaOH, sería necesaria para producir 16 g del antiácido leche de magnesia [hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$] mediante la siguiente reacción?

$$MgCl_2(aq) + 2NaOH(aq) \longrightarrow Mg(OH)_2(s) + 2NaCl(aq)$$

Solución

El enfoque utilizado anteriormente en el Ejemplo 4.8 y el Ejemplo 4.9 también se utiliza aquí; es decir, debemos derivar un factor estequiométrico apropiado a partir de la ecuación química balanceada y utilizarlo para relacionar las cantidades de las dos sustancias de interés. En este caso, sin embargo, se proporcionan y piden masas (no cantidades molares), por lo que se requieren pasos adicionales del tipo aprendido en el capítulo anterior. Los cálculos necesarios se describen en este diagrama de flujo:



$$16\ \cancel{\text{g } Mg(OH)_2} \times \frac{1\ \cancel{\text{mol de } Mg(OH)_2}}{58{,}3\ \cancel{\text{g } Mg(OH)_2}} \times \frac{2\ \cancel{\text{mol de NaOH}}}{1\ \cancel{\text{mol de } Mg(OH)_2}} \times \frac{40{,}0\ \text{g de NaOH}}{\cancel{\text{mol de NaOH}}} = 22\ \text{g de NaOH}$$

Compruebe lo aprendido

¿Qué masa de óxido de galio, Ga_2O_3, puede prepararse a partir de 29,0 g de galio metálico? La ecuación de la reacción es $4Ga + 3O_2 \longrightarrow 2Ga_2O_3$.

Respuesta:

39,0 g

EJEMPLO 4.11

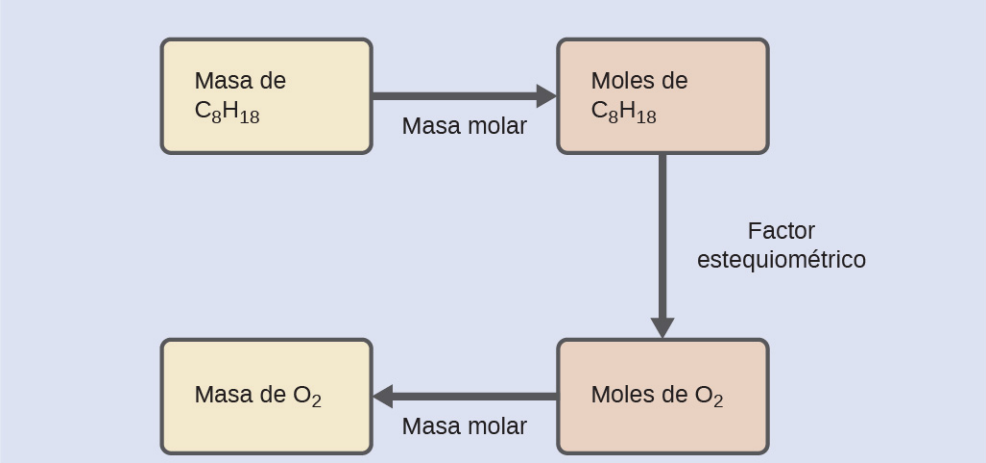
Relacionar las masas de los reactivos

¿Qué masa de gas oxígeno, O_2 del aire se consume en la combustión de 702 g de octano, C_8H_{18}, uno de los principales componentes de la gasolina?

$$2C_8H_{18} + 25O_2 \longrightarrow 16CO_2 + 18H_2O$$

Solución

El enfoque requerido aquí es el mismo que para el Ejemplo 4.10, diferenciándose solo en que las masas proporcionadas y pedidas son ambas para especies reactivas.



$$702\ \cancel{\text{g } C_8H_{18}} \times \frac{1\ \cancel{\text{mol } C_8H_{18}}}{114{,}23\ \cancel{\text{g } C_8H_{18}}} \times \frac{25\ \cancel{\text{mol } O_2}}{2\ \cancel{\text{mol } C_8H_{18}}} \times \frac{32{,}00\ \text{g } O_2}{\cancel{\text{mol } O_2}} = 2{,}46 \times 10^3\ \text{g } O_2$$

Compruebe lo aprendido

¿Qué masa de CO es necesaria para reaccionar con 25,13 g de Fe_2O_3 según la ecuación $Fe_2O_3 + 3CO \longrightarrow 2Fe + 3CO_2$ con dígito d?

Respuesta:

13,22 g

Estos ejemplos ilustran solo algunos casos de cálculos de estequiometría de reacción. Son posibles numerosas variaciones en los pasos computacionales iniciales y finales, dependiendo de las cantidades particulares que se proporcionen y busquen (volúmenes, concentraciones de la solución, etc.). Independientemente de los detalles, todos estos cálculos comparten un componente esencial común: el uso de factores estequiométricos derivados de ecuaciones químicas balanceadas. La Figura 4.11 proporciona un esquema general de los diversos pasos computacionales asociados a muchos cálculos de estequiometría de reacciones.

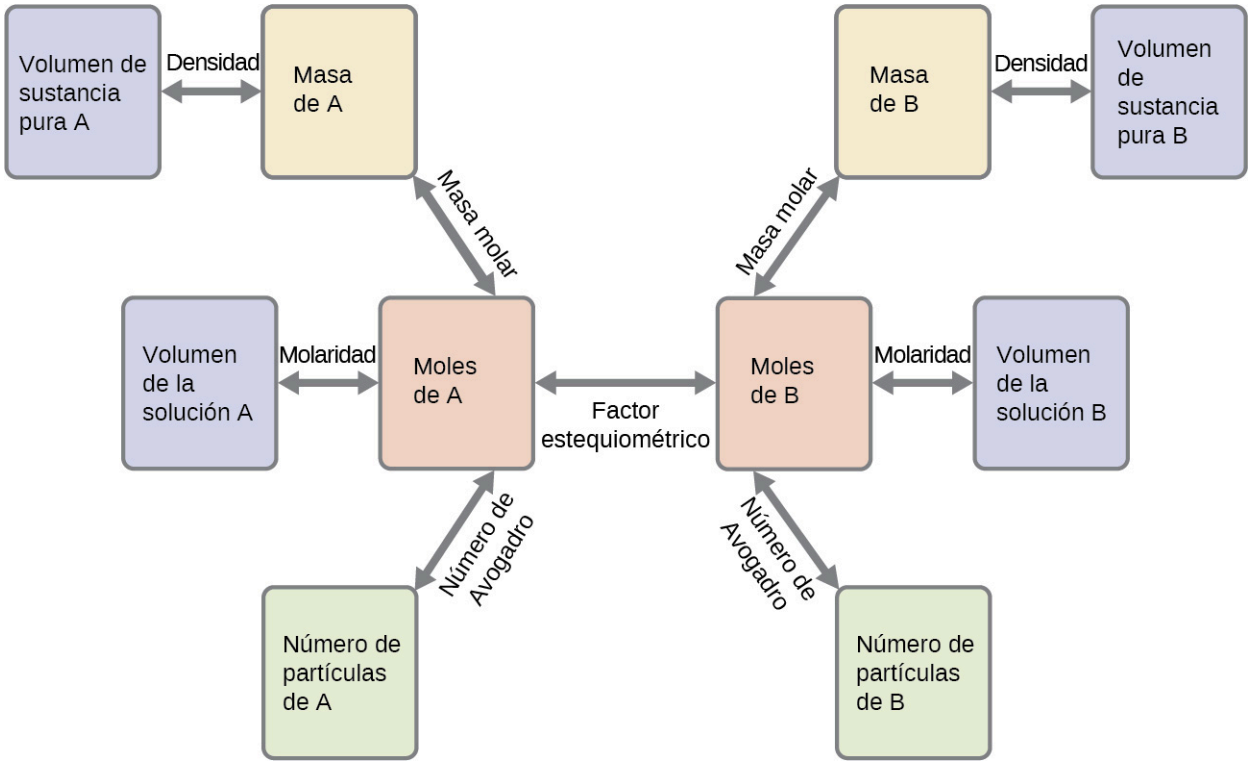


FIGURA 4.11 El diagrama de flujo representa los distintos pasos computacionales que intervienen en la mayoría de los cálculos de estequiometría de las reacciones.

La química en la vida cotidiana

Bolsa de aire

Las bolsas de aire, o *airbags* (Figura 4.12), son un elemento de seguridad presente en la mayoría de los automóviles desde la década de 1990. El funcionamiento eficaz de un *airbag* requiere que se infle rápidamente con una cantidad (volumen) adecuada de gas cuando el vehículo se ve implicado en una colisión. Este requisito se satisface en muchos sistemas de *airbag* para automóviles mediante el uso de reacciones químicas explosivas, siendo una opción común la descomposición de la azida sódica, NaN_3. Cuando los sensores del vehículo detectan una colisión, se hace pasar una corriente eléctrica a través de una cantidad cuidadosamente medida de NaN_3 para iniciar su descomposición:

$$2NaN_3(s) \longrightarrow 3N_2(g) + 2Na(s)$$

Esta reacción es muy rápida, generando nitrógeno gaseoso que puede desplegar e inflar completamente un *airbag* típico en una fracción de segundo (~0,03-0,1 s). Entre muchas consideraciones de ingeniería, la cantidad de azida sódica utilizada debe ser la adecuada para generar suficiente gas nitrógeno para inflar completamente la bolsa de aire y garantizar su correcto funcionamiento. Por ejemplo, una pequeña masa (~100 g) de NaN_3 generará aproximadamente 50 L de N_2.



FIGURA 4.12 Los *airbags* se despliegan en el momento del impacto para minimizar las lesiones graves de los pasajeros (créditos: Jon Seidman)

4.4 Rendimiento de la reacción

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Explicar los conceptos de rendimiento teórico y catalizadores/reactivos limitantes.
- Deducir el rendimiento teórico de una reacción en condiciones específicas.
- Calcular el porcentaje de rendimiento de una reacción.

Las cantidades relativas de reactivos y productos representadas en una ecuación química balanceada suelen denominarse *cantidades estequiométricas*. Todos los ejercicios del módulo anterior incluían cantidades estequiométricas de reactivos. Por ejemplo, al calcular la cantidad de producto generado a partir de una determinada cantidad de reactivo, se asumió que cualquier otro reactivo necesario estaba disponible en cantidades estequiométricas (o mayores). En este módulo se consideran situaciones más realistas, en las que los reactivos no están presentes en cantidades estequiométricas.

Reactivo limitante

Consideremos otra analogía alimenticia, la preparación de sándwiches de queso a la parrilla (Figura 4.13):

$$1 \text{ rebanada de queso} + 2 \text{ rebanadas de pan} \longrightarrow 1 \text{ sándwich}$$

Las cantidades estequiométricas de los ingredientes del sándwich para esta receta son pan y rebanadas de queso en un cociente de 2:1. Si se dispone de 28 rebanadas de pan y 11 rebanadas de queso, se pueden preparar 11 sándwiches de acuerdo con la receta proporcionada, utilizando todo el queso proporcionado y sobrándole seis rebanadas de pan. En este escenario, el número de sándwiches preparados ha sido *limitado* por el número de rebanadas de queso, y las rebanadas de pan se han proporcionado en *exceso*.

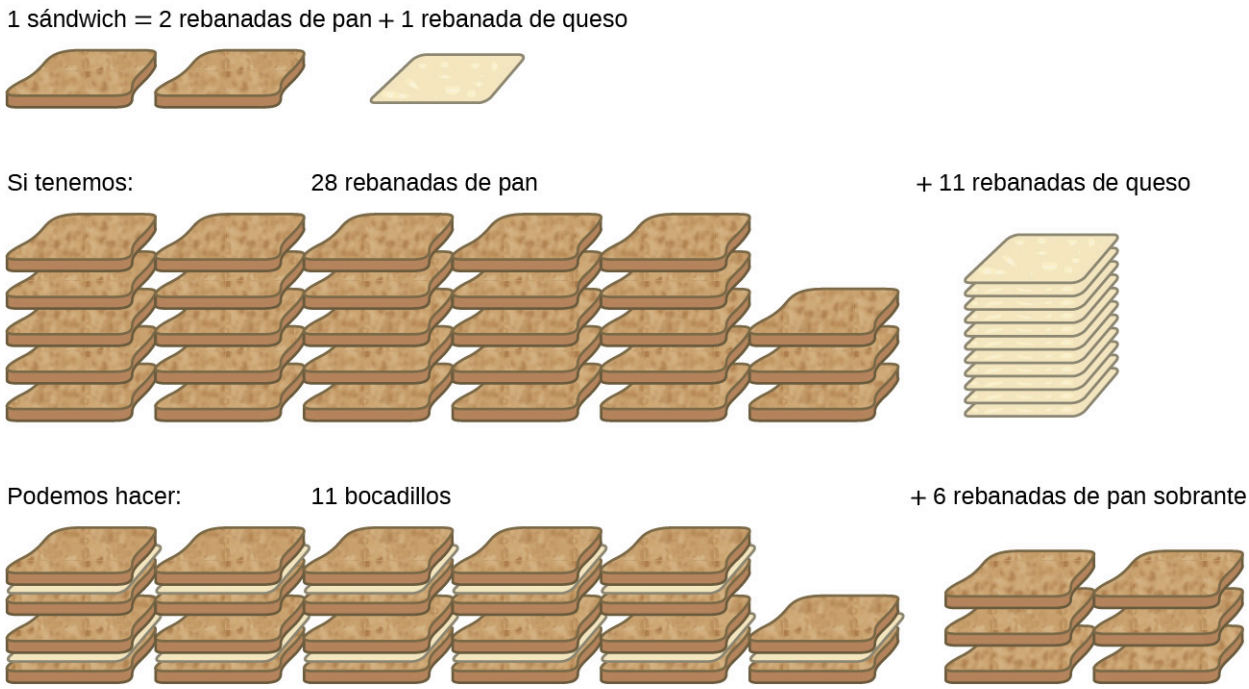


FIGURA 4.13 La elaboración de sándwiches puede ilustrar los conceptos de reactivos limitantes y en exceso.

Consideremos ahora este concepto con respecto a un proceso químico, la reacción del hidrógeno con el cloro para producir cloruro de hidrógeno:

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$$

La ecuación balanceada muestra que el hidrógeno y el cloro reaccionan en un cociente estequiométrico de 1:1. Si estos reactivos se suministran en cualquier otra cantidad, uno de los reactivos se consumirá casi siempre por completo, limitando así la cantidad de producto que puede generarse. Esta sustancia es el **reactivo limitante**, y la otra sustancia es el **exceso de reactivo**. La identificación de los reactivos limitantes y en exceso de reactivo para una situación dada requiere el cálculo de las cantidades molares de cada reactivo proporcionado y su comparación con las cantidades estequiométricas representadas en la ecuación química balanceada. Por ejemplo, imagine que combina 3 moles de H_2 y 2 moles de Cl_2. Esto representa un cociente 3:2 (o 1,5:1) entre el hidrógeno y el cloro presentes para la reacción, que es mayor que el cociente estequiométrico de 1:1. Por lo tanto, el hidrógeno está presente en exceso y el cloro es el reactivo limitante. La reacción de todo el cloro proporcionado (2 mol) consumirá 2 mol de los 3 mol de hidrógeno proporcionados, dejando 1 mol de hidrógeno sin reaccionar.

Un enfoque alternativo para identificar el reactivo limitante consiste en comparar la cantidad de producto esperada para la reacción completa de cada reactivo. Cada cantidad de reactivo se utiliza para calcular por separado la cantidad de producto que se formaría según la estequiometría de la reacción. El reactivo que da la menor cantidad de producto es el reactivo limitante. Para el ejemplo del párrafo anterior, la reacción completa del hidrógeno produciría

$$\text{mol de HCl producido} = 3 \text{ mol de } H_2 \times \frac{2 \text{ mol de HCl}}{1 \text{ mol de } H_2} = 6 \text{ mol de HCl}$$

La reacción completa del cloro suministrado produciría

$$\text{mol de HCl producido} = 2 \text{ mol de } Cl_2 \times \frac{2 \text{ mol de HCl}}{1 \text{ mol } Cl_2} = 4 \text{ mol de HCl}$$

El cloro se consumirá completamente cuando se hayan producido 4 moles de HCl. Dado que se proporcionó suficiente hidrógeno para producir 6 moles de HCl, habrá hidrógeno sin reaccionar una vez que la reacción se haya completado. Por lo tanto, el cloro es el reactivo limitante y el hidrógeno es el exceso de reactivo (Figura 4.14).

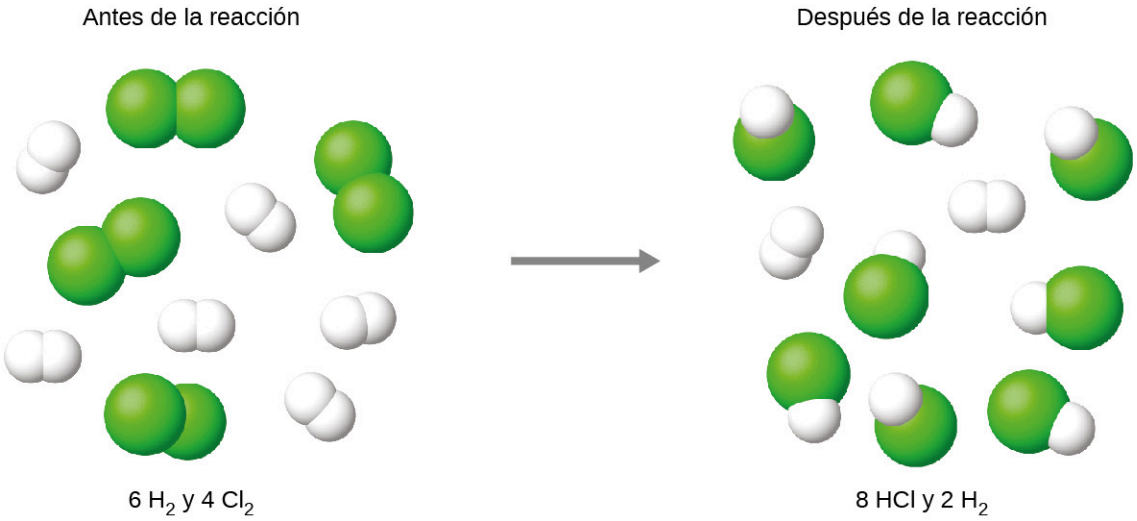


FIGURA 4.14 Cuando el H_2 y el Cl_2 se combinan en cantidades no estequiométricas, uno de estos reactivos limitará la cantidad de HCl que puede producirse. Esta ilustración muestra una reacción en la que el hidrógeno está presente en exceso y el cloro es el reactivo limitante.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Vea esta simulación (http://openstax.org/l/16reactantprod) interactiva que ilustra los conceptos de reactivos limitantes y exceso de reactivo.

EJEMPLO 4.12

Identificación del reactivo limitante

El nitruro de silicio es una cerámica muy dura y resistente a las altas temperaturas que se utiliza como componente de los álabes de las turbinas de los motores a reacción. Se prepara según la siguiente ecuación:

$$3\text{Si}\,(s) + 2\text{N}_2(g) \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4(s).$$

¿Cuál es el reactivo limitante cuando reaccionan 2,00 g de Si y 1,50 g de N_2?

Solución

Calcule las cantidades molares de reactivos proporcionadas y, a continuación, compare estas cantidades con la ecuación balanceada para identificar el reactivo limitante.

$$\text{mol de Si} = 2{,}00\ \cancel{\text{g de Si}} \times \frac{1\ \text{mol de Si}}{28{,}09\ \cancel{\text{g de Si}}} = 0{,}0712\ \text{mol de Si}$$

$$\text{mol de N}_2 = 1{,}50\ \cancel{\text{g de N}_2} \times \frac{1\ \text{mol N}_2}{28{,}02\ \cancel{\text{g N}_2}} = 0{,}0535\ \text{mol de N}_2$$

El cociente molar Si:N_2 proporcionado es:

$$\frac{0{,}0712\ \text{mol de Si}}{0{,}0535\ \text{mol de N}_2} = \frac{1{,}33\ \text{mol de Si}}{1\ \text{mol N}_2}$$

El cociente estequiométrico Si:N_2 es:

$$\frac{3\ \text{mol de Si}}{2\ \text{mol N}_2} = \frac{1{,}5\ \text{mol de Si}}{1\ \text{mol N}_2}$$

La comparación de estos cocientes muestra que el Si se aporta en una cantidad inferior a la estequiométrica, por lo que es el reactivo limitante.

Alternativamente, calcule la cantidad de producto esperada para la reacción completa de cada uno de los reactivos proporcionados. Los 0,0712 moles de silicio producirían

$$\text{mol } Si_3N_4 \text{ producido} = 0{,}0712 \text{ mol de Si} \times \frac{1 \text{ mol } Si_3N_4}{3 \text{ mol de Si}} = 0{,}0237 \text{ mol de } Si_3N_4$$

mientras que los 0,0535 moles de nitrógeno producirían

$$\text{mol } Si_3N_4 \text{ producido} = 0{,}0535 \text{ mol de } N_2 \times \frac{1 \text{ mol } Si_3N_4}{2 \text{ mol } N_2} = 0{,}0268 \text{ mol de } Si_3N_4$$

Dado que el silicio da la menor cantidad de producto, es el reactivo limitante.

Compruebe sus conocimientos

¿Cuál es el reactivo limitante cuando 5,00 g de H_2 y 10,0 g de O_2 reaccionan y forman agua?

Respuesta:

O_2

Porcentaje de rendimiento

La cantidad de producto que *puede* producir una reacción en condiciones específicas, calculada según la estequiometría de una ecuación química balanceada adecuada, se denomina **rendimiento teórico** de la reacción. En la práctica, la cantidad de producto obtenida se denomina **rendimiento real** y suele ser inferior al rendimiento teórico por varias razones. Algunas reacciones son intrínsecamente ineficaces, ya que van acompañadas de *reacciones secundarias* que generan otros productos. Otras son, por naturaleza, incompletas (considere las reacciones parciales de las bases y ácidos débiles que se discutieron anteriormente en este capítulo). Algunos productos son difíciles de recoger sin que se produzcan algunas pérdidas, por lo que una recuperación no perfecta reducirá el rendimiento real. El grado en que se alcanza el rendimiento teórico de una reacción se suele expresar como su **porcentaje de rendimiento**:

$$\text{porcentaje de rendimiento} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100\ \%$$

Los rendimientos reales y teóricos pueden expresarse como masas o cantidades molares (o cualquier otra propiedad apropiada; por ejemplo, el volumen, si el producto es un gas). Siempre que ambos rendimientos se expresen con las mismas unidades, estas se cancelarán cuando se calcule el porcentaje de rendimiento.

EJEMPLO 4.13

Cálculo del porcentaje de rendimiento

Al reaccionar 1,274 g de sulfato de cobre con un exceso de zinc metálico, se obtuvieron 0,392 g de cobre metálico según la ecuación:

$$CuSO_4(aq) + Zn(s) \longrightarrow Cu(s) + ZnSO_4(aq)$$

¿Cuál es el porcentaje de rendimiento?

Solución

La información proporcionada identifica al sulfato de cobre como el reactivo limitante, por lo que el rendimiento teórico se encuentra mediante el enfoque ilustrado en el módulo anterior, como se muestra aquí:

$$1{,}274 \cancel{\text{ g } CuSO_4} \times \frac{1 \cancel{\text{ mol } CuSO_4}}{159{,}62 \cancel{\text{ g } CuSO_4}} \times \frac{1 \cancel{\text{ mol de Cu}}}{1 \cancel{\text{ mol } CuSO_4}} \times \frac{63{,}55 \text{ g de Cu}}{1 \cancel{\text{ mol de Cu}}} = 0{,}5072 \text{ g de Cu}$$

Utilizando este rendimiento teórico y el valor proporcionado para el rendimiento real, se calcula que el porcentaje de rendimiento es

$$\text{porcentaje de rendimiento} = \left(\frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}}\right) \times 100$$

$$\text{porcentaje de rendimiento} = \left(\frac{0{,}392 \text{ g de Cu}}{0{,}5072 \text{ g de Cu}}\right) \times 100$$
$$= 77{,}3\%$$

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es el porcentaje de rendimiento de una reacción que produce 12,5 g del gas freón CF_2Cl_2 a partir de 32,9 g de CCl_4 y un exceso de HF?

$$CCl_4 + 2HF \longrightarrow CF_2Cl_2 + 2HCl$$

Respuesta:

48,3 %

CÓMO SE INTERCONECTAN LAS CIENCIAS

Química sostenible y economía atómica

El diseño intencionado de productos y procesos químicos que minimizan el uso de sustancias peligrosas para el medio ambiente y la generación de residuos se conoce como *química sostenible*. La química sostenible es un enfoque filosófico que se está aplicando a muchos ámbitos de la ciencia y la tecnología, y su práctica se resume en unas directrices conocidas como los "Doce Principios de la Química Sostenible" (consulte los detalles en este sitio web (http://openstax.org/l/16greenchem)). Uno de los 12 principios está dirigido específicamente a maximizar la eficiencia de los procesos de síntesis de productos químicos. La *economía atómica* de un proceso es una medida de esta eficiencia, definida como el porcentaje en masa del producto final de una síntesis en relación con las masas de *todos* los reactivos utilizados:

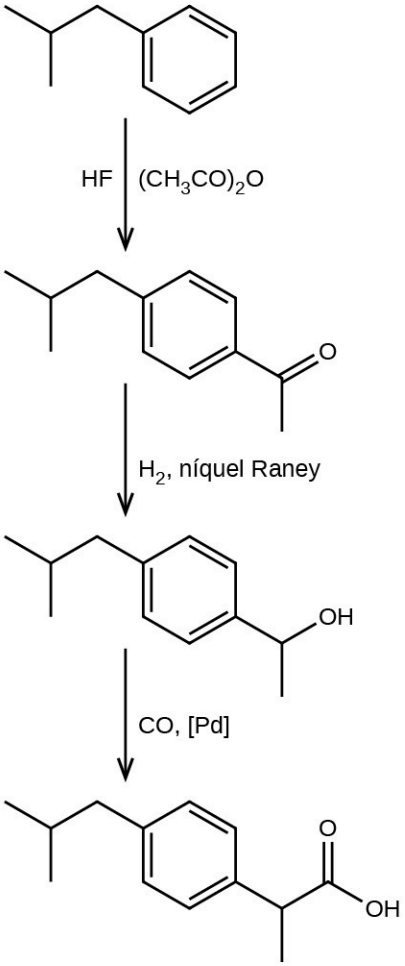
$$\text{economía atómica} = \frac{\text{masa del producto}}{\text{masa de los reactivos}} \times 100\ \%$$

Aunque la definición de economía atómica parece a primera vista muy similar a la del porcentaje de rendimiento, hay que tener en cuenta que esta propiedad representa una diferencia en las eficiencias *teóricas* de los *distintos* procesos químicos. El porcentaje de rendimiento de un proceso químico determinado, por otra parte, evalúa la eficiencia de un proceso comparando el rendimiento del producto realmente obtenido con el rendimiento máximo previsto por la estequiometría.

La síntesis del analgésico común de venta libre, el ibuprofeno, ilustra muy bien el éxito de un enfoque de química sostenible (Figura 4.15). Comercializado por primera vez a principios de la década de 1960, el ibuprofeno se producía mediante una síntesis de seis pasos que requería 514 g de reactivos para generar cada mol (206 g) de ibuprofeno, lo que supone una economía atómica del 40%. En la década de 1990, la empresa BHC (ahora BASF Corporation) desarrolló un proceso alternativo que solo requiere tres pasos y tiene una economía atómica de ~80%, casi el doble que el proceso original. El proceso BHC genera muchos menos residuos químicos, utiliza materiales menos peligrosos y reciclables y supone un importante ahorro de costos para el fabricante (y, posteriormente, para el consumidor). En reconocimiento al impacto medioambiental positivo del proceso BHC, la empresa recibió el premio Greener Synthetic Pathways de la Agencia de Protección Medioambiental en 1997.



(a)



(b)

FIGURA 4.15 (a) El ibuprofeno es un popular analgésico de venta libre que se suele vender en forma de comprimidos de 200 mg. (b) El proceso BHC para sintetizar ibuprofeno solo requiere tres pasos y presenta una impresionante economía atómica (créditos a: modificación del trabajo de Derrick Coetzee).

4.5 Análisis químico cuantitativo

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir los aspectos fundamentales de las titulaciones y del análisis gravimétrico.
- Realizar cálculos estequiométricos utilizando datos típicos de titulación y gravimetría.

En el siglo XVIII, la fuerza (en realidad la concentración) de las muestras de vinagre se determinaba anotando la cantidad de carbonato de potasio, K_2CO_3, que había que añadir, poco a poco, antes de que cesara el burbujeo. Cuanto mayor sea el peso de carbonato de potasio que se añada para alcanzar el punto en el que termina el burbujeo, más concentrado estará el vinagre.

Ahora sabemos que la efervescencia que se producía durante este proceso se debía a la reacción con el ácido acético, CH_3CO_2H, el compuesto principalmente responsable del olor y el sabor del vinagre. El ácido acético reacciona con el carbonato de potasio según la siguiente ecuación:

$$2CH_3CO_2H\,(aq) + K_2CO_3\,(s) \longrightarrow 2CH_3CO_2K(aq) + CO_2\,(g) + H_2O\,(l)$$

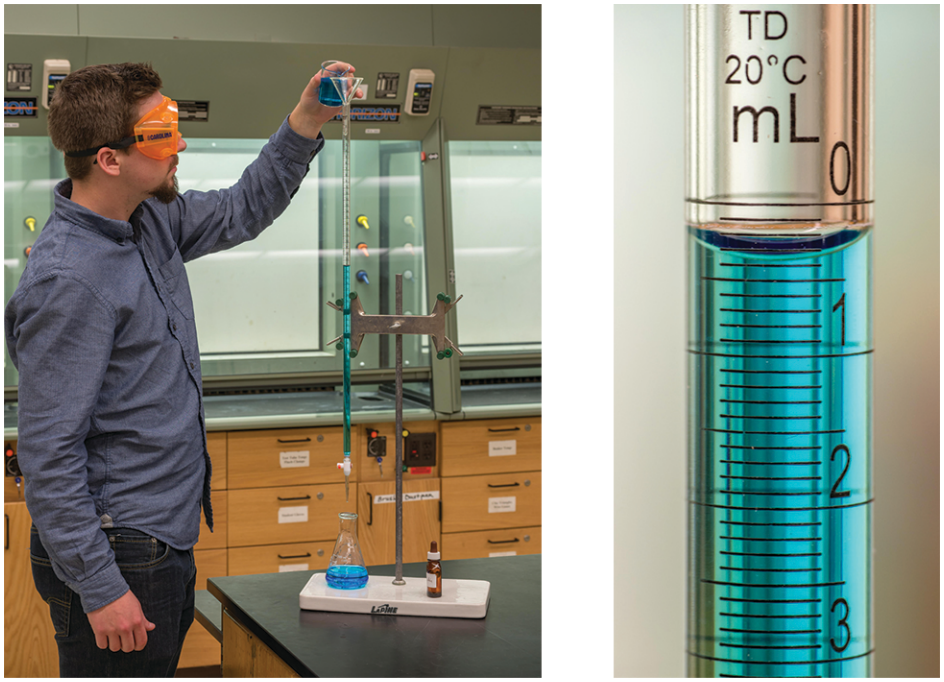
El burbujeo se debe a la producción de CO_2.

La prueba del vinagre con carbonato de potasio es un tipo de **análisis cuantitativo**: la determinación de la cantidad o concentración de una sustancia en una muestra. En el análisis del vinagre, la concentración del soluto (ácido acético) se determinó a partir de la cantidad de reactivo que se combinó con el soluto presente en un volumen

conocido de la solución. En otros tipos de análisis químicos, la cantidad de una sustancia presente en una muestra se determina midiendo la cantidad de producto resultante.

Titulación

El método descrito para medir la fuerza del vinagre era una versión temprana de la técnica analítica conocida como **análisis de titulación**. Un análisis de titulación típico implica el uso de una **bureta** (Figura 4.16) para realizar adiciones incrementales de una solución que contiene una concentración conocida de alguna sustancia (el **titulante**) a una solución de muestra que contiene la sustancia cuya concentración se va a medir (el **analito**). El titulante y el analito experimentan una reacción química de estequiometría conocida, por lo que la medición del volumen de solución titulante necesario para la reacción completa con el analito (el **punto de equivalencia** de la titulación) permite calcular la concentración del analito. El punto de equivalencia de una titulación puede detectarse visualmente si un cambio claro en el aspecto de la solución de la muestra acompaña la finalización de la reacción. La detención de la formación de burbujas en el análisis clásico del vinagre es un ejemplo de ello, aunque, más comúnmente, se añaden tintes especiales llamados **indicadores** a las soluciones de la muestra para impartir un cambio de color en el punto de equivalencia de la titulación o muy cerca de él. Los puntos de equivalencia también pueden detectarse midiendo alguna propiedad de la solución que cambie de forma predecible durante el curso de la titulación. Independientemente del enfoque adoptado para detectar el punto de equivalencia de una titulación, el volumen de titulante realmente medido se denomina **punto final**. Los métodos de titulación correctamente diseñados suelen garantizar que la diferencia entre los puntos de equivalencia y final sea insignificante. Aunque cualquier tipo de reacción química puede servir de base para un análisis de titulación, las tres descritas en este capítulo (precipitación, ácido-base y redox) son las más comunes. En el capítulo sobre el equilibrio ácido-base se ofrecen más detalles sobre el análisis de titulación.



(a) (b)

FIGURA 4.16 (a) Un estudiante llena una bureta para preparar un análisis de titulación. (b) Una bureta típica permite medir el volumen con una precisión de 0,01 mL. (créditos: a: modificación del trabajo de Mark Blaser y Matt Evans; b: modificación del trabajo de Mark Blaser y Matt Evans).

EJEMPLO 4.14

Análisis de titulación

El punto final en una titulación de una muestra de 50,00 mL de HCl acuoso se alcanzó mediante la adición de 35,23 mL de titulante 0,250 M de NaOH. La reacción de titulación es:

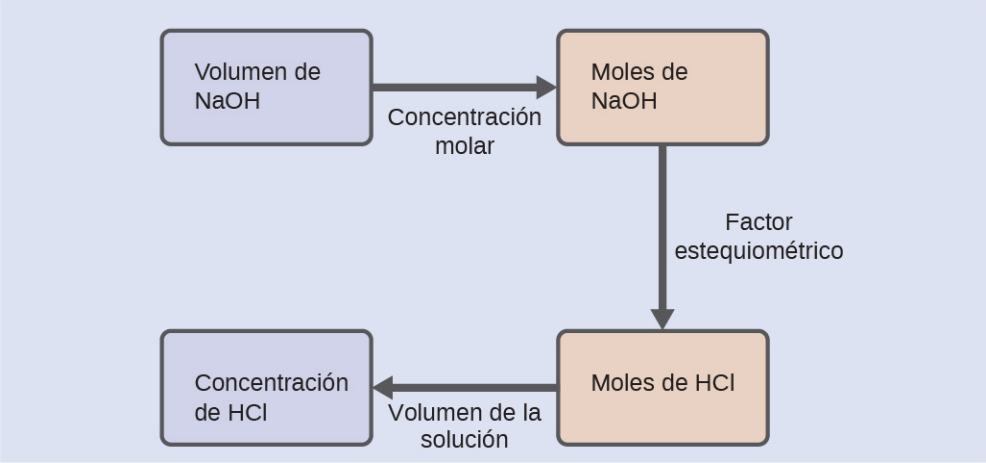
$$\mathrm{HCl}\,(aq) + \mathrm{NaOH}\,(aq) \longrightarrow \mathrm{NaCl}\,(aq) + \mathrm{H_2O}\,(l)$$

¿Cuál es la molaridad del HCl?

Solución

Como en todos los cálculos de estequiometría de reacción, la cuestión clave es la relación entre las cantidades molares de las especies químicas de interés, tal como se representa en la ecuación química balanceada. Se sigue el enfoque expuesto en los módulos anteriores de este capítulo, con consideraciones adicionales necesarias, ya que las cantidades de reactivos suministradas y solicitadas se expresan como concentraciones de solución.

Para este ejercicio, el cálculo seguirá los siguientes pasos:



Se calcula que la cantidad molar de HCl es:

$$35{,}23\ \cancel{\text{mL de NaOH}} \times \frac{1\ \cancel{\text{L}}}{1.000\ \cancel{\text{mL}}} \times \frac{0{,}250\ \cancel{\text{mol de NaOH}}}{1\ \cancel{\text{L}}} \times \frac{1\ \text{mol de HCl}}{1\ \cancel{\text{mol de NaOH}}} = 8{,}81 \times 10^{-3}\ \text{mol de HCl}$$

Utilizando el volumen proporcionado de solución de HCl y la definición de molaridad, la concentración de HCl es:

$$M = \frac{\text{mol de HCl}}{\text{solución L}}$$

$$M = \frac{8{,}81 \times 10^{-3}\ \text{mol de HCl}}{50{,}00\ \text{mL} \times \frac{1\ \text{L}}{1.000\ \text{mL}}}$$

$$M = 0{,}176\ M$$

Nota: Para este tipo de cálculos de titulación, es conveniente reconocer que la molaridad de la solución también es igual al número de *mili*moles de soluto por *mili*litro de solución:

$$M = \frac{\text{mol de soluto}}{\text{L de solución}} \times \frac{\frac{10^3\ \text{mmol}}{\text{mol}}}{\frac{10^3\ \text{mL}}{\text{L}}} = \frac{\text{mmol de soluto}}{\text{mL de solución}}$$

El uso de esta versión de la unidad de molaridad acortará el cálculo al eliminar dos factores de conversión:

$$\frac{35{,}23\ \text{mL de NaOH} \times \frac{0{,}250\ \text{mmol de NaOH}}{\text{mL de NaOH}} \times \frac{1\ \text{mmol de HCl}}{1\ \text{mmol de NaOH}}}{50{,}00\ \text{mL de solución}} = 0{,}176\ M\ \text{HCl}$$

Compruebe lo aprendido

Una muestra de 20,00 mL de ácido oxálico acuoso, $H_2C_2O_4$, se titula con una solución de 0,09113-*M* de permanganato de potasio, $KMnO_4$ (vea la ecuación iónica neta a continuación).

$$2\mathrm{MnO_4^-}(aq) + 5\mathrm{H_2C_2O_4}(aq) + 6\mathrm{H^+}(aq) \longrightarrow 10\mathrm{CO_2}(g) + 2\mathrm{Mn^{2+}}(aq) + 8\mathrm{H_2O}\,(l)$$

Se necesitó un volumen de 23,24 mL para alcanzar el punto final. ¿Cuál es la molaridad del ácido oxálico?

Respuesta:
0,2648 *M*

Análisis gravimétrico

Un **análisis gravimétrico** es aquel en el que una muestra se somete a algún tratamiento que provoca un cambio en el estado físico del analito que permite su separación de los demás componentes de la muestra. Las mediciones de masa de la muestra, del analito aislado o de algún otro componente del sistema de análisis, utilizadas junto con la estequiometría conocida de los compuestos implicados, permiten calcular la concentración del analito. Los métodos gravimétricos fueron las primeras técnicas utilizadas para el análisis químico cuantitativo, y siguen siendo herramientas importantes en el laboratorio de química moderno.

El cambio de estado requerido en un análisis gravimétrico puede lograrse mediante diversos procesos físicos y químicos. Por ejemplo, el contenido de humedad (agua) de una muestra se determina rutinariamente midiendo la masa de una muestra antes y después de someterla a un proceso de calentamiento controlado que evapora el agua. También son comunes las técnicas gravimétricas en las que el analito se somete a una reacción de precipitación del tipo descrito anteriormente en este capítulo. El precipitado se suele aislar de la mezcla de reacción por filtración, se seca cuidadosamente y se pesa (Figura 4.17). La masa del precipitado puede utilizarse entonces, junto con las relaciones estequiométricas pertinentes, para calcular la concentración del analito.

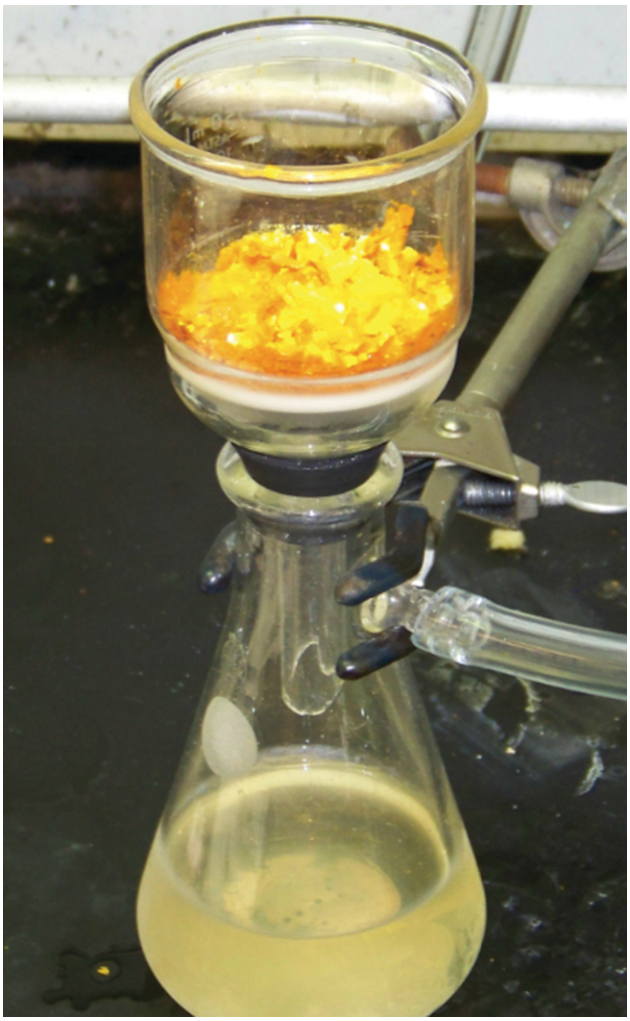


FIGURA 4.17 El precipitado puede eliminarse de la mezcla de reacción por filtración.

EJEMPLO 4.15

Análisis gravimétrico

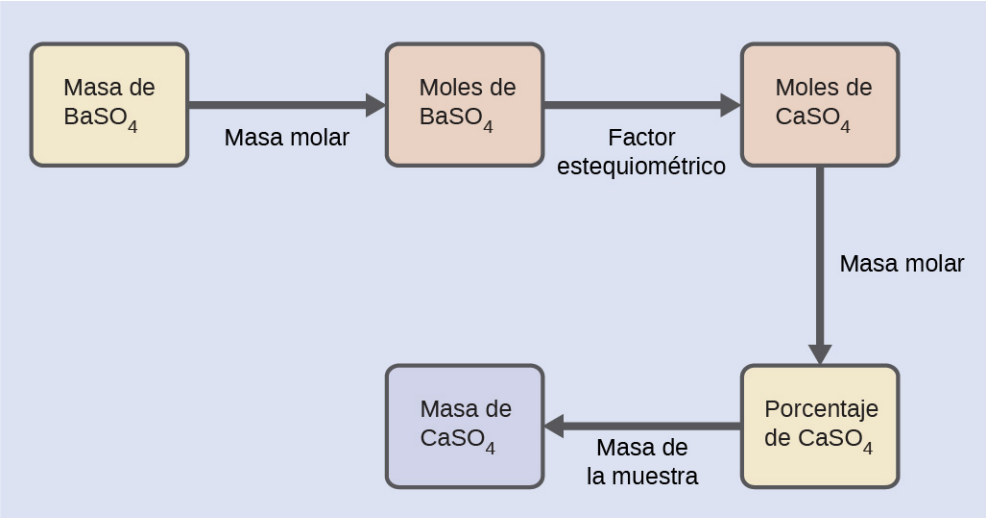
Una mezcla sólida de 0,4550 g que contiene $MgSO_4$ disuelto en agua y se trata con un exceso de $Ba(NO_3)_2$, lo que provoca la precipitación de 0,6168 g de $BaSO_4$.

$$MgSO_4(aq) + Ba(NO_3)_2(aq) \longrightarrow BaSO_4(s) + Mg(NO_3)_2(aq)$$

¿Cuál es la concentración (porcentaje en masa) de $MgSO_4$ en la mezcla?

Solución

El plan de este cálculo es similar a otros utilizados en los cálculos estequiométricos, siendo el paso central la conexión entre los moles de $BaSO_4$ y $MgSO_4$ a través de su factor estequiométrico. Una vez calculada la masa de $MgSO_4$ puede utilizarse junto con la masa de la mezcla de la muestra para calcular el porcentaje de concentración solicitado.



La masa de $MgSO_4$ que produciría la masa de precipitado proporcionada es

$$0{,}6168 \text{ g de } BaSO_4 \times \frac{1 \text{ mol de } BaSO_4}{233{,}43 \text{ g de } BaSO_4} \times \frac{1 \text{ mol de } MgSO_4}{1 \text{ mol de } BaSO_4} \times \frac{120{,}37 \text{ g de } MgSO_4}{1 \text{ mol de } MgSO_4}$$
$$= 0{,}3181 \text{ g de } MgSO_4$$

La concentración de $MgSO_4$ en la mezcla de la muestra se calcula entonces como

$$\text{porciento de } MgSO_4 = \frac{\text{masa de } MgSO_4}{\text{muestra de masa}} \times 100\%$$
$$\frac{0{,}3181 \text{ g}}{0{,}4550 \text{ g}} \times 100\% = 69{,}91\%$$

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es el porcentaje de ion cloruro en una muestra si 1,1324 g de la muestra produce 1,0881 g de AgCl cuando se trata con exceso de Ag^+?

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s)$$

Respuesta:

23,76 %

La composición elemental de los hidrocarburos y compuestos relacionados puede determinarse mediante un método gravimétrico conocido como **análisis de combustión**. En un análisis de combustión, una muestra pesada del compuesto se calienta a una temperatura elevada bajo una corriente de gas oxígeno, lo que provoca su

combustión completa para obtener productos gaseosos de identidades conocidas. La combustión completa de los hidrocarburos, por ejemplo, dará como únicos productos el dióxido de carbono y el agua. Los productos de la combustión gaseosa se barren a través de dispositivos de recogida separados y previamente pesados que contienen compuestos que absorben selectivamente cada producto (Figura 4.18). El aumento de masa de cada dispositivo corresponde a la masa del producto absorbido y puede utilizarse en un cálculo estequiométrico adecuado para obtener la masa del elemento correspondiente.

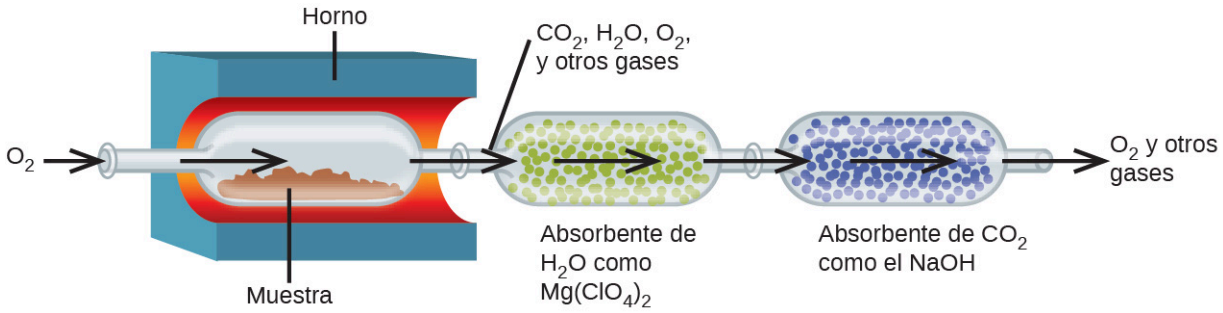


FIGURA 4.18 Este diagrama esquemático ilustra los componentes básicos de un dispositivo de análisis de combustión para determinar el contenido de carbono e hidrógeno de una muestra.

EJEMPLO 4.16

Análisis de combustión

El polietileno es un polímero de hidrocarburos que se utiliza para fabricar bolsas para alimentos y muchos otros artículos de plástico flexible. Un análisis de combustión de una muestra de 0,00126 g de polietileno produce 0,00394 g de CO_2 y 0,00161 g de H_2O. ¿Cuál es la fórmula empírica del polietileno?

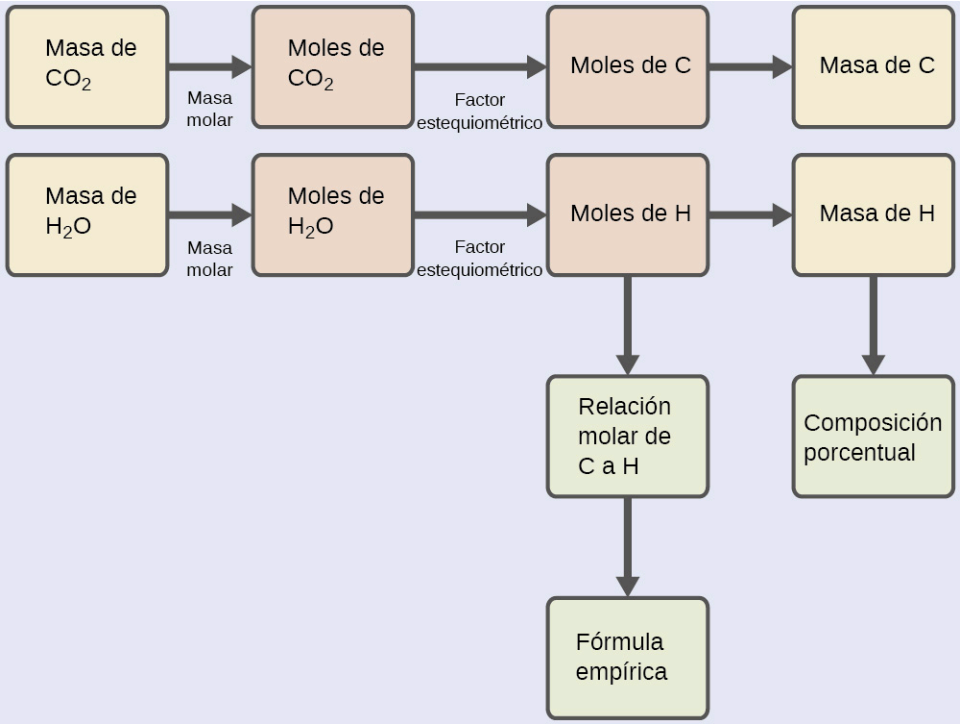
Solución

La suposición principal en este ejercicio es que todo el carbono de la muestra quemada se convierte en dióxido de carbono, y todo el hidrógeno de la muestra se convierte en agua:

$$C_xH_y(s) + \text{ exceso de } O_2(g) \longrightarrow xCO_2(g) + \frac{y}{2}H_2O(g)$$

Tenga en cuenta que no es necesaria una ecuación balanceada para la tarea que nos ocupa. Para obtener la fórmula empírica del compuesto, solo se necesitan los subíndices *x* e *y*.

En primer lugar, calcule las cantidades molares de carbono e hidrógeno en la muestra utilizando las masas proporcionadas del dióxido de carbono y del agua, respectivamente. Con estas cantidades molares, la fórmula empírica del compuesto puede escribirse como se describe en el capítulo anterior de este texto. En el siguiente diagrama de flujo se presenta un esquema de este enfoque:



$$\text{mol de C} = 0{,}00394\ \text{g de } CO_2 \times \frac{1\ \text{mol de } CO_2}{44{,}01\ \text{g}} \times \frac{1\ \text{mol de C}}{1\ \text{mol de } CO_2} = 8{,}95 \times 10^{-5}\ \text{mol de C}$$

$$\text{mol de H} = 0{,}00161\ \text{g de } H_2O \times \frac{1\ \text{mol } H_2O}{18{,}02\ \text{g}} \times \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol } H_2O} = 1{,}79 \times 10^{-4}\ \text{mol H}$$

La fórmula empírica del compuesto se obtiene entonces identificando los múltiplos de números enteros más pequeños para estas cantidades molares. El cociente molar H a C es

$$\frac{\text{mol H}}{\text{mol de C}} = \frac{1{,}79 \times 10^{-4}\ \text{mol H}}{8{,}95 \times 10^{-5}\ \text{mol de C}} = \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol de C}}$$

y la fórmula empírica del polietileno es CH_2.

Compruebe lo aprendido

Una muestra de 0,00215 g de poliestireno, un polímero compuesto de carbono e hidrógeno, produjo 0,00726 g deCO_2 y 0,00148 g de H_2O en un análisis de combustión. ¿Cuál es la fórmula empírica del poliestireno?

Respuesta:

CH

Términos clave

ácido sustancia que produce H_3O^+ cuando se disuelve en agua.

ácido débil ácido que reacciona solo ligeramente cuando se disuelve en agua para producir iones de hidronio.

ácido fuerte ácido que reacciona completamente cuando se disuelve en agua para producir iones de hidronio.

agente oxidante (también, oxidante) sustancia que provoca la oxidación de otra sustancia, y en el proceso se reduce.

agente reductor (también, reductor) sustancia que provoca la reducción de otra sustancia, y en el proceso se oxida.

análisis cuantitativo la determinación de la cantidad o concentración de una sustancia en una muestra

análisis de combustión técnica gravimétrica utilizada para determinar la composición elemental de un compuesto mediante la recogida y el pesaje de sus productos de combustión gaseosa

análisis de titulación método de análisis químico cuantitativo que consiste en medir el volumen de una solución reactiva necesario para reaccionar completamente con el analito en una muestra

análisis gravimétrico método de análisis químico cuantitativo que implica la separación de un analito de una muestra mediante un proceso físico o químico y la posterior medición de la masa del analito, del producto de la reacción y/o de la muestra

analito especies químicas de interés

base sustancia que produce OH^- cuando se disuelve en agua.

base débil base que reacciona solo ligeramente cuando se disuelve en agua para producir iones de hidróxido.

base sólida base que reacciona completamente cuando se disuelve en agua para producir iones de hidróxido.

bureta dispositivo utilizado para el suministro preciso de volúmenes variables de líquido, como en un análisis de titulación

coeficiente número colocado delante de los símbolos o fórmulas en una ecuación química para indicar su cantidad relativa

ecuación balanceada ecuación química con igual número de átomos para cada elemento en el reactivo y el producto

ecuación iónica completa ecuación química en la que todos los reactivos y productos iónicos disueltos, incluidos los iones espectadores, están representados explícitamente por las fórmulas de sus iones disociados

ecuación iónica neta ecuación química en la que solo se representan los reactivos y productos iónicos disueltos que sufren un cambio químico o físico (excluye los iones espectadores)

ecuación molecular ecuación química en la que todos los reactivos y productos se representan como sustancias neutras

ecuación química representación simbólica de una reacción química

estequiometría relaciones entre las cantidades de reactivos y productos de una reacción química

exceso de reactivo reactivo presente en una cantidad superior a la requerida por la estequiometría de la reacción

factor estequiométrico cociente de coeficientes en una ecuación química balanceada, utilizada en los cálculos que relacionan las cantidades de reactivos y productos

indicador sustancia añadida a la muestra en un análisis de titulación para permitir la detección visual del punto final

insoluble de solubilidad relativamente baja; se disuelve solo en una pequeña medida.

ion espectador ion que no sufre un cambio químico o físico durante una reacción, pero su presencia es necesaria para mantener la neutralidad de la carga

media reacción una ecuación que muestra si cada reactivo pierde o gana electrones en una reacción.

número de oxidación (también, estado de oxidación) la carga que tendría cada átomo de un elemento en un compuesto si este fuera iónico.

oxidación proceso en el que el número de oxidación de un elemento aumenta por la pérdida de electrones.

porcentaje de rendimiento medida de la eficacia de una reacción, expresada en porcentaje del rendimiento teórico

precipitado producto insoluble que se forma a partir de la reacción de reactivos solubles.

producto sustancia formada por un cambio químico o físico; se muestra a la derecha de la flecha en una ecuación química

punto de equivalencia volumen de solución titulante necesario para reaccionar completamente con el analito en un análisis de titulación; proporciona una cantidad estequiométrica de titulante para el analito de la muestra según la reacción de titulación

punto final volumen medido de solución titulante que produce el cambio en el aspecto de la solución de la muestra u otra propiedad esperada para la equivalencia estequiométrica (consulte *punto de*

equivalencia)

reacción ácido-base reacción que implica la transferencia de un ion hidrógeno entre especies reactivas.

reacción de combustión reacción redox vigorosa que produce cantidades significativas de energía en forma de calor y, a veces, de luz.

reacción de desplazamiento único (también, sustitución) reacción redox que implica la oxidación de una sustancia elemental por una especie iónica.

reacción de neutralización reacción entre un ácido y una base para producir sal y agua.

reacción de precipitación reacción que produce uno o más productos insolubles; cuando los reactivos son compuestos iónicos, a veces se denomina doble desplazamiento o metátesis.

reacción de reducción-oxidación (también, reacción redox) reacción que implica un cambio en el número de oxidación de uno o más elementos reactivos.

reactivo sustancia que sufre un cambio químico o físico; se muestra en el lado izquierdo de la flecha en una ecuación química

reactivo limitante reactivo presente en una cantidad inferior a la requerida por la estequiometría de la reacción, limitando así la cantidad de producto generado

reducción proceso en el que el número de oxidación de un elemento disminuye por la ganancia de electrones.

rendimiento real cantidad de producto formado en una reacción

rendimiento teórico cantidad de producto que puede obtenerse a partir de una cantidad determinada de reactivo(s) según la estequiometría de la reacción

sal compuesto iónico que puede formarse por la reacción de un ácido con una base que contiene un catión y un anión distinto del hidróxido o del óxido.

solubilidad el grado en que una sustancia puede disolverse en agua, o en cualquier solvente.

soluble de solubilidad relativamente alta; se disuelve en una medida relativamente alta.

titulante solución que contiene una concentración conocida de sustancia que reaccionará con el analito en un análisis de titulación

Ecuaciones clave

$$\text{porcentaje de rendimiento} = \left(\frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}}\right) \times 100$$

Resumen

4.1 Escritura y balance de ecuaciones químicas

Las ecuaciones químicas son representaciones simbólicas de los cambios químicos y físicos. Las fórmulas de las sustancias que sufren el cambio (reactivos) y las sustancias generadas por el cambio (productos) están separadas por una flecha y precedidas por coeficientes enteros que indican sus números relativos. Las ecuaciones balanceadas son aquellas cuyos coeficientes dan como resultado un número igual de átomos para cada elemento en los reactivos y productos. Las reacciones químicas en solución acuosa que implican reactivos o productos iónicos pueden representarse de forma más realista mediante ecuaciones iónicas completas y, de forma más sucinta, mediante ecuaciones iónicas netas.

4.2 Clasificación de las reacciones químicas

Las reacciones químicas se clasifican según patrones de comportamiento similares. Un gran número de reacciones importantes se incluyen en tres categorías: precipitación, ácido-base y oxidación-reducción (redox). Las reacción de precipitación implican la formación de uno o más productos insolubles. Las reacciones ácido-base implican la transferencia de iones de hidrógeno entre los reactivos. Las reacciones redox implican un cambio en el número de oxidación de uno o más elementos reactivos. La escritura de ecuaciones balanceadas para algunas reacciones redox que ocurren en soluciones acuosas se simplifica utilizando un enfoque sistemático llamado método de la media reacción.

4.3 Estequiometría de la reacción

Una ecuación química balanceada puede utilizarse para describir la estequiometría de una reacción (las relaciones entre las cantidades de reactivos y productos). Los coeficientes de la ecuación se utilizan para derivar los factores estequiométricos que posteriormente pueden utilizarse para los cálculos que relacionan las masas de los reactivos y los productos, las cantidades molares y otras propiedades cuantitativas.

4.4 Rendimiento de la reacción

Cuando las reacciones se llevan a cabo utilizando cantidades de reactivos inferiores a las estequiométricas, la cantidad de producto generado vendrá determinada por el reactivo limitante. La cantidad de producto generado por una reacción

química es su rendimiento real. Este rendimiento suele ser inferior a la cantidad de producto prevista por la estequiometría de la ecuación química balanceada que representa la reacción (su rendimiento teórico). El grado en que una reacción genera la cantidad teórica de producto se expresa como su porcentaje de rendimiento.

4.5 Análisis químico cuantitativo

La estequiometría de las reacciones químicas puede servir de base para los métodos de análisis químico cuantitativo. Las titulaciones implican la medición del volumen de una solución titulante necesaria para reaccionar completamente con una solución de muestra. Este volumen se utiliza entonces para calcular la concentración de analito en la muestra utilizando la estequiometría de la reacción de titulación. El análisis gravimétrico consiste en separar el analito de la muestra mediante un proceso físico o químico, determinar su masa y, a continuación, calcular su concentración en la muestra en función de la estequiometría del proceso correspondiente. El análisis de combustión es un método gravimétrico utilizado para determinar la composición elemental de un compuesto recogiendo y pesando los productos gaseosos de su combustión.

Ejercicios

4.1 Escritura y balance de ecuaciones químicas

1. ¿Qué significa decir que una ecuación está balanceada? ¿Por qué es importante que una ecuación esté balanceada?

2. Considere las ecuaciones moleculares, iónicas completas e iónicas netas.
(a) ¿Cuál es la diferencia entre estos tipos de ecuaciones?
(b) ¿En qué circunstancia serían idénticas las ecuaciones iónicas completa y neta de una reacción?

3. Haga un balance de las siguientes ecuaciones:
(a) $PCl_5(s) + H_2O(l) \longrightarrow POCl_3(l) + HCl(aq)$
(b) $Cu(s) + HNO_3(aq) \longrightarrow Cu(NO_3)_2(aq) + H_2O(l) + NO(g)$
(c) $H_2(g) + I_2(s) \longrightarrow HI(s)$
(d) $Fe(s) + O_2(g) \longrightarrow Fe_2O_3(s)$
(e) $Na(s) + H_2O(l) \longrightarrow NaOH(aq) + H_2(g)$
(f) $(NH_4)_2Cr_2O_7(s) \longrightarrow Cr_2O_3(s) + N_2(g) + H_2O(g)$
(g) $P_4(s) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_3(l)$
(h) $PtCl_4(s) \longrightarrow Pt(s) + Cl_2(g)$

4. Haga un balance de las siguientes ecuaciones:
(a) $Ag(s) + H_2S(g) + O_2(g) \longrightarrow Ag_2S(s) + H_2O(l)$
(b) $P_4(s) + O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$
(c) $Pb(s) + H_2O(l) + O_2(g) \longrightarrow Pb(OH)_2(s)$
(d) $Fe(s) + H_2O(l) \longrightarrow Fe_3O_4(s) + H_2(g)$
(e) $Sc_2O_3(s) + SO_3(l) \longrightarrow Sc_2(SO_4)_3(s)$
(f) $Ca_3(PO_4)_2(aq) + H_3PO_4(aq) \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2(aq)$
(g) $Al(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow Al_2(SO_4)_3(s) + H_2(g)$
(h) $TiCl_4(s) + H_2O(g) \longrightarrow TiO_2(s) + HCl(g)$

5. Escriba una ecuación molecular balanceada que describa cada una de las siguientes reacciones químicas.
(a) El carbonato de calcio sólido se calienta y se descompone en óxido de calcio sólido y gas de dióxido de carbono.
(b) El butano gaseoso, C_4H_{10}, reacciona con el gas oxígeno diatómico para producir dióxido de carbono gaseoso y vapor de agua.
(c) Las soluciones acuosas de cloruro de magnesio e hidróxido de sodio reaccionan para producir hidróxido de magnesio sólido y cloruro de sodio acuoso.
(d) El vapor de agua reacciona con el sodio metálico para producir hidróxido de sodio sólido y gas hidrógeno.

6. Escriba una ecuación balanceada que describa cada una de las siguientes reacciones químicas.
(a) El clorato de potasio sólido, $KClO_3$, se descompone para formar cloruro de potasio sólido y gas oxígeno diatómico.
(b) El aluminio metálico sólido reacciona con el yodo diatómico sólido para formar Al_2I_6 sólido.
(c) Cuando se añade cloruro de sodio sólido al ácido sulfúrico acuoso, se produce cloruro de hidrógeno gaseoso y sulfato de sodio acuoso.
(d) Las soluciones acuosas de ácido fosfórico e hidróxido de potasio reaccionan para producir dihidrógeno fosfato de potasio acuoso y agua líquida.

7. Los fuegos artificiales de colores suelen implicar la descomposición del nitrato de bario y el clorato de potasio y la reacción de los metales magnesio, aluminio y hierro con el oxígeno.
(a) Escriba las fórmulas del nitrato de bario y del clorato de potasio.
(b) La descomposición del clorato de potasio sólido genera la formación de cloruro de potasio sólido y gas oxígeno diatómico. Escriba una ecuación para la reacción.
(c) La descomposición del nitrato de bario sólido genera la formación de óxido de bario sólido, gas nitrógeno diatómico y gas oxígeno diatómico. Escriba una ecuación para la reacción.
(d) Escriba ecuaciones separadas para las reacciones de los metales sólidos magnesio, aluminio y hierro con el gas oxígeno diatómico para dar lugar a los correspondientes óxidos metálicos (supongamos que el óxido de hierro contiene iones Fe^{3+}).

8. Rellene el espacio en blanco con una única fórmula química de un compuesto covalente que balancee la ecuación:



9. El fluoruro de hidrógeno acuoso (ácido fluorhídrico) se utiliza para grabar el vidrio y analizar los minerales por su contenido en silicio. El fluoruro de hidrógeno también reacciona con la arena (dióxido de silicio).
(a) Escriba una ecuación para la reacción del dióxido de silicio sólido con el ácido fluorhídrico para producir tetrafluoruro de silicio gaseoso y agua líquida.
(b) El mineral fluorita (fluoruro de calcio) está muy presente en Illinois. El fluoruro de calcio sólido también puede prepararse mediante la reacción de soluciones acuosas de cloruro de calcio y fluoruro de sodio, dando lugar a cloruro de sodio acuoso como el otro producto. Escriba ecuaciones iónicas completas y netas para esta reacción.

10. Un novedoso proceso para obtener magnesio a partir del agua de mar implica varias reacciones. Escribs una ecuación química balanceada para cada paso del proceso.
(a) El primer paso es la descomposición del carbonato de calcio sólido de las conchas marinas para formar óxido de calcio sólido y dióxido de carbono gaseoso.
(b) El segundo paso es la formación de hidróxido de calcio sólido como único producto de la reacción del óxido de calcio sólido con el agua líquida.
(c) A continuación, se añade hidróxido de calcio sólido al agua de mar, reaccionando con el cloruro de magnesio disuelto para dar lugar a hidróxido de magnesio sólido y cloruro de calcio acuoso.
(d) El hidróxido de magnesio sólido se añade a una solución de ácido clorhídrico, produciendo cloruro de magnesio disuelto y agua líquida.
(e) Finalmente, el cloruro de magnesio se funde y se electroliza para obtener magnesio metálico líquido y cloro gas diatómico.

11. A partir de las ecuaciones moleculares balanceadas, escriba las ecuaciones iónicas completas y las ecuaciones iónicas netas para lo siguiente:
(a) $K_2C_2O_4(aq) + Ba(OH)_2(aq) \longrightarrow 2KOH(aq) + BaC_2O_4(s)$
(b) $Pb(NO_3)_2(aq) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow PbSO_4(s) + 2HNO_3(aq)$
(c) $CaCO_3(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow CaSO_4(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$

4.2 Clasificación de las reacciones químicas

12. Utilice las siguientes ecuaciones para responder las cuatro preguntas siguientes:
i. $H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$
ii. $Na^+(aq) + Cl^-(aq) + Ag^+(aq) + NO_3^-(aq) \longrightarrow AgCl(s) + Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$
iii. $CH_3OH(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
iv. $2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$
v. $H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l)$
(a) ¿Qué ecuación describe un cambio físico?
(b) ¿Qué ecuación identifica los reactivos y productos de una reacción de combustión?
(c) ¿Qué ecuación no está balanceada?
(d) ¿Cuál es una ecuación iónica neta?

13. Indique qué tipo, o tipos, de reacción representa cada una de las siguientes:
(a) $Ca(s) + Br_2(l) \longrightarrow CaBr_2(s)$
(b) $Ca(OH)_2(aq) + 2HBr(aq) \longrightarrow CaBr_2(aq) + 2H_2O(l)$
(c) $C_6H_{12}(l) + 9O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(g)$

14. Indique qué tipo, o tipos, de reacción representa cada una de las siguientes:
(a) $H_2O(g) + C(s) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$
(b) $2KClO_3(s) \longrightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$
(c) $Al(OH)_3(aq) + 3HCl(aq) \longrightarrow AlCl_3(aq) + 3H_2O(l)$
(d) $Pb(NO_3)_2(aq) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow PbSO_4(s) + 2HNO_3(aq)$

15. La plata puede separarse del oro porque la plata se disuelve en el ácido nítrico, mientras que el oro, no. ¿La disolución de la plata en ácido nítrico es una reacción ácido-base o una reacción de reducción-oxidación? Explique su respuesta.

16. Determine los estados de oxidación de los elementos en los siguientes compuestos:
(a) NaI
(b) $GdCl_3$
(c) $LiNO_3$
(d) H_2Se
(e) Mg_2Si
(f) RbO_2, superóxido de rubidio
(g) HF

17. Determine los estados de oxidación de los elementos en los compuestos enumerados. Ninguno de los compuestos que contienen oxígeno son peróxidos o superóxidos.
(a) H_3PO_4
(b) $Al(OH)_3$
(c) SeO_2
(d) KNO_2
(e) In_2S_3
(f) P_4O_6

18. Determine los estados de oxidación de los elementos en los compuestos enumerados. Ninguno de los compuestos que contienen oxígeno son peróxidos o superóxidos.
(a) H_2SO_4
(b) $Ca(OH)_2$
(c) BrOH
(d) $ClNO_2$
(e) $TiCl_4$
(f) NaH

19. Clasifique las siguientes como reacciones ácido-base o reacciones de reducción-oxidación:
(a) $Na_2S(aq) + 2HCl(aq) \longrightarrow 2NaCl(aq) + H_2S(g)$
(b) $2Na(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow 2NaCl(aq) + H_2(g)$
(c) $Mg(s) + Cl_2(g) \longrightarrow MgCl_2(s)$
(d) $MgO(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2O(l)$
(e) $K_3P(s) + 2O_2(g) \longrightarrow K_3PO_4(s)$
(f) $3KOH(aq) + H_3PO_4(aq) \longrightarrow K_3PO_4(aq) + 3H_2O(l)$

20. Identifique los átomos que se oxidan y reducen, el cambio de estado de oxidación de cada uno y los agentes oxidantes y reductores en cada una de las siguientes ecuaciones:
(a) $Mg(s) + NiCl_2(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + Ni(s)$
(b) $PCl_3(l) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_5(s)$
(c) $C_2H_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(g)$
(d) $Zn(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow ZnSO_4(aq) + H_2(g)$
(e) $2K_2S_2O_3(s) + I_2(s) \longrightarrow K_2S_4O_6(s) + 2KI(s)$
(f) $3Cu(s) + 8HNO_3(aq) \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2(aq) + 2NO(g) + 4H_2O(l)$

21. Complete y balancee las siguientes ecuaciones ácido-base:
(a) El gas HCl reacciona con el sólido $Ca(OH)_2(s)$.
(b) Se añade una solución de $Sr(OH)_2$ a una solución de HNO_3.

22. Complete y balancee las siguientes ecuaciones ácido-base:
(a) Se añade una solución de $HClO_4$ a una solución de LiOH.
(b) El H_2SO_4 acuoso reacciona con el NaOH.
(c) El $Ba(OH)_2$ reacciona con el gas HF.

23. Complete y balancee las siguientes reacciones de reducción-oxidación que dan el mayor estado de oxidación posible para los átomos oxidados.
(a) $Al(s) + F_2(g) \longrightarrow$
(b) $Al(s) + CuBr_2(aq) \longrightarrow$ (desplazamiento simple)
(c) $P_4(s) + O_2(g) \longrightarrow$
(d) $Ca(s) + H_2O(l) \longrightarrow$ (los productos son una base fuerte y un gas diatómico)

24. Complete y balancee las siguientes reacciones de reducción-oxidación que dan el mayor estado de oxidación posible para los átomos oxidados.
(a) $K(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(b) $Ba(s) + HBr(aq) \longrightarrow$
(c) $Sn(s) + I_2(s) \longrightarrow$

25. Complete y balancee las ecuaciones de las siguientes reacciones de neutralización ácido-base. Si se utiliza agua como solvente, escriba los reactivos y los productos como iones acuosos. En algunos casos, puede haber más de una respuesta correcta, dependiendo de las cantidades de reactivos utilizadas.
(a) $Mg(OH)_2(s) + HClO_4(aq) \longrightarrow$
(b) $SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow$ (se supone un exceso de agua y que el producto se disuelve)
(c) $SrO(s) + H_2SO_4(l) \longrightarrow$

26. Cuando se calientan a 700–800 °C, los diamantes, que son carbono puro, se oxidan con el oxígeno atmosférico. (¡Se queman!) Escriba la ecuación balanceada de esta reacción.

27. Los militares han experimentado con láseres que producen una luz muy intensa cuando el flúor se combina explosivamente con el hidrógeno. ¿Cuál es la ecuación balanceada de esta reacción?

28. Escriba las ecuaciones molecular, iónica total e iónica neta para las siguientes reacciones:
(a) $Ca(OH)_2(aq) + HC_2H_3O_2(aq) \longrightarrow$
(b) $H_3PO_4(aq) + CaCl_2(aq) \longrightarrow$

29. Great Lakes Chemical Company produce bromo, Br_2 a partir de sales de bromuro, como el NaBr, en la salmuera de Arkansas, tratando la salmuera con gas cloro. Escriba una ecuación balanceada para la reacción del NaBr con el Cl_2.

30. En un experimento común en el laboratorio de química general, el magnesio metálico se calienta en el aire para producir MgO. El MgO es un sólido blanco, pero en estos experimentos suele tener un aspecto gris, debido a pequeñas cantidades de Mg_3N_2, un compuesto que se forma cuando parte del magnesio reacciona con el nitrógeno. Escriba una ecuación balanceada para cada reacción.

31. El hidróxido de litio puede utilizarse para absorber el dióxido de carbono en entornos cerrados, como las naves espaciales tripuladas y los submarinos. Escriba una ecuación para la reacción que implica 2 mol de LiOH por 1 mol de CO_2. (Pista: El agua es uno de los productos).

32. El propionato de calcio se añade a veces al pan para retrasar su deterioro. Este compuesto puede prepararse mediante la reacción del carbonato de calcio, $CaCO_3$, con el ácido propiónico, $C_2H_5CO_2H$, que tiene propiedades similares a las del ácido acético. Escriba la ecuación balanceada para la formación de propionato de calcio.

33. Complete y balancee las ecuaciones de las siguientes reacciones, cada una de las cuales podría utilizarse para eliminar el sulfuro de hidrógeno del gas natural:
(a) $\mathrm{Ca(OH)_2}(s) + \mathrm{H_2S}(g) \longrightarrow$
(b) $\mathrm{Na_2CO_3}(aq) + \mathrm{H_2S}(g) \longrightarrow$

34. El sulfuro de cobre(II) es oxidado por el oxígeno molecular para producir trióxido de azufre gaseoso y óxido de cobre(II) sólido. El producto gaseoso reacciona entonces con el agua líquida para producir sulfato de dihidrógeno líquido como único producto. Escriba las dos ecuaciones que representan estas reacciones.

35. Escriba ecuaciones químicas balanceadas para las reacciones utilizadas para preparar cada uno de los siguientes compuestos a partir de los materiales de partida dados. En algunos casos, pueden ser necesarios reactivos adicionales.
(a) nitrato de amonio sólido a partir de nitrógeno molecular gaseoso mediante un proceso de dos pasos (primero, reducir el nitrógeno a amoníaco, y luego, neutralizar el amoníaco con un ácido apropiado).
(b) bromuro de hidrógeno gaseoso a partir de bromo molecular líquido mediante una reacción redox de un solo paso.
(c) H_2S gaseoso a partir de Zn y S sólidos mediante un proceso de dos etapas (primero, una reacción redox entre los materiales de partida, y luego, la reacción del producto con un ácido fuerte).

36. El ciclamato de calcio $Ca(C_6H_{11}NHSO_3)_2$ es un edulcorante artificial utilizado en muchos países del mundo, pero está prohibido en los Estados Unidos. Puede purificarse industrialmente convirtiéndolo en la sal de bario mediante la reacción del ácido $C_6H_{11}NHSO_3H$ con el carbonato de bario, el tratamiento con ácido sulfúrico (el sulfato de bario es muy insoluble) y la posterior neutralización con hidróxido de calcio. Escriba las ecuaciones balanceadas de estas reacciones.

37. Complete y balancee cada una de las siguientes semirreacciones (pasos del 2 al 5 del método de semirreacción):
(a) $\mathrm{Sn^{4+}}(aq) \longrightarrow \mathrm{Sn^{2+}}(aq)$
(b) $\left[\mathrm{Ag(NH_3)_2}\right]^{+}(aq) \longrightarrow \mathrm{Ag}\,(s) + \mathrm{NH_3}(aq)$
(c) $\mathrm{Hg_2Cl_2}(s) \longrightarrow \mathrm{Hg}\,(l) + \mathrm{Cl^-}(aq)$
(d) $\mathrm{H_2O}(l) \longrightarrow \mathrm{O_2}(g)$ (en solución ácida)
(e) $\mathrm{IO_3{}^-}(aq) \longrightarrow \mathrm{I_2}(s)$ (en solución básica)
(f) $\mathrm{SO_3{}^{2-}}(aq) \longrightarrow \mathrm{SO_4{}^{2-}}(aq)$ (en solución ácida)
(g) $\mathrm{MnO_4{}^-}(aq) \longrightarrow \mathrm{Mn^{2+}}(aq)$ (en solución ácida)
(h) $\mathrm{Cl^-}(aq) \longrightarrow \mathrm{ClO_3{}^-}(aq)$ (en solución básica)

38. Complete y balancee cada una de las siguientes semirreacciones (pasos del 2 al 5 del método de semirreacción):
(a) $\mathrm{Cr^{2+}}(aq) \longrightarrow \mathrm{Cr^{3+}}(aq)$
(b) $\mathrm{Hg}(l) + \mathrm{Br^-}(aq) \longrightarrow \mathrm{HgBr_4{}^{2-}}(aq)$
(c) $\mathrm{ZnS}(s) \longrightarrow \mathrm{Zn}(s) + \mathrm{S^{2-}}(aq)$
(d) $\mathrm{H_2}(g) \longrightarrow \mathrm{H_2O}(l$ (en solución básica)
(e) $\mathrm{H_2}(g) \longrightarrow \mathrm{H_3O^+}(aq)$ (en solución ácida)
(f) $\mathrm{NO_3{}^-}(aq) \longrightarrow \mathrm{HNO_2}(aq)$ (en solución ácida)
(g) $\mathrm{MnO_2}(s) \longrightarrow \mathrm{MnO_4{}^-}(aq)$ (en solución básica)
(h) $\mathrm{Cl^-}(aq) \longrightarrow \mathrm{ClO_3{}^-}(aq)$ (en solución ácida)

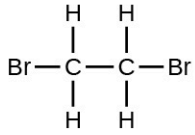
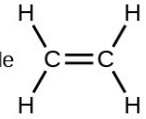
39. Balancee cada una de las siguientes ecuaciones según el método de la media reacción:
(a) $Sn^{2+}(aq) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Sn^{4+}(aq) + Cu^{+}(aq)$
(b) $H_2S(g) + Hg_2{}^{2+}(aq) \longrightarrow Hg(l) + S(s)$ (en ácido)
(c) $CN^{-}(aq) + ClO_2(aq) \longrightarrow CNO^{-}(aq) + Cl^{-}(aq)$ (en ácido)
(d) $Fe^{2+}(aq) + Ce^{4+}(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + Ce^{3+}(aq)$
(e) $HBrO(aq) \longrightarrow Br^{-}(aq) + O_2(g)$ (en ácido)

40. Balancee cada una de las siguientes ecuaciones según el método de la media reacción:
(a) $Zn(s) + NO_3{}^{-}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + N_2(g)$ (en ácido)
(b) $Zn(s) + NO_3{}^{-}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + NH_3(aq)$ (en base)
(c) $CuS(s) + NO_3{}^{-}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + S(s) + NO(g)$ (en ácido)
(d) $NH_3(aq) + O_2(g) \longrightarrow NO_2(g)$ (fase gaseosa)
(e) $H_2O_2(aq) + MnO_4{}^{-}(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + O_2(g)$ (en ácido)
(f) $NO_2(g) \longrightarrow NO_3{}^{-}(aq) + NO_2{}^{-}(aq)$ (en base)
(g) $Fe^{3+}(aq) + I^{-}(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + I_2(aq)$

41. Balancee cada una de las siguientes ecuaciones según el método de la media reacción:
(a) $MnO_4{}^{-}(aq) + NO_2{}^{-}(aq) \longrightarrow MnO_2(s) + NO_3{}^{-}(aq)$ (en base)
(b) $MnO_4{}^{2-}(aq) \longrightarrow MnO_4{}^{-}(aq) + MnO_2(s)$ (en base)
(c) $Br_2(l) + SO_2(g) \longrightarrow Br^{-}(aq) + SO_4{}^{2-}(aq)$ (en ácido)

4.3 Estequiometría de la reacción

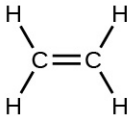
42. Escriba la ecuación balanceada y, a continuación, esboce los pasos necesarios para determinar la información solicitada en cada uno de los siguientes puntos:
(a) El número de moles y la masa de cloro, Cl_2, necesarios para reaccionar con 10,0 g de sodio metálico, Na, para producir cloruro de sodio, NaCl.
(b) El número de moles y la masa de oxígeno formados por la descomposición de 1,252 g de óxido de mercurio(II).
(c) El número de moles y la masa de nitrato de sodio, $NaNO_3$, necesarios para producir 128 g de oxígeno. (El $NaNO_2$ es el otro producto).
(d) El número de moles y la masa de dióxido de carbono formados por la combustión de 20,0 kg de carbono en un exceso de oxígeno.
(e) El número de moles y la masa de carbonato de cobre(II) necesarios para producir 1,500 kg de óxido de cobre(II). (El CO_2 es el otro producto)
(f)

El número de moles y la masa de  que se forman de la reacción de 12,85 g de 

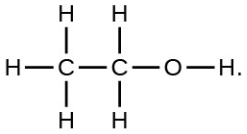
con un exceso de Br_2.

43. Determine el número de moles y la masa pedida para cada reacción en el Ejercicio 4.42.

44. Escriba la ecuación balanceada y, a continuación, esboce los pasos necesarios para determinar la información solicitada en cada uno de los siguientes puntos:
(a) El número de moles y la masa de Mg necesarios para reaccionar con 5,00 g de HCl y producir $MgCl_2$ y H_2.
(b) El número de moles y la masa de oxígeno formados por la descomposición de 1,252 g de óxido de plata(I).
(c) El número de moles y la masa de carbonato de magnesio, $MgCO_3$, necesarios para producir 283 g de dióxido de carbono. (El MgO es el otro producto)
(d) El número de moles y la masa de agua formados por la combustión de 20,0 kg de acetileno, C_2H_2, en un exceso de oxígeno.
(e) El número de moles y la masa de peróxido de bario, BaO_2, necesarios para producir 2,500 kg de óxido de bario, BaO (el O_2 es el otro producto).
(f)
El número de moles y la masa de



necesarios para reaccionar con H_2O para producir 9,55 g de



45. Determine el número de moles y la masa pedida para cada reacción en el Ejercicio 4.44.
46. El H_2 se produce por la reacción de 118,5 mL de una solución 0,8775-M de H_3PO_4 según la siguiente ecuación:
$2Cr + 2H_3PO_4 \longrightarrow 3H_2 + 2CrPO_4$.
(a) Esboce los pasos necesarios para determinar el número de moles y la masa de H_2.
(b) Realice los cálculos indicados.
47. El cloruro de galio se forma por la reacción de 2,6 L de una solución 1,44 M de HCl según la siguiente ecuación:
$2Ga + 6HCl \longrightarrow 2GaCl_3 + 3H_2$.
(a) Esboce los pasos necesarios para determinar el número de moles y la masa del cloruro de galio.
(b) Realice los cálculos indicados.
48. El I_2 se produce por la reacción de 0,4235 mol de $CuCl_2$ según la siguiente ecuación:
$2CuCl_2 + 4KI \longrightarrow 2CuI + 4KCl + I_2$.
(a) ¿Cuántas moléculas de I_2 se producen?
(b) ¿Qué masa de I_2 se produce?
49. La plata suele extraerse de minerales como el $K[Ag(CN)_2]$ y luego se recupera mediante la reacción
$2K\left[Ag(CN)_2\right](aq) + Zn(s) \longrightarrow 2Ag(s) + Zn(CN)_2(aq) + 2KCN(aq)$
(a) ¿Cuántas moléculas de $Zn(CN)_2$ se producen por la reacción de 35,27 g de $K[Ag(CN)_2]$?
(b) ¿Qué masa de $Zn(CN)_2$ se produce?
50. ¿Qué masa de óxido de plata, Ag_2O, se necesita para producir 25,0 g de sulfadiazina de plata, $AgC_{10}H_9N_4SO_2$, a partir de la reacción del óxido de plata y la sulfadiazina?
$2C_{10}H_{10}N_4SO_2 + Ag_2O \longrightarrow 2AgC_{10}H_9N_4SO_2 + H_2O$
51. El carborundo es carburo de silicio, SiC, un material muy duro que se utiliza como abrasivo en el papel de lija y en otras aplicaciones. Se prepara por la reacción de la arena pura, SiO_2, con el carbono a alta temperatura. El monóxido de carbono, CO, es el otro producto de esta reacción. Escriba la ecuación balanceada de la reacción y calcule la cantidad de SiO_2 necesaria para producir 3,00 kg de SiC.
52. Las bolsas de aire de los automóviles se inflan cuando una muestra de azida sódica, NaN_3, se descompone muy rápidamente.
$2NaN_3(s) \longrightarrow 2Na(s) + 3N_2(g)$
¿Qué masa de azida sódica se necesita para producir 2,6 pies^3 (73,6 L) de gas nitrógeno con una densidad de 1,25 g/L?

53. La urea, $CO(NH_2)_2$, se fabrica a gran escala para su uso en la producción de plásticos de urea-formaldehído y como fertilizante. ¿Cuál es la masa máxima de urea que se puede fabricar a partir del CO_2 producido por la combustión de $1{,}00 \times 10^3$ kg de carbono seguido de la reacción?

$$CO_2(g) + 2NH_3(g) \longrightarrow CO(NH_2)_2(s) + H_2O(l)$$

54. En un accidente, se derramó una solución que contenía 2,5 kg de ácido nítrico. Se esparcieron rápidamente dos kilogramos de Na_2CO_3 en la zona y se liberó CO_2 por la reacción. ¿Se ha utilizado suficiente Na_2CO_3 para neutralizar todo el ácido?

55. Un automóvil compacto consigue 37,5 millas por galón en la carretera. Si la gasolina contiene un 84,2% de carbono en masa y tiene una densidad de 0,8205 g/mL, determine la masa de dióxido de carbono producida durante un viaje de 500 millas (3,785 litros por galón).

56. ¿Qué volumen de solución de ácido clorhídrico 0,750 M puede prepararse a partir del HCl producido por la reacción de 25,0 g de NaCl con exceso de ácido sulfúrico?

$$NaCl(s) + H_2SO_4(l) \longrightarrow HCl(g) + NaHSO_4(s)$$

57. ¿Qué volumen de una solución 0,2089 *M* de KI contiene suficiente KI para reaccionar exactamente con el $Cu(NO_3)_2$ en 43,88 mL de una solución de 0,3842 *M* de $Cu(NO_3)_2$?

$$2Cu(NO_3)_2 + 4KI \longrightarrow 2CuI + I_2 + 4KNO_3$$

58. Un mordiente es una sustancia que se combina con un tinte para producir un color fijo y estable en un tejido teñido. El acetato de calcio se utiliza como mordiente. Se prepara mediante la reacción del ácido acético con el hidróxido de calcio.

$$2CH_3CO_2H + Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(CH_3CO_2)_2 + 2H_2O$$

¿Qué masa de $Ca(OH)_2$ es necesaria para reaccionar con el ácido acético en 25,0 mL de una solución que tiene una densidad de 1,065 g/mL y que contiene 58,0% de ácido acético en masa?

59. El pigmento tóxico llamado plomo blanco, $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$, ha sido sustituido en las pinturas blancas por el rutilo, TiO_2. ¿Qué cantidad de rutilo (g) puede prepararse a partir de 379 g de un mineral que contiene un 88,3% de ilmenita ($FeTiO_3$) en masa?

$$2FeTiO_3 + 4HCl + Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3 + 2TiO_2 + 2H_2O$$

4.4 Rendimiento de la reacción

60. Las siguientes cantidades se colocan en un recipiente: $1{,}5 \times 10^{24}$ átomos de hidrógeno, 1,0 mol de azufre y 88,0 g de oxígeno diatómico.
(a) ¿Cuál es la masa total en gramos del grupo de los tres elementos?
(b) ¿Cuál es el número total de moles de átomos de los tres elementos?
(c) Si la mezcla de los tres elementos forma un compuesto con moléculas que contienen dos átomos de hidrógeno, un átomo de azufre y cuatro átomos de oxígeno, ¿qué sustancia se consume primero?
(d) ¿Cuántos átomos de cada elemento restante quedarían sin reaccionar en el cambio descrito en (c)?

61. ¿Cuál es el reactivo limitante en una reacción que produce cloruro de sodio a partir de 8 g de sodio y 8 g de cloro diatómico?

62. ¿Cuál de los postulados de la teoría atómica de Dalton explica por qué podemos calcular el rendimiento teórico de una reacción química?

63. Un estudiante aisló 25 g de un compuesto siguiendo un procedimiento que teóricamente produciría 81 g. ¿Cuál era su porcentaje de rendimiento?

64. Una muestra de 0,53 g de dióxido de carbono se obtuvo calentando 1,31 g de carbonato de calcio. ¿Cuál es el porcentaje de rendimiento de esta reacción?

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(s)$$

65. El freón-12, CCl_2F_2, se prepara a partir del CCl_4 por reacción con HF. El otro producto de esta reacción es el HCl. Resuma los pasos necesarios para determinar el porcentaje de rendimiento de una reacción que produce 12,5 g de CCl_2F_2 a partir de 32,9 g de CCl_4. El freón-12 ha sido prohibido y ya no se utiliza como refrigerante porque cataliza la descomposición del ozono y tiene una vida muy larga en la atmósfera. Determine el porcentaje de rendimiento.

66. El ácido cítrico, $C_6H_8O_7$, componente de mermeladas, jaleas y refrescos afrutados, se prepara industrialmente mediante la fermentación de la sacarosa por el moho *Aspergillus niger*. La ecuación que representa esta reacción es

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O + 3O_2 \longrightarrow 2C_6H_8O_7 + 4H_2O$$

¿Qué masa de ácido cítrico se produce a partir de exactamente 1 tonelada métrica (1.000×10^3 kg) de sacarosa si el rendimiento es del 92,30%?

67. El tolueno, $C_6H_5CH_3$, se oxida con el aire en condiciones cuidadosamente controladas hasta convertirse en ácido benzoico, $C_6H_5CO_2H$, que se utiliza para preparar el conservante alimentario benzoato sódico, $C_6H_5CO_2Na$. ¿Cuál es el porcentaje de rendimiento de una reacción que convierte 1.000 kg de tolueno en 1,21 kg de ácido benzoico?

$$2C_6H_5CH_3 + 3O_2 \longrightarrow 2C_6H_5CO_2H + 2H_2O$$

68. En un experimento de laboratorio, la reacción de 3,0 mol de H_2 con 2,0 mol de I_2 produjo 1,0 mol de HI. Determine el rendimiento teórico en gramos y el porcentaje de rendimiento para esta reacción.

69. Esboce los pasos necesarios para resolver el siguiente problema, y luego haga los cálculos. El éter, $(C_2H_5)_2O$, que se utilizaba originalmente como anestésico pero que ha sido sustituido por medicamentos más seguros y eficaces, se prepara mediante la reacción del etanol con el ácido sulfúrico.

$2C_2H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow (C_2H_5)_2O + H_2SO_4 \cdot H_2O$

¿Cuál es el porcentaje de rendimiento de éter si se aíslan 1,17 L (d = 0,7134 g/mL) de la reacción de 1,500 L de C_2H_5OH
(d = 0,7894 g/mL)?

70. Resuma los pasos necesarios para determinar el reactivo limitante cuando se queman 30,0 g de propano, C_3H_8, con 75,0 g de oxígeno.
Determine el reactivo limitante.

71. Resuma los pasos necesarios para determinar el reactivo limitante cuando 0,50 mol de Cr y 0,75 mol de H_3PO_4 reaccionan según la siguiente ecuación química.

$$2Cr + 2H_3PO_4 \longrightarrow 2CrPO_4 + 3H_2$$

Determine el reactivo limitante.

72. ¿Cuál es el reactivo limitante cuando 1,50 g de litio y 1,50 g de nitrógeno se combinan para formar nitruro de litio, un componente de las baterías avanzadas, según la siguiente ecuación desbalanceada?

$$Li + N_2 \longrightarrow Li_3N$$

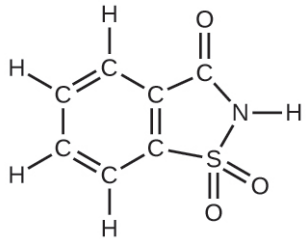
73. El uranio puede aislarse de sus minerales disolviéndolo como $UO_2(NO_3)_2$ y separándolo después como $UO_2(C_2O_4)$-$3H_2O$ sólido. La adición de 0,4031 g de oxalato de sodio, $Na_2C_2O_4$, a una solución que contiene 1,481 g de nitrato de uranilo, $UO_2(NO_3)_2$, produce 1,073 g de $UO_2(C_2O_4)$ $3H_2O$ sólido.

$Na_2C_2O_4 + UO_2(NO_3)_2 + 3H_2O \longrightarrow UO_2(C_2O_4) \cdot 3H_2O + 2NaNO_3$

Determine el reactivo limitante y el porcentaje de rendimiento de esta reacción.

74. ¿Cuántas moléculas de $C_2H_4Cl_2$ se pueden preparar a partir de 15 moléculas de C_2H_4 y 8 moléculas de Cl_2?

75. ¿Cuántas moléculas del edulcorante sacarina se pueden preparar a partir de 30 átomos de C, 25 átomos de H, 12 átomos de O, 8 átomos de S y 14 átomos de N?



76. El pentóxido de fósforo utilizado para producir ácido fosfórico para los refrescos de cola se prepara quemando fósforo en oxígeno.

(a) ¿Cuál es el reactivo limitante cuando 0,200 mol de P_4 y 0,200 mol de O_2 reaccionan según

$$P_4 + 5O_2 \longrightarrow P_4O_{10}$$

(b) Calcule el porcentaje de rendimiento si se aíslan 10,0 g de P_4O_{10} de la reacción.

77. ¿Aceptaría usted comprar 1 billón (1 000 000 000 000) de átomos de oro por 5 dólares? Explique por qué sí o por qué no. Encuentre el precio actual del oro en http://money.cnn.com/data/commodities/

(1 onza troy = 31,1 g)

4.5 Análisis químico cuantitativo

78. ¿Qué volumen de solución de HBr 0,0105-M se necesita para titular 125 mL de una solución de 0,0100-*M* de $Ca(OH)_2$?

$$Ca(OH)_2(aq) + 2HBr(aq) \longrightarrow CaBr_2(aq) + 2H_2O(l)$$

79. La titulación de una muestra de 20,0 mL de lluvia ácida requirió 1,7 mL de NaOH 0,0811 *M* para alcanzar el punto final. Si suponemos que la acidez de la lluvia se debe a la presencia de ácido sulfúrico, ¿cuál era la concentración de ácido sulfúrico en esta muestra de lluvia?

80. ¿Cuál es la concentración de NaCl en una solución si la titulación de 15,00 mL de la solución con 0,2503 *M de* $AgNO_3$ requiere 20,22 mL de la solución de $AgNO_3$ para alcanzar el punto final?

$$AgNO_3(aq) + NaCl(aq) \longrightarrow AgCl(s) + NaNO_3(aq)$$

81. En una determinación común de laboratorio médico de la concentración de ion cloruro libre en el suero sanguíneo, una muestra de suero se titula con una solución de $Hg(NO_3)_2$.

$$2Cl^-(aq) + Hg(NO_3)_2(aq) \longrightarrow 2NO_3^-(aq) + HgCl_2(s)$$

¿Cuál es la concentración de Cl^- en una muestra de 0,25 mL de suero normal que requiere 1,46 mL de $8,25 \times 10^{-4}$ *M* $Hg(NO_3)_2(aq)$ para alcanzar el punto final?

82. Las papas se pueden pelar comercialmente poniéndolas en remojo en una solución de hidróxido de sodio de 3-M a 6-M, y luego eliminando las pieles aflojadas rociándolas con agua. ¿Tiene una solución de hidróxido de sodio una concentración adecuada si la titulación de 12,00 mL de la solución requiere 30,6 mL de HCI 1,65 M para alcanzar el punto final?

83. Una muestra de bromuro de galio, $GaBr_3$, con un peso de 0,165 g, disuelto en agua y se trató con nitrato de plata, $AgNO_3$, dando como resultado la precipitación de 0,299 g de AgBr. Utilice estos datos para calcular el %Ga (en masa) de $GaBr_3$.

84. El principal componente de las bolas de naftalina es el naftaleno, un compuesto con una masa molecular de unas 130 uma, que solo contiene carbono e hidrógeno. Una muestra de 3.000 mg de naftalina se quema para dar 10,3 mg de CO_2. Determine sus fórmulas empíricas y moleculares.

85. Una muestra de 0,025 g de un compuesto formado por boro e hidrógeno, con una masa molecular de ~28 uma, arde espontáneamente cuando se expone al aire, produciendo 0,063 g de B_2O_3. ¿Cuáles son las fórmulas empírica y molecular del compuesto?

86. El bicarbonato de sodio (bicarbonato sódico), $NaHCO_3$, puede purificarse disolviéndolo en agua caliente (60 °C), filtrando para eliminar las impurezas insolubles, enfriando a 0 °C para precipitar el $NaHCO_3$ sólido y filtrando después para eliminar el sólido, dejando las impurezas solubles en solución. El $NaHCO_3$ que permanece en la solución no se recupera. La solubilidad del $NaHCO_3$ en agua caliente a 60 °C es de 164 g/L. Su solubilidad en agua fría de 0 °C es de 69 g/L. ¿Cuál es el porcentaje de rendimiento del $NaHCO_3$ cuando se purifica por este método?

87. ¿Qué volumen de HCl 0,600 *M* se necesita para reaccionar completamente con 2,50 g de hidrogenocarbonato de sodio?

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

88. ¿Qué volumen de 0,08892 *M* de HNO_3 se necesita para reaccionar completamente con 0,2352 g de hidrogenofosfato de potasio?

$$2HNO_3(aq) + K_2HPO_4(aq) \longrightarrow H_3PO_4(aq) + 2KNO_3(aq)$$

89. ¿Qué volumen de una solución de hidróxido de sodio 0,3300-*M* se necesitaría para titular 15,00 mL de ácido oxálico 0,1500 *M*?

$$C_2O_4H_2(aq) + 2NaOH(aq) \longrightarrow Na_2C_2O_4(aq) + 2H_2O(l)$$

90. ¿Qué volumen de una solución de hidróxido de potasio de 0,00945-*M* sería necesario para titular 50,00 mL de una muestra de lluvia ácida con una concentración de H_2SO_4 de $1,23 \times 10^{-4}$ *M*?

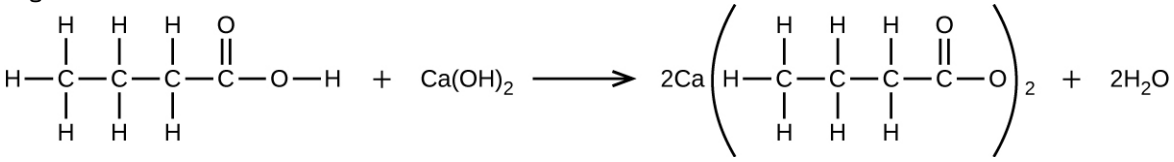
$$H_2SO_4(aq) + 2KOH(aq) \longrightarrow K_2SO_4(aq) + 2H_2O(l)$$

91. Una muestra de hidróxido de calcio sólido, $Ca(OH)_2$, se deja reposar en agua hasta que se forme una solución saturada. Una titulación de 75,00 mL de esta solución con $5,00 \times 10^{-2}$ *M* HCl requiere 36,6 mL del ácido para alcanzar el punto final.

$$Ca(OH)_2(aq) + 2HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + 2H_2O(l)$$

¿Cuál es la molaridad?

92. ¿Qué masa de $Ca(OH)_2$ reaccionará con 25,0 g de butanoico para formar el conservante butanoato de calcio según la ecuación?



93. ¿Cuántos mililitros de una solución de 0,1500-*M* de KOH serán necesarios para titular 40,00 mL de una solución de 0,0656-*M* de H_3PO_4?

$$H_3PO_4(aq) + 2KOH(aq) \longrightarrow K_2HPO_4(aq) + 2H_2O(l)$$

94. El ftalato de hidrógeno de potasio, $KHC_8H_4O_4$, o KHP, se utiliza en muchos laboratorios, incluidos los de química general, para estandarizar soluciones de base. El KHP es uno de los pocos ácidos sólidos estables que pueden secarse por calentamiento y pesarse. Una muestra de 0,3420 g de $KHC_8H_4O_4$ reacciona con 35,73 mL de una solución de NaOH en una titulación. ¿Cuál es la concentración molar del NaOH?

$$KHC_8H_4O_4(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow KNaC_8H_4O_4(aq) + H_2O(aq)$$

95. La reacción de WCl_6 con Al a ~400 °C da cristales negros de un compuesto que solo contiene tungsteno y cloro. Una muestra de este compuesto, cuando se reduce con hidrógeno, da 0,2232 g de metal de tungsteno y cloruro de hidrógeno, que se absorbe en el agua. La titulación del ácido clorhídrico así producido requiere 46,2 mL de NaOH 0,1051 *M* para alcanzar el punto final. ¿Cuál es la fórmula empírica del cloruro de tungsteno negro?

CAPÍTULO 5
Termoquímica



FIGURA 5.1 Al deslizar la cabeza de un fósforo por una superficie rugosa se inicia una reacción de combustión que produce energía en forma de calor y luz (créditos: modificación del trabajo de Laszlo Ilyes).

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

5.1 Conceptos básicos de energía
5.2 Calorimetría
5.3 Entalpía

INTRODUCCIÓN Las reacciones químicas, como las que se producen al encender el fósforo, implican cambios tanto de energía como de materia. Las sociedades de todos los niveles de desarrollo no podrían funcionar sin la energía liberada por las reacciones químicas. En 2012, cerca del 85 % del consumo energético de los Estados Unidos procedía de la combustión de productos petrolíferos, carbón, madera y basura. Utilizamos esta energía para producir electricidad (38 %); para transportar alimentos, materias primas, productos manufacturados y personas (27 %); para la producción industrial (21 %); y para calentar y alimentar nuestros hogares y empresas (10 %).[1] Si bien estas reacciones de combustión nos ayudan a satisfacer nuestras necesidades energéticas esenciales, la mayoría de la comunidad científica las reconoce asimismo como una de las causas principales del cambio climático global.

También existen formas útiles de energía a partir de diversas reacciones químicas distintas de la combustión. Por ejemplo, la energía producida por las baterías de un teléfono móvil, un auto o una linterna es el resultado de reacciones químicas. Este capítulo presenta muchas de las ideas básicas necesarias para explorar las relaciones entre los cambios químicos y la energía, centrándose en la energía térmica.

1 Administración de Información Energética de los EE. UU., *Primary Energy Consumption by Source and Sector, 2012*, http://www.eia.gov/totalenergy/data/monthly/pdf/flow/css_2012_energy.pdf. Datos procedentes de la Administración de Información Energética de los EE. UU., *Monthly Energy Review* (enero de 2014).

5.1 Conceptos básicos de energía

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Definir la energía, distinguir los tipos de energía y describir la naturaleza de los cambios energéticos que acompañan a los cambios químicos y físicos
- Distinguir las propiedades relacionadas con el calor, la energía térmica y la temperatura
- Definir y distinguir el calor específico y la capacidad calorífica y describir las implicaciones físicas de ambos
- Realizar cálculos relacionados con el calor, el calor específico y el cambio de temperatura

Los cambios químicos y los cambios de energía que los acompañan son partes importantes de nuestro mundo cotidiano (Figura 5.2). Los macronutrientes de los alimentos (proteínas, grasas y carbohidratos) sufren reacciones metabólicas que proporcionan la energía necesaria para que nuestro cuerpo funcione. Quemamos diversos combustibles (gasolina, gas natural, carbón) para producir energía para el transporte, la calefacción y la generación de electricidad. Las reacciones químicas industriales utilizan enormes cantidades de energía para producir materias primas (como el hierro y el aluminio). La energía se utiliza entonces para fabricar esas materias primas en productos útiles, como automóviles, rascacielos y puentes.



FIGURA 5.2 La energía implicada en los cambios químicos es importante para nuestra vida cotidiana: (a) una hamburguesa con queso para el almuerzo proporciona la energía que necesita para pasar el resto del día; (b) la combustión de la gasolina proporciona la energía que mueve su automóvil (y a usted) entre la casa, el trabajo y la escuela; y (c) el coque, una forma procesada de carbón, proporciona la energía necesaria para convertir el mineral de hierro en hierro, que es esencial para fabricar muchos de los productos que utilizamos a diario (créditos: a: modificación del trabajo de "Pink Sherbet Photography"/Flickr; b: modificación del trabajo de Jeffery Turner).

Más del 90% de la energía que utilizamos procede del Sol. Diariamente, el Sol envía a la Tierra casi 10.000 veces la cantidad de energía necesaria para satisfacer todas las necesidades energéticas del mundo ese día. Nuestro reto es encontrar formas de convertir y almacenar la energía solar entrante para poder utilizarla en reacciones o procesos químicos que sean convenientes y no contaminantes. Las plantas y muchas bacterias captan la energía solar mediante la fotosíntesis. Liberamos la energía almacenada en las plantas cuando quemamos madera o productos vegetales como el etanol. También utilizamos esta energía para alimentar nuestro cuerpo comiendo alimentos que provienen directamente de las plantas o de animales que obtuvieron su energía comiendo plantas. La quema de carbón y petróleo también libera la energía solar almacenada: estos combustibles son materia vegetal y animal fosilizada.

En este capítulo se presentan las ideas básicas de una importante área de la ciencia que se ocupa de la cantidad de calor absorbida o liberada durante los cambios químicos y físicos, un área llamada **termoquímica**. Los conceptos introducidos en este capítulo se utilizan ampliamente en casi todos los campos científicos y técnicos. Los científicos de la alimentación los utilizan para determinar el contenido energético de los alimentos. Los biólogos estudian la energía de los organismos vivos, como la combustión metabólica del azúcar en dióxido de carbono y agua. Las industrias del petróleo, el gas y el transporte, los proveedores de energías renovables y muchos otros se esfuerzan por encontrar mejores métodos para producir energía para nuestras necesidades comerciales y personales. Los ingenieros se esfuerzan por mejorar la eficiencia energética, encontrar mejores formas de calentar y enfriar nuestros hogares, refrigerar nuestros alimentos y bebidas y satisfacer las necesidades de energía y refrigeración de las computadoras y la electrónica, entre otras aplicaciones. Entender los principios termoquímicos es esencial para químicos, físicos, biólogos, geólogos, todo tipo de ingenieros y casi cualquier persona que estudie o haga cualquier tipo de ciencia.

Energía

La **energía** puede definirse como la capacidad de suministrar calor o realizar un trabajo. Un tipo de **trabajo (*w*)** es el proceso de hacer que la materia se mueva contra una fuerza opuesta. Por ejemplo, cuando inflamos un neumático de bicicleta realizamos un trabajo: movemos la materia (el aire de la bomba) contra la fuerza opuesta del aire que ya

está en el neumático.

Al igual que la materia, la energía se presenta en diferentes tipos. Un esquema clasifica la energía en dos tipos: la **energía potencial**, que es la que tiene un objeto debido a su posición, composición o condición relativa, y la **energía cinética**, que es la que posee un objeto debido a su movimiento. El agua en la cima de una cascada o una presa tiene energía potencial debido a su posición; cuando fluye hacia abajo a través de los generadores, tiene energía cinética que puede ser utilizada para trabajar y producir electricidad en una planta hidroeléctrica (Figura 5.3). Una batería tiene energía potencial porque las sustancias químicas que contiene pueden producir electricidad que puede realizar un trabajo.



(a) (b)

FIGURA 5.3 (a) El agua a mayor altura, por ejemplo, en la cima de las cataratas Victoria, tiene una energía potencial mayor que el agua a menor altura. A medida que el agua cae, parte de su energía potencial se convierte en energía cinética. (b) Si el agua fluye a través de generadores en el fondo de una presa, como la presa Hoover que se muestra aquí, su energía cinética se convierte en energía eléctrica (créditos: a: modificación del trabajo de Steve Jurvetson; b: modificación del trabajo de "curimedia"/Wikimedia commons).

La energía puede convertirse de una forma a otra, pero toda la energía presente, antes de que se produzca un cambio, siempre existe de alguna forma después de que se complete el cambio. Esta observación se expresa en la ley de conservación de la energía: durante un cambio físico o químico, la energía no puede crearse ni destruirse, aunque sí puede cambiar de forma. (Esta es también una versión de la primera ley de termodinámica, como aprenderá más adelante).

Cuando una sustancia se convierte en otra, siempre hay una conversión asociada de una forma de energía en otra. Por lo general, el calor se libera o se absorbe, pero a veces la conversión implica luz, energía eléctrica o alguna otra forma de energía. Por ejemplo, la energía química (un tipo de energía potencial) se almacena en las moléculas que componen la gasolina. Cuando la gasolina se quema en los cilindros del motor de un automóvil, los productos gaseosos de esta reacción química, que se expanden rápidamente, generan energía mecánica (un tipo de energía cinética) cuando mueven los pistones de los cilindros.

Según la ley de conservación de la materia (vista en un capítulo anterior), no hay un cambio detectable en la cantidad total de materia durante un cambio químico. Cuando se producen reacciones químicas, los cambios de energía son relativamente modestos y los cambios de masa son demasiado pequeños para medirlos, por lo que las leyes de conservación de la materia y la energía se mantienen. Sin embargo, en las reacciones nucleares, los cambios de energía son mucho mayores (en factores de un millón o más), los cambios de masa son medibles y las conversiones materia-energía son significativas. Esto se examinará con más detalle en un capítulo posterior sobre la química nuclear.

Energía térmica, temperatura y calor

La **energía térmica** es la energía cinética asociada al movimiento aleatorio de los átomos y las moléculas. La **temperatura** es una medida cuantitativa de "calor" o "frío". Cuando los átomos y las moléculas de un objeto se mueven o vibran rápidamente, tienen una energía cinética (Kinetic Energy, KE) media más alta y decimos que el objeto está "caliente". Cuando los átomos y las moléculas se mueven lentamente, tienen una KE media más bajo y decimos que el objeto está "frío" (Figura 5.4). Suponiendo que no se produzca ninguna reacción química o cambio de fase (como la fusión o la vaporización), el aumento de la cantidad de energía térmica en una muestra de materia hará que su temperatura aumente. Y, suponiendo que no se produzca ninguna reacción química o cambio de fase (como la condensación o la congelación), la disminución de la cantidad de energía térmica en una muestra de materia hará que su temperatura disminuya.

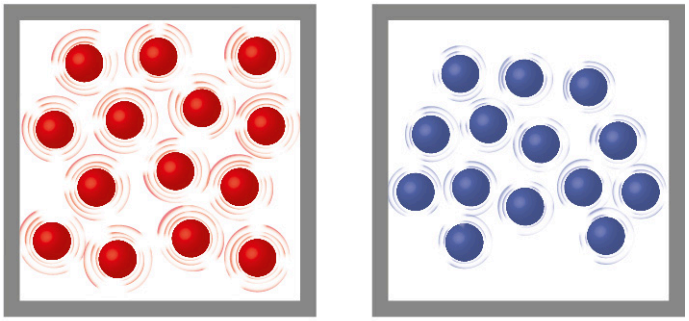


FIGURA 5.4 (a) Las moléculas de una muestra de agua caliente se mueven más rápidamente que (b) las de una muestra de agua fría.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Presione en esta simulación interactiva (http://openstax.org/l/16PHETtempFX) para ver los efectos de la temperatura en el movimiento molecular.

La mayoría de las sustancias se expanden al aumentar su temperatura y se contraen al disminuirla. Esta propiedad puede utilizarse para medir los cambios de temperatura, como se muestra en la Figura 5.5. El funcionamiento de muchos termómetros depende de la expansión y contracción de las sustancias en respuesta a los cambios de temperatura.

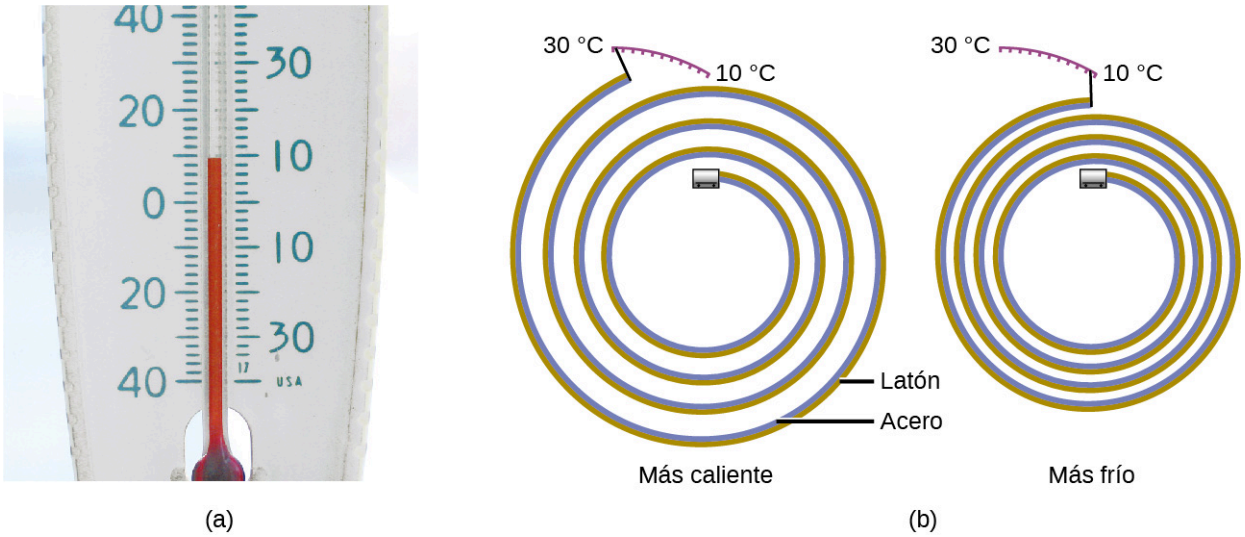


FIGURA 5.5 (a) En un termómetro de alcohol o mercurio, el líquido (teñido de rojo para que sea visible) se expande cuando se calienta y se contrae cuando se enfría, mucho más que el tubo de vidrio que contiene el líquido. (b) En un termómetro bimetálico, dos metales diferentes (como el latón y el acero) forman una tira de dos capas. Cuando se calienta o se enfría, uno de los metales (el latón) se expande o se contrae más que el otro (el acero), lo que hace que la cinta se enrolle o se desenrolle. Ambos tipos de termómetros tienen una escala calibrada que indica la temperatura (créditos a: modificación del trabajo de "dwstucke"/Flickr).

ENLACE AL APRENDIZAJE

La siguiente demostración (http://openstax.org/l/16Bimetallic) permite ver los efectos del calentamiento y el enfriamiento de una tira bimetálica enrollada.

El **calor (*q*)** es la transferencia de energía térmica entre dos cuerpos a diferentes temperaturas. El flujo de calor (término redundante, pero de uso común) aumenta la energía térmica de un cuerpo y disminuye la del otro. Supongamos que tenemos inicialmente una sustancia de alta temperatura (y alta energía térmica) (H) y una sustancia de baja temperatura (y baja energía térmica) (L). Los átomos y moléculas de H tienen una KE media mayor que los de L. Si ponemos la sustancia H en contacto con la sustancia L, la energía térmica fluirá espontáneamente de la sustancia H a la sustancia L. La temperatura de la sustancia H disminuirá, al igual que la KE media de sus

moléculas; la temperatura de la sustancia L aumentará, junto con la KE media de sus moléculas. El flujo de calor continuará hasta que las dos sustancias estén a la misma temperatura (Figura 5.6).

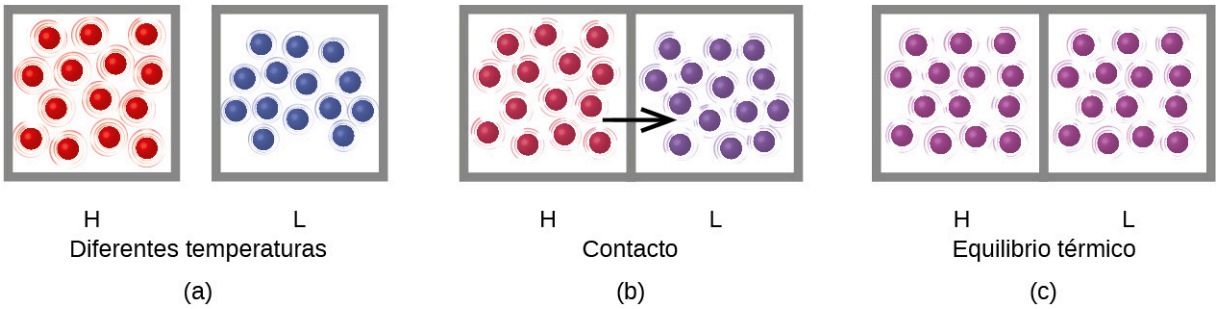


FIGURA 5.6 (a) Las sustancias H y L están inicialmente a temperaturas diferentes y sus átomos tienen energías cinéticas medias distintas. (b) Cuando entran en contacto, las colisiones entre las moléculas dan lugar a la transferencia de energía cinética (térmica) de la materia más caliente a la más fría. (c) Los dos objetos alcanzan el "equilibrio térmico" cuando ambas sustancias están a la misma temperatura y sus moléculas tienen la misma energía cinética media.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Presione en la simulación PhET (http://openstax.org/l/16PHETenergy) para explorar las formas y los cambios de la energía. Visite la pestaña Sistemas de energía para crear combinaciones de fuentes de energía, métodos de transformación y resultados. Presione en los símbolos de energía para visualizar la transferencia de energía.

La materia que sufre reacciones químicas y cambios físicos puede liberar o absorber calor. Un cambio que libera calor se llama **proceso exotérmico**. Por ejemplo, la reacción de combustión que se produce al utilizar un soplete oxiacetilénico es un proceso exotérmico; este proceso también libera energía en forma de luz, tal y como demuestra la llama del soplete (Figura 5.7). Una reacción o cambio que absorbe calor es un **proceso endotérmico**. Una compresa fría utilizada para tratar las distensiones musculares es un ejemplo de proceso endotérmico. Cuando las sustancias de la compresa fría (agua y una sal como el nitrato de amonio) se juntan, el proceso resultante absorbe el calor, lo que provoca la sensación de frío.



FIGURA 5.7 (a) Un soplete oxiacetilénico produce calor por la combustión de acetileno en oxígeno. La energía liberada por esta reacción exotérmica calienta y luego funde el metal que se corta. Las chispas son pequeños trozos del metal fundido que salen volando. (b) Una bolsa fría utiliza un proceso endotérmico para crear la sensación de frío (créditos a: modificación del trabajo de "Skatebiker"/Wikimedia commons).

Históricamente, la energía se medía en unidades de **calorías (cal)**. Una caloría es la cantidad de energía necesaria para elevar un gramo de agua 1 grado C (1 kelvin). Sin embargo, esta cantidad depende de la presión atmosférica y de la temperatura inicial del agua. La facilidad para medir los cambios energéticos en calorías ha hecho que la caloría se siga utilizando con frecuencia. La Caloría (con C mayúscula), o caloría grande, utilizada habitualmente para cuantificar el contenido energético de los alimentos, es una kilocaloría. La unidad SI de calor, trabajo y energía es el julio. Un **julio (J)** se define como la cantidad de energía utilizada cuando una fuerza de 1 newton mueve un

objeto 1 metro. Se llama así en honor al físico inglés James Prescott Joule. Un julio equivale a 1 kg m^2/s^2, que también se denomina 1 newton-metro. Un kilojulio (kJ) equivale a 1.000 julios. Para normalizar su definición, se ha establecido que 1 caloría equivale a 4,184 julios.

Ahora introducimos dos conceptos útiles para describir el flujo de calor y el cambio de temperatura. La **capacidad calorífica (*C*)** de un cuerpo de materia es la cantidad de calor (*q*) que absorbe o libera cuando experimenta un cambio de temperatura (ΔT) de 1 grado Celsius (o, equivalentemente, 1 kelvin):

$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

La capacidad calorífica viene determinada tanto por el tipo como por la cantidad de sustancia que absorbe o libera calor. Se trata, pues, de una propiedad extensiva: su valor es proporcional a la cantidad de la sustancia.

Por ejemplo, considere la capacidad calorífica de dos sartenes de hierro fundido. La capacidad calorífica de la sartén grande es cinco veces mayor que la de la sartén pequeña porque, aunque ambas están hechas del mismo material, la masa de la sartén grande es cinco veces mayor que la de la sartén pequeña. Más masa significa que hay más átomos en la sartén más grande, por lo que se necesita más energía para hacer que todos esos átomos vibren más rápido. La capacidad calorífica de la sartén pequeña de hierro fundido se observa que se necesita 18 150 J de energía para elevar la temperatura de la sartén en 50,0 °C:

$$C_{\text{sartén pequeña}} = \frac{18\ 140\ \text{J}}{50{,}0\ ^\circ\text{C}} = 363\ \text{J/°C}$$

La sartén más grande de hierro fundido, aunque está hecha de la misma sustancia, requiere 90 700 J de energía para elevar su temperatura en 50,0 °C. La sartén más grande tiene una capacidad térmica (proporcionalmente) mayor porque la mayor cantidad de material requiere una cantidad (proporcionalmente) mayor de energía para producir el mismo cambio de temperatura:

$$C_{\text{sartén grande}} = \frac{90\ 700\ \text{J}}{50{,}0\ ^\circ\text{C}} = 1.814\ \text{J/°C}$$

La **capacidad calorífica específica (*c*)** de una sustancia, comúnmente llamada "calor específico", es la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 gramo de una sustancia en 1 grado Celsius (o 1 kelvin):

$$c = \frac{q}{\text{m}\Delta\text{T}}$$

La capacidad calorífica específica depende únicamente del tipo de sustancia que absorbe o desprende calor. Es una propiedad intensiva: lo único que importa es el tipo, pero no la cantidad, de la sustancia. Por ejemplo, la sartén pequeña de hierro fundido tiene una masa de 808 g. Por lo tanto, el calor específico del hierro (el material utilizado para fabricar la sartén) es:

$$c_{\text{hierro}} = \frac{18\ 140\ \text{J}}{(808\ \text{g})(50{,}0\ ^\circ\text{C})} = 0{,}449\ \text{J/g °C}$$

La sartén grande tiene una masa de 4040 g. Utilizando los datos de esta sartén, también podemos calcular el calor específico del hierro:

$$c_{\text{hierro}} = \frac{90\ 700\ \text{J}}{(4040\ \text{g})(50{,}0\ ^\circ\text{C})} = 0{,}449\ \text{J/g °C}$$

Aunque la sartén grande tiene más masa que la pequeña, como ambas están hechas del mismo material, ambas dan el mismo valor de calor específico (para el material de construcción, el hierro). Observe que el calor específico se mide en unidades de energía por temperatura y por masa y es una propiedad intensiva, ya que se deriva de un cociente de dos propiedades extensivas (calor y masa). La capacidad calorífica molar, también una propiedad intensiva, es la capacidad calorífica por mol de una determinada sustancia y tiene unidades de J/mol °C (Figura 5.8).



FIGURA 5.8 Debido a su mayor masa, una sartén grande tiene una mayor capacidad calorífica que una sartén pequeña. Como están hechas del mismo material, ambas sartenes tienen el mismo calor específico (créditos: Mark Blaser)

El agua tiene un calor específico relativamente alto (unos 4,2 J/g °C para el líquido y 2,09 J/g °C para el sólido); la mayoría de los metales tienen calores específicos mucho más bajos (normalmente menos de 1 J/g °C). El calor específico de una sustancia varía un poco con la temperatura. Sin embargo, esta variación suele ser lo suficientemente pequeña como para que tratemos el calor específico como constante en el rango de temperaturas que se considerará en este capítulo. Los calores específicos de algunas sustancias comunes se enumeran en la Tabla 5.1.

Calores específicos de sustancias comunes a 25 °C y 1 bar

Sustancia	Símbolo (*estado*)	Calor específico (J/g °C)
helio	He (*g*)	5,193
agua	$H_2O(l)$	4,184
etanol	$C_2H_6O(l)$	2,376
hielo	$H_2O(s)$	2,093 (a -10 °C)
vapor de agua	$H_2O(g)$	1,864
nitrógeno	$N_2(g)$	1,040
aire		1,007
oxígeno	$O_2(g)$	0,918
aluminio	Al(*s*)	0,897
dióxido de carbono	$CO_2(g)$	0,853
argón	Ar(*g*)	0,522
hierro	Fe(*s*)	0,449
cobre	Cu(*s*)	0,385
plomo	Pb(*s*)	0,130

TABLA 5.1

Sustancia	Símbolo (*estado*)	Calor específico (J/g °C)
oro	Au(*s*)	0,129
silicio	Si(*s*)	0,712

TABLA 5.1

Si conocemos la masa de una sustancia y su calor específico, podemos determinar la cantidad de calor, *q*, que entra o sale de la sustancia midiendo el cambio de temperatura antes y después de ganar o perder calor:

$$q = (\text{calor específico}) \times (\text{masa de sustancia}) \times (\text{cambio de temperatura})$$
$$q = c \times m \times \Delta T = c \times m \times (T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}})$$

En esta ecuación, *c* es el calor específico de la sustancia, *m* es su masa y ΔT (que se lee "delta T") es el cambio de temperatura, $T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}$. Si una sustancia gana energía térmica, su temperatura aumenta, su temperatura final es mayor que su temperatura inicial, $T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}$ tiene un valor positivo, y el valor de *q* es positivo. Si una sustancia pierde energía térmica, su temperatura disminuye, la temperatura final es menor que la inicial, $T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}$ tiene un valor negativo, y el valor de *q* es negativo.

EJEMPLO 5.1

Medición del calor

Un matraz con $8{,}0 \times 10^2$ g de agua se calienta y la temperatura del agua aumenta de 21 °C a 85 °C. ¿Cuánto calor ha absorbido el agua?

Solución

Para responder esta pregunta considere estos factores:

- El calor específico de la sustancia que se calienta (en este caso, el agua).
- La cantidad de sustancia que se calienta (en este caso, $8{,}0 \times 10^2$ g).
- La magnitud del cambio de temperatura (en este caso, de 21 °C a 85 °C).

El calor específico del agua es de 4,184 J/g °C, por lo que para calentar 1 g de agua 1 °C se necesitan 4,184 J. Observamos que como se necesitan 4,184 J para calentar 1 g de agua 1 °C, necesitaremos *800 veces más* para calentar $8{,}0 \times 10^2$ g de agua 1 °C. Finalmente, observamos que como se necesitan 4,184 J para calentar 1 g de agua 1 °C, necesitaremos *64 veces más* para calentarla 64 °C (es decir, de 21 °C a 85 °C).

Esto se puede resumir con la ecuación:

$$q = c \times m \times \Delta T = c \times m \times (T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}})$$

$$= (4{,}184\ \text{J/}\cancel{\text{g}}\ ^\circ\text{C}) \times (8{,}0 \times 10^2\ \cancel{\text{g}}) \times (85 - 21)\ ^\circ\text{C}$$
$$= (4{,}184\ \text{J/}\cancel{\text{g}}\ ^\circ\cancel{\text{C}}) \times (8{,}0 \times 10^2\ \cancel{\text{g}}) \times (64)\ ^\circ\cancel{\text{C}}$$
$$= 210\,000\ \text{J}\ (= 2{,}1 \times 10^2\ \text{kJ})$$

Como la temperatura aumentó, el agua absorbió calor y *q* es positivo.

Compruebe lo aprendido

¿Cuánto calor, en julios, hay que añadir a una sartén de hierro de 502 g para aumentar su temperatura de 25 °C a 250 °C? El calor específico del hierro es de 0,449 J/g °C.

Respuesta:

$5{,}07 \times 10^4$ J

Tenga en cuenta que la relación entre el calor, el calor específico, la masa y el cambio de temperatura puede

utilizarse para determinar cualquiera de estas cantidades (no solo el calor) si se conocen las otras tres o se pueden deducir.

EJEMPLO 5.2

Determinación de otras cantidades

Un trozo de metal desconocido pesa 348 g. Cuando la pieza de metal absorbe 6,64 kJ de calor, su temperatura aumenta de 22,4 °C a 43,6 °C. Determine el calor específico de este metal (lo que podría proporcionar una pista sobre su identidad).

Solución

Dado que se conocen la masa, el calor y el cambio de temperatura de este metal, podemos determinar su calor específico utilizando la relación:

$$q = c \times m \times \Delta T = c \times m \times (T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}})$$

Sustituyendo los valores conocidos:

$$6640\ \text{J} = c \times (348\ \text{g}) \times (43{,}6 - 22{,}4)\ ^\circ\text{C}$$

Resolver:

$$c = \frac{6640\ \text{J}}{(348\ \text{g}) \times (21{,}2\ ^\circ\text{C})} = 0{,}900\ \text{J/g}\ ^\circ\text{C}$$

Comparando este valor con los valores de la Tabla 5.1, este valor coincide con el calor específico del aluminio, lo que sugiere que el metal desconocido puede ser aluminio.

Compruebe lo aprendido

Un trozo de metal desconocido pesa 217 g. Cuando la pieza de metal absorbe 1,43 kJ de calor, su temperatura aumenta de 24,5 °C a 39,1 °C. Determine el calor específico de este metal y prediga su identidad.

Respuesta:

c = 0,451 J/g °C; es probable que el metal sea hierro

La química en la vida cotidiana

Centrales de energía térmica solar

La luz solar que llega a la Tierra contiene miles de veces más energía de la que actualmente captamos. Los sistemas solares térmicos ofrecen una posible solución al problema de convertir la energía del sol en energía que podamos utilizar. Las plantas termosolares a gran escala tienen diferentes características de diseño, pero todas concentran la luz solar para calentar alguna sustancia; el calor "almacenado" en esa sustancia se convierte entonces en electricidad.

La estación generadora de Solana, en el desierto de Sonora (Arizona), produce 280 megavatios de potencia eléctrica. Utiliza espejos parabólicos que enfocan la luz solar en tubos llenos de un fluido de transferencia de calor (Heat Transfer Fluid, HTF) (Figura 5.9). Los HTF hacen entonces dos cosas: Convierten el agua en vapor, que hace girar las turbinas, que a su vez producen electricidad y funden y calientan una mezcla de sales, que funciona como sistema de almacenamiento de energía térmica. Cuando se pone el Sol, la mezcla de sales fundidas puede liberar suficiente calor almacenado para producir vapor y hacer funcionar las turbinas durante 6 horas. Las sales fundidas se utilizan porque poseen una serie de propiedades beneficiosas, entre las que se incluyen altas capacidades térmicas y conductividades térmicas.

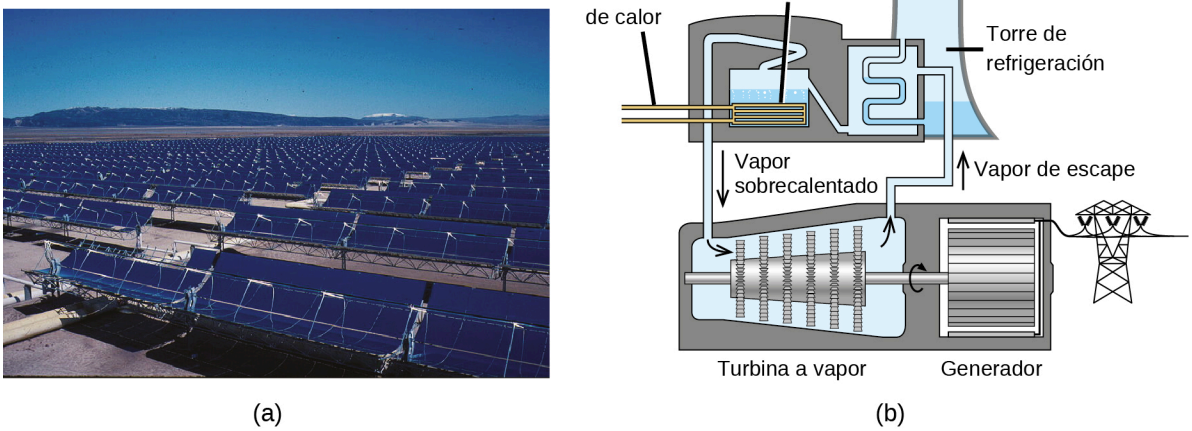


FIGURA 5.9 Esta planta termosolar utiliza espejos cilindro-parabólicos para concentrar la luz solar (créditos a: modificación del trabajo del Bureau of Land Management).

El sistema de generación solar Ivanpah, de 377 megavatios, situado en el desierto de Mojave (California), es la mayor central termosolar del mundo (Figura 5.10). Sus 170.000 espejos enfocan enormes cantidades de luz solar en tres torres llenas de agua, produciendo vapor a más de 538 °C que impulsa las turbinas productoras de electricidad. Produce suficiente energía para alimentar 140.000 hogares. El agua se utiliza como fluido de trabajo debido a su gran capacidad térmica y calor de vaporización.



FIGURA 5.10 (a) La planta termosolar de Ivanpah utiliza 170.000 espejos para concentrar la luz solar en torres llenas de agua. (b) Cubre 4.000 acres de terreno público cerca del desierto de Mojave y de la frontera entre California y Nevada (créditos: a: modificación del trabajo de Craig Dietrich; b: modificación del trabajo de "USFWS Pacific Southwest Region"/Flickr).

5.2 Calorimetría

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Explicar la técnica de la calorimetría
- Calcular e interpretar el calor y las propiedades relacionadas utilizando los datos típicos de la calorimetría

Una de las técnicas que podemos utilizar para medir la cantidad de calor que interviene en un proceso químico o físico se conoce como **calorimetría**. La calorimetría se utiliza para medir las cantidades de calor transferidas hacia o desde una sustancia. Para ello, se intercambia el calor con un objeto calibrado (calorímetro). El cambio de temperatura medido por el calorímetro se utiliza para obtener la cantidad de calor transferida por el proceso estudiado. La medición de la transferencia de calor utilizando este enfoque requiere la definición de un **sistema** (la sustancia o sustancias que sufren el cambio físico o químico) y su **entorno** (todas las demás materias, incluidos los componentes del aparato de medición, que sirven para proporcionar calor al sistema o absorberlo).

Un **calorímetro** es un dispositivo que se utiliza para medir la cantidad de calor que interviene en un proceso químico o físico. Por ejemplo, cuando se produce una reacción exotérmica en una solución en un calorímetro, el calor producido por la reacción es absorbido por la solución, lo que aumenta su temperatura. Cuando se produce una reacción endotérmica, el calor necesario se absorbe de la energía térmica de la solución, lo que disminuye su temperatura (Figura 5.11). El cambio de temperatura, junto con el calor específico y la masa de la solución, puede

utilizarse entonces para calcular la cantidad de calor implicada en ambos casos.

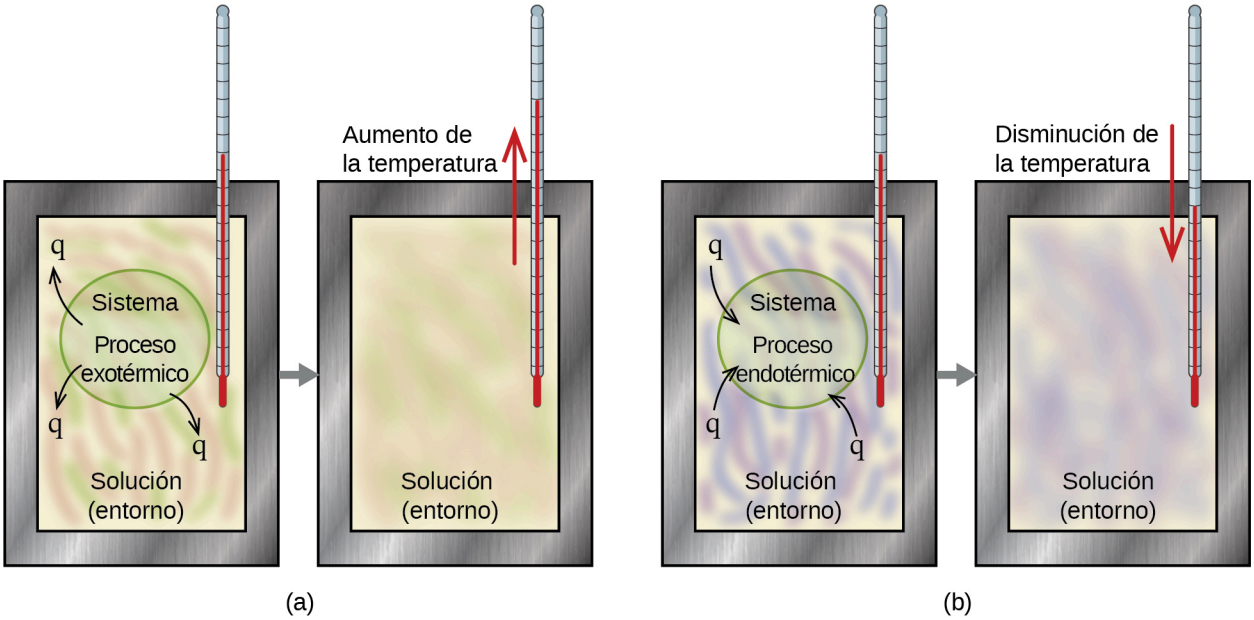


FIGURA 5.11 En una determinación calorimétrica, o bien (a) se produce un proceso exotérmico y el calor, *q*, es negativo, lo que indica que la energía térmica se transfiere del sistema a su entorno, o bien (b) se produce un proceso endotérmico y el calor, *q*, es positivo, lo que indica que la energía térmica se transfiere del entorno al sistema.

Las mediciones de calorimetría son importantes para comprender las transferencias de calor en las reacciones en las que intervienen desde proteínas microscópicas hasta máquinas masivas. Durante su estancia en la Oficina Nacional de Estándares, la química investigadora Reatha Clark King realizó experimentos calorimétricos para conocer los calores precisos de varios compuestos del flúor. Su trabajo fue importante para la NASA en su búsqueda de mejores combustibles para cohetes.

Los científicos utilizan calorímetros bien aislados que prácticamente impiden la transferencia de calor entre el calorímetro y su entorno, lo que limita de hecho el "entorno" a los componentes que no forman parte del sistema con el calorímetro (y el propio calorímetro). Esto permite determinar con precisión el calor implicado en los procesos químicos, el contenido energético de los alimentos, etc. Los estudiantes de química general suelen utilizar calorímetros sencillos construidos con vasos de poliestireno (Figura 5.12). Estos calorímetros de "taza de café", fáciles de usar, permiten un mayor intercambio de calor con el entorno exterior y, por tanto, producen valores energéticos menos precisos.

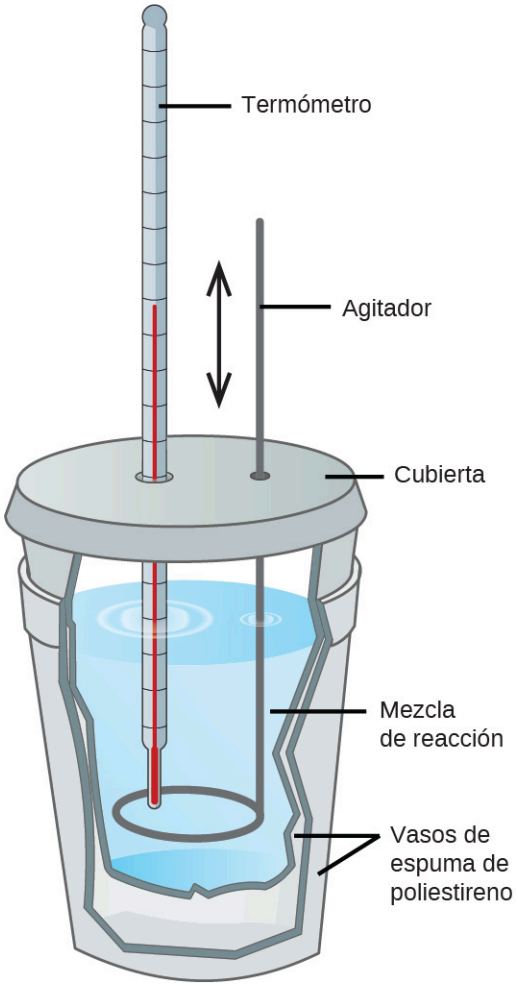


FIGURA 5.12 Se puede construir un sencillo calorímetro con dos vasos de poliestireno. Un termómetro y un agitador se extienden a través de la tapa en la mezcla de reacción.

También existen calorímetros de solución comerciales. Los calorímetros relativamente baratos suelen consistir en dos vasos de paredes finas que se anidan de forma que se minimiza el contacto térmico durante su uso, junto con una tapa aislada, un agitador de mano y un termómetro sencillo. Los calorímetros más caros utilizados para la industria y la investigación suelen tener un recipiente de reacción bien aislado y completamente cerrado, un mecanismo de agitación motorizado y un sensor de temperatura más preciso (Figura 5.13).

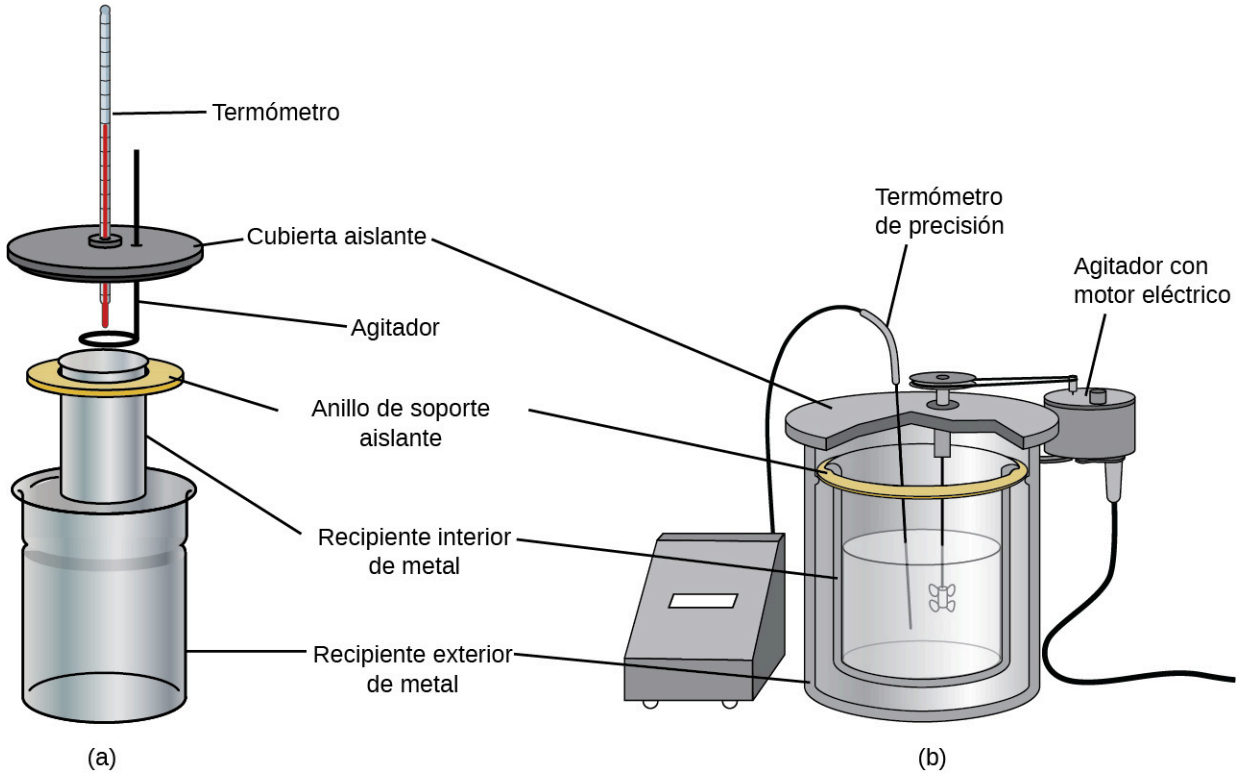


FIGURA 5.13 Los calorímetros de solución comerciales van desde (a) modelos sencillos y económicos para uso de estudiantes hasta (b) modelos caros y más precisos para la industria y la investigación.

Antes de hablar de la calorimetría de las reacciones químicas, consideremos un ejemplo más sencillo que ilustra la idea central de la calorimetría. Supongamos que tenemos inicialmente una sustancia de alta temperatura, como un trozo de metal caliente (M), y una sustancia de baja temperatura, como el agua fría (W). Si colocamos el metal en el agua, el calor fluirá de M a W. La temperatura de M disminuirá y la de W aumentará hasta que las dos sustancias tengan la misma temperatura, es decir, cuando alcancen el equilibrio térmico (Figura 5.14). Si esto ocurre en un calorímetro, lo ideal es que toda esta transferencia de calor se produzca entre las dos sustancias sin que se gane o se pierda calor por su entorno externo. En estas circunstancias ideales, el cambio de calor neto es cero:

$$q_{\text{sustancia M}} + q_{\text{sustancia W}} = 0$$

Esta relación puede reordenarse para mostrar que el calor ganado por la sustancia M es igual al calor perdido por la sustancia W:

$$q_{\text{sustancia M}} = -q_{\text{sustancia W}}$$

La magnitud del calor (cambio) es, por tanto, la misma para ambas sustancias y el signo negativo se limita a mostrar que $q_{\text{sustancia M}}$ y $q_{\text{sustancia W}}$ son opuestas en cuanto a la dirección del flujo de calor (ganancia o pérdida), pero no indica el signo aritmético de ninguno de los dos valores de q (que viene determinado por si la materia en cuestión gana o pierde calor, por definición). En la situación concreta descrita, $q_{\text{sustancia M}}$ es un valor negativo y $q_{\text{sustancia W}}$ es positivo, ya que el calor se transfiere de M a W.

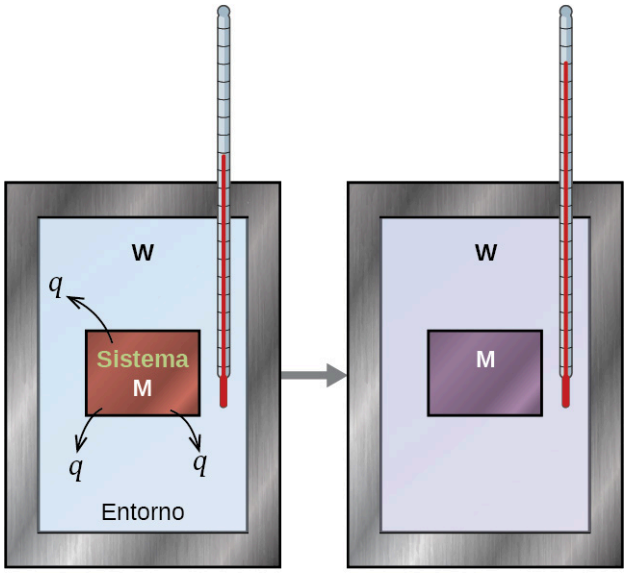


FIGURA 5.14 En un proceso de calorimetría simple, (a) el calor, *q*, se transfiere del metal caliente, M, al agua fría, W, hasta que (b) ambos están a la misma temperatura.

EJEMPLO 5.3

Transferencia de calor entre sustancias a diferentes temperaturas

Un trozo de barra de refuerzo de 360,0 g (una varilla de acero utilizada para reforzar el hormigón) se deja caer en 425 mL de agua a 24,0 °C. La temperatura final del agua se midió como 42,7 °C. Calcule la temperatura inicial del trozo de barra de refuerzo. Supongamos que el calor específico del acero es aproximadamente el mismo que el del hierro (Tabla 5.1) y que toda la transferencia de calor se produce entre la barra de refuerzo y el agua (no hay intercambio de calor con el entorno).

Solución

La temperatura del agua aumenta de 24,0 °C a 42,7 °C, por lo que el agua absorbe calor. Ese calor procedía del trozo de barra de refuerzo, que inicialmente estaba a una temperatura más alta. Suponiendo que toda la transferencia de calor se produjera entre la barra de refuerzo y el agua, sin que se "pierda" calor con el entorno exterior, entonces *el calor cedido por la barra de refuerzo = −el calor absorbido por el agua*, o:

$$q_{\text{barra de refuerzo}} = -q_{\text{agua}}$$

Como sabemos que el calor está relacionado con otras magnitudes medibles, tenemos:

$$(c \times m \times \Delta T)_{\text{barra de refuerzo}} = -(c \times m \times \Delta T)_{\text{agua}}$$

Suponiendo que f = final e i = inicial, en forma expandida, esto se convierte en:

$$c_{\text{barra de refuerzo}} \times m_{\text{barra de refuerzo}} \times (T_{\text{f,barra de refuerzo}} - T_{\text{i,barra de refuerzo}}) = -c_{\text{agua}} \times m_{\text{agua}} \times (T_{\text{f,agua}} - T_{\text{i,agua}})$$

La densidad del agua es de 1,0 g/mL, por lo que 425 mL de agua = 425 g. Observando que la temperatura final de la barra de refuerzo y del agua es de 42,7 °C, sustituyendo los valores conocidos se obtiene:

$$(0{,}449\ \text{J/g °C})(360{,}0\ \text{g})(42{,}7\ \text{°C} - T_{\text{i,barra de refuerzo}}) = -(4{,}184\ \text{J/g °C})(425\text{g})(42{,}7\ \text{°C} - 24{,}0\ \text{°C})$$

$$T_{i,barra\ de\ refuerzo} = \frac{(4{,}184\ \text{J/g °C})(425\ \text{g})(42{,}7\ \text{°C} - 24{,}0\ \text{°C})}{(0{,}449\ \text{J/g °C})(360{,}0\ \text{g})} + 42{,}7\ \text{°C}$$

Resolviendo esto se obtiene $T_{\text{i,barra de refuerzo}}$ = 248 °C, por lo que la temperatura inicial de la barra de refuerzo era de 248 °C.

Compruebe lo aprendido

Un trozo de cobre de 248 g se deja caer en 390 mL de agua a 22,6 °C. La temperatura final del agua se midió como 39,9 °C. Calcule la temperatura inicial del trozo de cobre. Supongamos que toda la transferencia de calor se produce entre el cobre y el agua.

Respuesta:

La temperatura inicial del cobre era de 335,6 °C.

Compruebe lo aprendido

Un trozo de cobre de 248 g inicialmente a 314 °C se deja caer en 390 mL de agua inicialmente a 22,6 °C. Suponiendo que toda la transferencia de calor se produce entre el cobre y el agua, calcule la temperatura final.

Respuesta:

La temperatura final (alcanzada por el cobre y el agua) es de 38,7 °C.

Este método también puede utilizarse para determinar otras cantidades, como el calor específico de un metal desconocido.

EJEMPLO 5.4

Identificación de un metal mediante la medición del calor específico

Un trozo de metal de 59,7 g que había sido sumergido en agua hirviendo se transfirió rápidamente a 60,0 mL de agua inicialmente a 22,0 °C. La temperatura final es de 28,5 °C. Utilice estos datos para determinar el calor específico del metal. Utilice este resultado para identificar el metal.

Solución

Suponiendo una transferencia de calor perfecta, *el calor cedido por el metal = -el calor absorbido por el agua*, o:

$$q_{\text{metal}} = -q_{\text{agua}}$$

En forma ampliada, esto es:

$$c_{\text{metal}} \times m_{\text{metal}} \times (T_{\text{f,metal}} - T_{\text{i, metal}}) = -c_{\text{agua}} \times m_{\text{agua}} \times (T_{\text{f,agua}} - T_{\text{i,agua}})$$

Observando que como el metal estaba sumergido en agua hirviendo, su temperatura inicial era de 100,0 °C; y que para el agua, 60,0 mL = 60,0 g; tenemos:

$$(c_{\text{metal}})(59{,}7\text{ g})(28{,}5\text{ °C} - 100{,}0\text{ °C}) = -(4{,}18\text{ J/g °C})(60{,}0\text{ g})(28{,}5\text{ °C} - 22{,}0\text{ °C})$$

Resolviendo esto:

$$c_{\text{metal}} = \frac{-(4{,}184\text{ J/g °C})(60{,}0\text{ g})(6{,}5\text{ °C})}{(59{,}7\text{ g})(-71{,}5\text{ °C})} = 0{,}38\text{ J/g °C}$$

Comparando esto con los valores de la Tabla 5.1, nuestro calor específico experimental es el más cercano al valor del cobre (0,39 J/g °C), por lo que identificamos el metal como cobre.

Compruebe lo aprendido

Un trozo de 92,9 g de un metal plateado/gris se calienta a 178,0 °C y luego se transfiere rápidamente a 75,0 mL de agua inicialmente a 24,0 °C. Después de 5 minutos, tanto el metal como el agua han alcanzado la misma temperatura: 29,7 °C. Determine el calor específico y la identidad del metal. (Nota: Debería comprobar que el calor específico se aproxima al de dos metales diferentes. Explique cómo puede determinar con seguridad la identidad del metal).

Respuesta:

c_{metal}= 0,13 J/g °C

Este calor específico se acerca al del oro o al del plomo. Sería difícil determinar de qué metal se trata basándose únicamente en los valores numéricos. Sin embargo, la observación de que el metal es plateado/gris, además del

valor del calor específico, indica que el metal es plomo.

Cuando utilizamos la calorimetría para determinar el calor involucrado en una reacción química, se aplican los mismos principios que hemos estado discutiendo. La cantidad de calor absorbida por el calorímetro suele ser lo suficientemente pequeña como para poder despreciarla (aunque no para realizar mediciones muy precisas, como se verá más adelante), y el calorímetro minimiza el intercambio de energía con el entorno exterior. Como la energía no se crea ni se destruye durante una reacción química, el calor producido o consumido en la reacción (el "sistema"), $q_{\text{reacción}}$, más el calor absorbido o perdido por la solución (el "entorno"), $q_{\text{solución}}$, deben sumar cero:

$$q_{\text{reacción}} + q_{\text{solución}} = 0$$

Esto significa que la cantidad de calor producida o consumida en la reacción es igual a la cantidad de calor absorbida o perdida por la solución:

$$q_{\text{reacción}} = -q_{\text{solución}}$$

Este concepto se encuentra en el corazón de todos los problemas y cálculos de calorimetría.

EJEMPLO 5.5

Calor producido por una reacción exotérmica

Cuando se añaden 50,0 mL de 1,00 M HCl(*aq*) y 50,0 mL de 1,00 M NaOH(*aq*), ambos a 22,0 °C, a un calorímetro de taza de café, la temperatura de la mezcla alcanza un máximo de 28,9 °C. ¿Cuál es la cantidad aproximada de calor producida por esta reacción?

$$\text{HCl}(aq) + \text{NaOH}(aq) \longrightarrow \text{NaCl}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$$

Solución

Para visualizar lo que ocurre, imagine que puede combinar las dos soluciones tan rápidamente que no se produce ninguna reacción mientras se mezclan; luego, tras la mezcla, se produce la reacción. En el momento de la mezcla, se tienen 100,0 mL de una mezcla de HCl y NaOH a 22,0 °C. El HCl y el NaOH no reaccionan entonces hasta que la temperatura de la solución alcanza los 28,9 °C.

El calor desprendido por la reacción es igual al absorbido por la solución. Por lo tanto:

$$q_{\text{reacción}} = -q_{\text{solución}}$$

(Es importante recordar que esta relación solo se mantiene si el calorímetro no absorbe ningún calor de la reacción y no hay intercambio de calor entre el calorímetro y el entorno exterior.)

A continuación, sabemos que el calor absorbido por la solución depende de su calor específico, de la masa y del cambio de temperatura:

$$q_{\text{solución}} = (c \times m \times \Delta T)_{\text{solución}}$$

Para proceder a este cálculo, tenemos que hacer algunas suposiciones o aproximaciones más razonables. Como la solución es acuosa, podemos proceder como si fuera agua en cuanto a sus valores de calor específico y masa. La densidad del agua es de aproximadamente 1,0 g/mL, por lo que 100,0 mL tienen una masa de aproximadamente $1{,}0 \times 10^2$ g (dos cifras significativas). El calor específico del agua es de aproximadamente 4,184 J/g °C, por lo que lo utilizamos para el calor específico de la solución. Sustituyendo estos valores se obtiene:

$$q_{\text{solución}} = (4{,}184\ \text{J/g °C})(1{,}0 \times 10^2\ \text{g})(28{,}9\ \text{°C} - 22{,}0\ \text{°C}) = 2{,}9 \times 10^3\ \text{J}$$

Finalmente, como estamos tratando de encontrar el calor de la reacción, tenemos:

$$q_{\text{reacción}} = -q_{\text{solución}} = -2{,}9 \times 10^3\ \text{J}$$

El signo negativo indica que la reacción es exotérmica. Produce 2,9 kJ de calor.

Compruebe lo aprendido

Cuando se mezclan 100 mL de NaCl(*aq*) 0,200 M y 100 mL de $AgNO_3$(*aq*) 0,200 M, ambos a 21,9 °C, en un

calorímetro de taza de café, la temperatura aumenta a 23,5 °C al formarse AgCl sólido. ¿Cuánto calor se produce en esta reacción de precipitación? ¿Qué suposiciones ha hecho para determinar su valor?

Respuesta:
1,34 × 1,3 kJ; se supone que el calorímetro no absorbe calor, que no se intercambia calor entre el calorímetro y su entorno, y que el calor específico y la masa de la solución son los mismos que los del agua.

La química en la vida cotidiana

Termoquímica de los calentadores de manos

Cuando trabaja o juega al aire libre en un día frío, puede usar un calentador de manos para calentarlas (Figura 5.15). Un calentador de manos reutilizable común contiene una solución sobresaturada de $NaC_2H_3O_2$ (acetato de sodio) y un disco metálico. Al doblar el disco se crean sitios de nucleación alrededor de los cuales el $NaC_2H_3O_2$ metaestable cristaliza rápidamente (en un capítulo posterior sobre soluciones se investigará la saturación y sobresaturación con más detalle).

El proceso $\mathrm{NaC_2H_3O_2}(aq) \longrightarrow \mathrm{NaC_2H_3O_2}(s)$ es exotérmico, y el calor producido por este proceso es absorbido por sus manos, calentándolas así (al menos durante un rato). Si el calentador de manos se recalienta, el $NaC_2H_3O_2$ se redisuelve y puede reutilizarse.



FIGURA 5.15 Los calentadores de manos químicos producen calor que calienta la mano en un día frío. En esta, se puede ver el disco metálico que inicia la reacción de precipitación exotérmica (créditos: modificación del trabajo de Science Buddies TV/YouTube).

Otro calentador de manos común produce calor cuando se abre, exponiendo el hierro y el agua del calentador de manos al oxígeno del aire. Una versión simplificada de esta reacción exotérmica es $\mathrm{2Fe}(s) + \frac{3}{2}\mathrm{O_2}(g) \longrightarrow \mathrm{Fe_2O_3}(s)$ La sal en el calentador de manos cataliza la reacción, por lo que produce calor más rápidamente; la celulosa, la vermiculita y el carbón activado ayudan a distribuir el calor uniformemente. Otros tipos de calentadores de manos utilizan líquido para encendedores (un catalizador de platino ayuda a que el líquido para encendedores se oxide exotérmicamente), carbón vegetal (el carbón vegetal se oxida en un caso especial) o unidades eléctricas que producen calor pasando una corriente eléctrica desde una batería a través de cables resistivos.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Este enlace (http://openstax.org/l/16Handwarmer) muestra la reacción de precipitación que se produce al flexionar el disco de un calentador de manos químico.

EJEMPLO 5.6

Flujo de calor en una bolsa de hielo instantánea

Cuando el nitrato de amonio sólido se disuelve en agua, la solución se enfría. Esta es la base de una "bolsa de hielo instantáneo" (Figura 5.16). Cuando 3,21 g de NH_4NO_3 sólido se disuelven en 50,0 g de agua a 24,9 °C en un calorímetro, la temperatura disminuye a 20,3 °C.

Calcule el valor de *q* para esta reacción y explique el significado de su signo aritmético. Indique las suposiciones que ha hecho.



FIGURA 5.16 Una bolsa de frío instantáneo consiste en una bolsa que contiene nitrato de amonio sólido y una segunda bolsa de agua. Cuando se rompe la bolsa de agua, la bolsa se enfría porque la disolución del nitrato de amonio es un proceso endotérmico que elimina la energía térmica del agua. A continuación, la bolsa fría elimina la energía térmica de su cuerpo.

Solución

Suponemos que el calorímetro impide la transferencia de calor entre la solución y su entorno externo (incluido el propio calorímetro), en cuyo caso:

$$q_{\text{rxn}} = -q_{\text{soln}}$$

con "rxn" y "soln" como abreviatura de "reacción" y "solución", respectivamente.

Suponiendo también que el calor específico de la solución es el mismo que el del agua, tenemos:

$$\begin{aligned} q_{\text{rxn}} &= -q_{\text{soln}} = -(c \times m \times \Delta T)_{\text{soln}} \\ &= -[(4{,}184\ \text{J/g °C}) \times (53{,}2\ \text{g}) \times (20{,}3\ \text{°C} - 24{,}9\ \text{°C})] \\ &= -[(4{,}184\ \text{J/g °C}) \times (53{,}2\ \text{g}) \times (-4{,}6\ \text{°C})] \\ &+1{,}0 \times 10^3\ \text{J} = +1{,}0\ \text{kJ} \end{aligned}$$

El signo positivo de q indica que la disolución es un proceso endotérmico.

Compruebe lo aprendido

Cuando una muestra de 3,00 g de KCl se añadió a $3{,}00 \times 10^2$ g de agua en un calorímetro de taza de café, la temperatura disminuyó en 1,05 °C. ¿Cuánto calor está involucrado en la disolución del KCl? ¿Qué suposiciones ha hecho?

Respuesta:

1,33 kJ; supongamos que el calorímetro impide la transferencia de calor entre la solución y su entorno exterior (incluido el propio calorímetro) y que el calor específico de la solución es el mismo que el del agua.

Si la cantidad de calor absorbida por un calorímetro es demasiado grande para despreciarla o si necesitamos resultados más precisos, debemos tener en cuenta el calor absorbido tanto por la solución como por el calorímetro.

Los calorímetros descritos están diseñados para funcionar a presión constante (atmosférica) y son convenientes para medir el flujo de calor que acompaña a los procesos que ocurren en la solución. Otro tipo de calorímetro que funciona a volumen constante, conocido coloquialmente como **calorímetro de bomba**, se utiliza para medir la energía producida por reacciones que generan grandes cantidades de calor y productos gaseosos, como las reacciones de combustión. (El término "bomba" proviene de la observación de que estas reacciones pueden ser lo suficientemente vigorosas como para parecerse a explosiones que dañarían otros calorímetros.) Este tipo de calorímetro consiste en un robusto recipiente de acero (la "bomba") que contiene los reactivos y está a su vez sumergido en agua (Figura 5.17). La muestra se coloca en la bomba, que se llena de oxígeno a alta presión. Se utiliza una pequeña chispa eléctrica para encender la muestra. La energía producida por la reacción es absorbida por la bomba de acero y el agua circundante. Se mide el aumento de temperatura y, junto con la capacidad calorífica conocida del calorímetro, se utiliza para calcular la energía producida por la reacción. Los calorímetros de bomba requieren una calibración para determinar la capacidad calorífica del calorímetro y garantizar la exactitud de los resultados. La calibración se realiza utilizando una reacción con un q conocido, como una cantidad medida de ácido benzoico encendida por una chispa de un hilo fusible de níquel que se pesa antes y después de la reacción. El cambio de temperatura producido por la reacción conocida se utiliza para determinar la capacidad calorífica del calorímetro. Por lo general, la calibración se realiza siempre antes de que el calorímetro se utilice para recopilar datos de investigación.

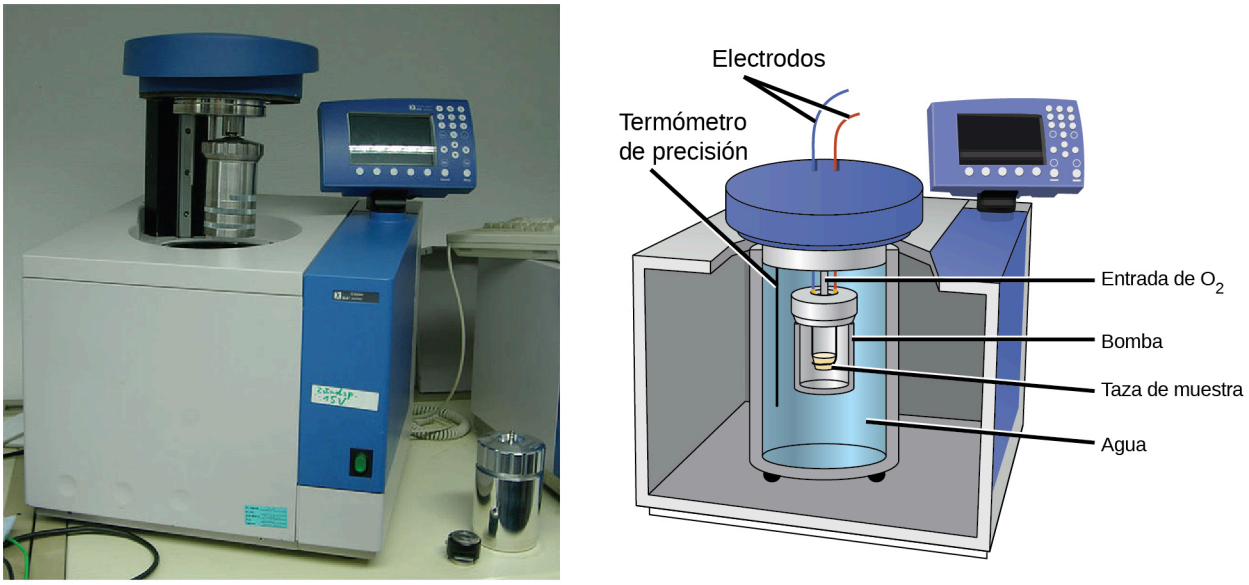


FIGURA 5.17 (a) Un calorímetro de bomba se utiliza para medir el calor producido por reacciones en las que intervienen reactivos o productos gaseosos, como la combustión. (b) Los reactivos están contenidos en la "bomba" hermética, que está sumergida en agua y rodeada de materiales aislantes (créditos a: modificación del trabajo de "Harbor1"/Wikimedia commons).

ENLACE AL APRENDIZAJE

Presione en este enlace (http://openstax.org/l/16BombCal) para ver cómo se prepara un calorímetro de bomba para usarse.

Este sitio (http://openstax.org/l/16Calorcalcs) muestra cálculos calorimétricos utilizando datos de muestra.

EJEMPLO 5.7

Calorimetría de bombas

Cuando se queman 3,12 g de glucosa, $C_6H_{12}O_6$, en un calorímetro de bomba, la temperatura del calorímetro aumenta de 23,8 °C a 35,6 °C. El calorímetro contiene 775 g de agua, y la propia bomba tiene una capacidad calorífica de 893 J/°C. ¿Cuánto calor ha producido la combustión de la muestra de glucosa?

Solución

La combustión produce un calor que es absorbido principalmente por el agua y la bomba. (Las cantidades de calor absorbidas por los productos de la reacción y el exceso de oxígeno sin reaccionar son relativamente pequeñas y tratarlas está fuera del alcance de este texto. No los tendremos en cuenta en nuestros cálculos.)

El calor producido por la reacción es absorbido por el agua y la bomba:

$$\begin{aligned} q_{\text{rxn}} &= -(q_{\text{agua}} + q_{\text{bomba}}) \\ &= -[(4{,}184\ \text{J/g °C}) \times (775\ \text{g}) \times (35{,}6\ \text{°C} - 23{,}8\ \text{°C}) + 893\ \text{J/°C} \times (35{,}6\ \text{°C} - 23{,}8\ \text{°C})] \\ &= -(38.300\ \text{J} + 10.500\ \text{J}) \\ &= -48\ 800\ \text{J} = -48{,}8\ \text{kJ} \end{aligned}$$

Esta reacción liberó 48,7 kJ de calor cuando se quemaron 3,12 g de glucosa.

Compruebe lo aprendido

Cuando se queman 0,963 g de benceno, C_6H_6, en un calorímetro de bomba, la temperatura del calorímetro aumenta en 8,39 °C. La bomba tiene una capacidad calorífica de 784 J/°C y está sumergida en 925 mL de agua. ¿Qué cantidad de calor produjo la combustión de la muestra de benceno?

Respuesta:

q_{rx} = -39,0 kJ (la reacción produjo 39,0 kJ de calor)

Desde que se construyó el primero en 1899, se han construido 35 calorímetros para medir el calor producido por una persona viva.[2] Estos calorímetros de cuerpo entero de diversos diseños son lo suficientemente grandes como para albergar a un ser humano. Más recientemente, los calorímetros de habitación completa permiten realizar actividades relativamente normales, y estos calorímetros generan datos que reflejan más fielmente el mundo real. Estos calorímetros se utilizan para medir el metabolismo de los individuos en diferentes condiciones ambientales, diferentes regímenes dietéticos y con diferentes condiciones de salud, como la diabetes.

Por ejemplo, el equipo de Carla Prado, de la Universidad de Alberta, realizó una calorimetría de cuerpo entero para conocer el gasto energético de las mujeres que habían dado a luz recientemente. Estudios como este permiten elaborar mejores recomendaciones y regímenes de nutrición, ejercicio y bienestar general durante este periodo de importantes cambios fisiológicos. En los seres humanos, el metabolismo se mide normalmente en calorías por día. Una **caloría nutricional (Caloría)** es la unidad de energía utilizada para cuantificar la cantidad de energía derivada del metabolismo de los alimentos; una Caloría es igual a 1.000 calorías (1 kcal), la cantidad de energía necesaria para calentar 1 kg de agua en 1 °C.

La química en la vida cotidiana

Medición de calorías nutricionales

En su vida cotidiana, es posible que esté más familiarizado con la energía expresada en Calorías, o calorías nutricionales, que se utilizan para cuantificar la cantidad de energía de los alimentos. Una caloría (cal) = exactamente 4,184 julios, y una Caloría (note la mayúscula) = 1.000 cal o 1 kcal. (Esta es aproximadamente la cantidad de energía necesaria para calentar 1 kg de agua en 1 °C.)

Los macronutrientes de los alimentos son las proteínas, los carbohidratos y las grasas o aceites. Las proteínas aportan unas 4 Calorías por gramo, los carbohidratos también unas 4 Calorías por gramo y las grasas y aceites unas 9 Calorías/g. Las etiquetas nutricionales de los envases de los alimentos muestran el contenido calórico de una ración del alimento, así como el desglose en Calorías de cada uno de los tres macronutrientes (Figura 5.18).

2 Francis D. Reardon et al. "El calorímetro humano Snellen revisado, rediseñado y mejorado: Características de diseño y rendimiento". *Medical and Biological Engineering and Computing* 8 (2006)721-28, http://link.springer.com/article/10.1007/s11517-006-0086-5.



(a)

Ejemplo de etiqueta para macarrones con queso

Información nutricional

Tamaño de la porción: 1 taza (228g)
Porciones por envase: 2

Cantidad por porción	
Calorías 250 Calorías de la grasa 110	
	% Valor Diario*
Grasa total 12g	18%
Grasas saturadas 3g	15%
Grasas *trans* 3g	
Colesterol 30mg	10%
Sodium 470mg	20%
Carbohidratos totales 31g	10%
Fibra dietética 0g	0%
Azúcares 5g	
Proteína 5g	
Vitamina A	4%
Vitamina C	2%
Calcio	20%
Hierro	4%

*Los porcentajes de valores diarios se basan en una dieta de 2.000 calorías. Sus valores diarios pueden ser mayores o menores en función de sus necesidades calóricas.

	Calorías	2.000	2.500
Grasa total	Menor que	65g	80g
Grasas saturadas	Menor que	20g	25g
Colesterol	Menor que	300mg	300mg
Sodio	Menor que	2.400mg	2.400mg
Carbohidratos totales		300g	375g
Fibra dietética		25g	30g

1 Comience aquí
2 Revise las calorías
3 Limite estos nutrientes
4 Consuma una cantidad suficiente de estos nutrientes
5 Nota a pie de página
6 Guía rápida del % de valores diarios (VD)
- El 5 % o menos es bajo
- El 20 % o más es alto

(b)

Sus valores diarios pueden ser mayores o menores en función de sus necesidades calóricas.

FIGURA 5.18 (a) Los macarrones y el queso contienen energía en forma de macronutrientes en el alimento. (b) La información nutricional del alimento aparece en la etiqueta del envase. En los EE. UU., el contenido energético se indica en Calorías (por ración); en el resto del mundo se suelen utilizar kilojulios (créditos a: modificación del trabajo de "Rex Roof"/Flickr).

Para el ejemplo mostrado en (b), la energía total por porción de 228 g se calcula mediante:

$$(5\text{ g de proteína} \times 4\text{ Calorías/g}) + (31\text{ g de carbohidratos} \times 4\text{ Calorías/g}) + (12\text{ g de grasa} \times 9\text{ Calorías/g}) = 252\text{ Calorías}$$

Por lo tanto, puede utilizar las etiquetas de los alimentos para contar sus calorías. Pero, ¿de dónde vienen los valores? ¿Y qué precisión tienen? El contenido calórico de los alimentos puede determinarse mediante la calorimetría de bomba, es decir, quemando el alimento y midiendo la energía que contiene. Se pesa una muestra de alimento, se mezcla en una batidora, se liofiliza, se muele en polvo y se forma una pastilla. La pastilla se quema dentro de un calorímetro de bomba y el cambio de temperatura medido se convierte en energía por gramo de alimento.

En la actualidad, el contenido calórico de las etiquetas de los alimentos se obtiene mediante un método denominado sistema de Atwater, que utiliza el contenido calórico medio de los distintos componentes químicos de los alimentos, proteínas, carbohidratos y grasas. Las cantidades medias son las indicadas en la ecuación y se derivan de los distintos resultados que arroja la calorimetría de bomba de los alimentos enteros. La cantidad de carbohidratos se descuenta una cierta cantidad por el contenido de fibra, que es un carbohidrato no digerible. Para determinar el contenido energético de un alimento, se multiplican las cantidades de carbohidratos, proteínas y grasas por la media de Calorías por gramo de cada uno y se suman los productos para obtener la energía total.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Presione en este enlace (http://openstax.org/l/16USDA) para acceder a la base de datos nacional de nutrientes del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (United States Department of Agriculture, USDA), que contiene información nutricional sobre más de 8.000 alimentos.

5.3 Entalpía

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Enunciar la primera ley de termodinámica
- Definir la entalpía y explicar su clasificación como función de estado
- Escribir y balancear ecuaciones termoquímicas
- Calcular los cambios de entalpía de varias reacciones químicas
- Explicar la ley de Hess y utilizarla para calcular las entalpías de reacción

La termoquímica es una rama de la **termodinámica química**, la ciencia que se ocupa de las relaciones entre el calor, el trabajo y otras formas de energía en el contexto de los procesos químicos y físicos. Como en este capítulo nos centramos en la termoquímica, debemos tener en cuenta algunos conceptos de la termodinámica muy utilizados.

Las sustancias actúan como depósitos de energía, lo que significa que se les puede añadir o quitar energía. La energía se almacena en una sustancia cuando se eleva la energía cinética de sus átomos o moléculas. La mayor energía cinética puede darse en forma de mayores traslaciones (desplazamientos o movimientos en línea recta), vibraciones o rotaciones de los átomos o moléculas. Cuando se pierde energía térmica, las intensidades de estos movimientos disminuyen y la energía cinética cae. El total de todos los tipos posibles de energía presentes en una sustancia se llama **energía interna (*U*)**, a veces simbolizada como *E*.

Cuando un sistema sufre un cambio, su energía interna puede cambiar y la energía puede transferirse del sistema al entorno, o del entorno al sistema. La energía se transfiere a un sistema cuando este absorbe calor (q) del entorno o cuando el entorno realiza un trabajo (w) sobre el sistema. Por ejemplo, la energía se transfiere a un alambre metálico a temperatura ambiente si se sumerge en agua caliente (el alambre absorbe el calor del agua), o si se dobla rápidamente el alambre hacia adelante y hacia atrás (el alambre se calienta debido al trabajo realizado sobre él). Ambos procesos aumentan la energía interna del alambre, lo que se refleja en un aumento de su temperatura. A la inversa, la energía se transfiere fuera de un sistema cuando se pierde calor de este, o cuando el sistema realiza un trabajo en el entorno.

La relación entre la energía interna, el calor y el trabajo puede representarse mediante la ecuación:

$$\Delta U = q + w$$

como se muestra en la Figura 5.19. Esta es una versión de la **primera ley de termodinámica**, y muestra que la energía interna de un sistema cambia a través del flujo de calor que entra o sale del sistema (q positivo es el flujo de calor que entra; q negativo es el flujo de calor que sale) o el trabajo realizado en o por el sistema. El trabajo, w, es positivo si se realiza sobre el sistema y negativo si lo realiza el sistema.

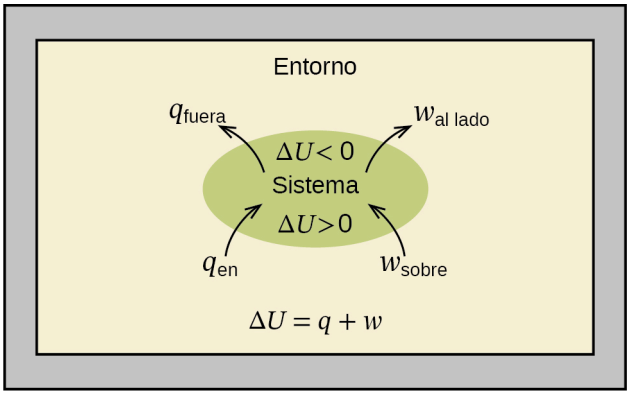


FIGURA 5.19 La energía interna, U, de un sistema puede modificarse mediante el flujo de calor y el trabajo. Si el calor fluye hacia el sistema, q_{dentro}, o se realiza trabajo sobre el sistema, w_{sobre}, su energía interna aumenta, $\Delta U > 0$. Si el calor fluye fuera del sistema, q_{fuera}, o el trabajo es realizado por el sistema, w_{por}, su energía interna disminuye, $\Delta U < 0$.

Un tipo de trabajo llamado **trabajo de expansión** (o trabajo de presión-volumen) se produce cuando un sistema empuja hacia atrás el entorno contra una presión de contención, o cuando el entorno comprime el sistema. Un ejemplo de esto ocurre durante el funcionamiento de un motor de combustión interna. La reacción de la gasolina y

el oxígeno es exotérmica. Una parte de esta energía se desprende en forma de calor, y otra trabaja empujando el pistón en el cilindro. Las sustancias que intervienen en la reacción son el sistema, y el motor y el resto del universo son el entorno. El sistema pierde energía tanto por el calentamiento como por el trabajo que realiza en el entorno y su energía interna disminuye. (El motor es capaz de mantener el automóvil en movimiento porque este proceso se repite muchas veces por segundo mientras el motor está en marcha.) En el capítulo dedicado a la termodinámica veremos cómo determinar la cantidad de trabajo que supone un cambio físico o químico.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Esta vista de un motor de combustión interna (http://openstax.org/l/16combustion) ilustra la conversión de la energía producida por la reacción de combustión exotérmica de un combustible como la gasolina en energía de movimiento.

Como se ha comentado, la relación entre energía interna, calor y trabajo puede representarse como $\Delta U = q + w$. La energía interna es un ejemplo de **función de estado** (o variable de estado), mientras que el calor y el trabajo no son funciones de estado. El valor de una función de estado depende solo del estado en el que se encuentra un sistema y no de cómo se llega a ese estado. Si una cantidad no es una función de estado, su valor *sí* depende de cómo se alcanza el estado. Un ejemplo de función de estado es la altitud o la elevación. Si está en la cima del monte Kilimanjaro, se encuentra a una altitud de 5895 m y no importa si llegó a pie o en paracaídas. Sin embargo, la distancia recorrida hasta la cima del Kilimanjaro no es una función de estado. Se puede subir a la cima por una ruta directa o por un camino más indirecto y tortuoso (Figura 5.20). Las distancias recorridas serían diferentes (la distancia no es una función de estado), pero la altitud alcanzada sería la misma (la altitud es una función de estado).

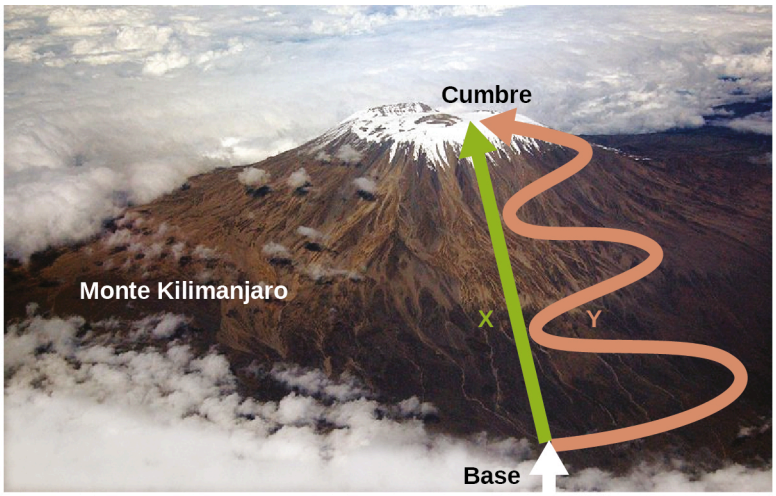


FIGURA 5.20 Los caminos X e Y representan dos rutas diferentes hacia la cumbre del monte Kilimanjaro. Ambas tienen el mismo cambio de altitud (la altitud o elevación en una montaña es una función de estado; no depende del camino), pero tienen distancias recorridas muy diferentes (la distancia recorrida no es una función de estado; depende del camino) (créditos: modificación de un trabajo de Paul Shaffner).

Los químicos suelen utilizar una propiedad conocida como **entalpía (*H*)** para describir la termodinámica de los procesos químicos y físicos. La entalpía se define como la suma de la energía interna de un sistema (U) y el producto matemático de su presión (P) y su volumen (V):

$$H = U + PV$$

La entalpía también es una función de estado. Los valores de entalpía de las sustancias específicas no pueden medirse directamente; solo pueden determinarse los *cambios* de entalpía de los procesos químicos o físicos. Para los procesos que tienen lugar a presión constante (una condición común para muchos cambios químicos y físicos), el **cambio de entalpía (ΔH)** es:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

El producto matemático $P\Delta V$ representa el trabajo (w), es decir, la expansión o el trabajo presión-volumen como se

ha señalado. Por sus definiciones, los signos aritméticos de ΔV y w serán siempre opuestos:

$$P\Delta V = -w$$

Sustituyendo esta ecuación y la definición de energía interna en la ecuación de cambio de entalpía se obtiene:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + P\Delta V \\ &= q_\text{p} + w - w \\ &= q_\text{p}\end{aligned}$$

donde q_p es el calor de reacción en condiciones de presión constante.

Y así, si un proceso químico o físico se lleva a cabo a presión constante con el único trabajo realizado causado por la expansión o la contracción, entonces el flujo de calor(q_p) y el cambio de entalpía (ΔH) para el proceso son iguales.

El calor que se desprende al hacer funcionar un mechero Bunsen es igual al cambio de entalpía de la reacción de combustión del metano que tiene lugar, ya que se produce a la presión esencialmente constante de la atmósfera. Por otro lado, el calor producido por una reacción medida en un calorímetro de bomba (Figura 5.17) no es igual a ΔH porque el recipiente metálico cerrado y de volumen constante impide que la presión permanezca constante (puede aumentar o disminuir si la reacción produce cantidades mayores o menores de especies gaseosas). Los químicos suelen realizar experimentos en condiciones atmosféricas normales, a presión externa constante con $q = \Delta H$, lo que hace que la entalpía sea la opción más conveniente para determinar los cambios de calor de las reacciones químicas.

Las siguientes convenciones se aplican cuando se utiliza ΔH:

- Un valor negativo de un cambio de entalpía, $\Delta H < 0$, indica una reacción exotérmica; un valor positivo, $\Delta H > 0$, indica una reacción endotérmica. Si se invierte el sentido de una ecuación química, se cambia el signo aritmético de su ΔH (un proceso que es endotérmico en un sentido es exotérmico en el sentido contrario).
- Los químicos utilizan una ecuación termoquímica para representar los cambios de materia y energía. En una ecuación termoquímica, el cambio de entalpía de una reacción se muestra como un valor de ΔH siguiendo la ecuación de la reacción. Este valor de ΔH indica la cantidad de calor asociada a la reacción en la que interviene el número de moles de reactivos y productos, *tal como se muestra en la ecuación química*. Por ejemplo, considere esta ecuación:

  $$\text{H}_2(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l) \qquad \Delta H = -286\ \text{kJ}$$

  Esta ecuación indica que cuando 1 mol de gas hidrógeno y $\frac{1}{2}$ mol de oxígeno gaseoso a cierta temperatura y presión se transforman en 1 mol de agua líquida a la misma temperatura y presión, se liberan 286 kJ de calor al entorno. Si los coeficientes de la ecuación química se multiplican por algún factor, el cambio de entalpía debe multiplicarse por ese mismo factor (ΔH es una propiedad extensiva):

  (duplicación de las cantidades)
  $$2\text{H}_2(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) \qquad \Delta H = 2 \times (-286\ \text{kJ}) = -572\ \text{kJ}$$
  (demediación de las cantidades)
  $$\tfrac{1}{2}\text{H}_2(g) + \tfrac{1}{4}\text{O}_2(g) \longrightarrow \tfrac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(l) \qquad \Delta H = \tfrac{1}{2} \times (-286\ \text{kJ}) = -143\ \text{kJ}$$

- El cambio de entalpía de una reacción depende de los estados físicos de los reactivos y los productos, por lo que estos deben mostrarse. Por ejemplo, cuando 1 mol de gas hidrógeno y $\frac{1}{2}$ mol de oxígeno gaseoso cambia a 1 mol de agua líquida a la misma temperatura y presión, se liberan 286 kJ de calor. Si se forma agua gaseosa, solo se liberan 242 kJ de calor.

  $$\text{H}_2(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(g) \qquad \Delta H = -242\ \text{kJ}$$

EJEMPLO 5.8

Escritura de ecuaciones termoquímicas

Cuando 0,0500 mol de HCl(*aq*) reacciona con 0,0500 mol de NaOH(*aq*) para formar 0,0500 mol de NaCl(*aq*), se producen 2,9 kJ de calor. Escriba una ecuación termoquímica balanceada para la reacción de un mol de HCl.

$$\mathrm{HCl}(aq) + \mathrm{NaOH}(aq) \longrightarrow \mathrm{NaCl}(aq) + \mathrm{H_2O}(l)$$

Solución

Para la reacción de 0,0500 mol de ácido (HCl), q = -2,9 kJ. Los reactivos se proporcionan en cantidades estequiométricas (el mismo cociente molar que en la ecuación balanceada), por lo que la cantidad de ácido puede utilizarse para calcular un cambio de entalpía molar. Como el ΔH es una propiedad extensiva, es proporcional a la cantidad de ácido neutralizado:

$$\Delta H = 1 \ \cancel{\text{mol de HCl}} \times \frac{-2{,}9 \text{ kJ}}{0{,}0500 \ \cancel{\text{mol de HCl}}} = -58 \text{ kJ}$$

La ecuación termoquímica es entonces

$$\mathrm{HCl}(aq) + \mathrm{NaOH}(aq) \longrightarrow \mathrm{NaCl}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \qquad \Delta H = -58 \text{ kJ}$$

Compruebe lo aprendido

Cuando 1,34 g de Zn(*s*) reacciona con 60,0 mL de 0,750 M de HCl(*aq*), se producen 3,14 kJ de calor. Determine el cambio de entalpía por mol de zinc que reacciona para la reacción:

$$\mathrm{Zn}(s) + 2\mathrm{HCl}(aq) \longrightarrow \mathrm{ZnCl_2}(aq) + \mathrm{H_2}(g)$$

Respuesta:

ΔH = −153 kJ

Asegúrese de tener en cuenta tanto la estequiometría como los reactivos limitantes cuando determine el ΔH de una reacción química.

EJEMPLO 5.9

Escritura de ecuaciones termoquímicas

Un oso de goma contiene 2,67 g de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Cuando reacciona con 7,19 g de clorato de potasio, $KClO_3$, se producen 43,7 kJ de calor. Escriba una ecuación termoquímica para la reacción de un mol de sacarosa:

$$\mathrm{C_{12}H_{22}O_{11}}(aq) + 8\mathrm{KClO_3}(aq) \longrightarrow 12\mathrm{CO_2}(g) + 11\mathrm{H_2O}(l) + 8\mathrm{KCl}(aq).$$

Solución

A diferencia del ejercicio de ejemplo anterior, en este no se trata de la reacción de cantidades estequiométricas de reactivos, por lo que hay que identificar el *reactivo limitante* (limita el rendimiento de la reacción y la cantidad de energía térmica producida o consumida).

Las cantidades proporcionadas de los dos reactivos son

$$(2{,}67 \text{ g})\,(1 \text{ mol}/342{,}3 \text{ g}) = 0{,}00780 \text{ mol } \mathrm{C_{12}\ H_{22}\ O_{11}}$$
$$(7{,}19 \text{ g})\,(1 \text{ mol}/122{,}5 \text{ g}) = 0{,}0587 \text{ mol } \mathrm{KClO_3}$$

El cociente molar proporcionado de perclorato a sacarosa es entonces

$$0{,}0587 \text{ mol } \mathrm{KClO_3}/0{,}00780 \text{ mol } \mathrm{C_{12}H_{22}O_{11}} = 7{,}52$$

La ecuación balanceada indica que se necesitan 8 mol de $KClO_3$ para reaccionar con 1 mol de $C_{12}H_{22}O_{11}$. Como la cantidad de $KClO_3$ suministrada es menor que la cantidad estequiométrica, es el reactivo limitante y puede utilizarse para calcular el cambio de entalpía:

$$\triangle \mathrm{H} = 43{,}7 \quad \mathrm{kJ/0{,}0587\ mol\ de\ KClO_3} = 744\ \mathrm{kJ/mol\ KClO_3}$$

Como la ecuación, tal como está escrita, representa la reacción de 8 mol de $KClO_3$, el cambio de entalpía es

$$(744\ \mathrm{kJ/mol\ KClO_3})\,(8\ \mathrm{mol\ KClO_3}) = 5.960\ \mathrm{kJ}$$

El cambio de entalpía para esta reacción es de -5960 kJ, y la ecuación termoquímica es:

$$\mathrm{C_{12}H_{22}O_{11} + 8KClO_3 \longrightarrow 12CO_2 + 11H_2O + 8KCl} \qquad \Delta H = -5960\ \mathrm{kJ}$$

Compruebe lo aprendido

Cuando 1,42 g de hierro reacciona con 1,80 g de cloro, se producen 3,22 g de $FeCl_2(s)$ y 8,60 kJ de calor. ¿Cuál es el cambio de entalpía para la reacción cuando se produce 1 mol de $FeCl_2(s)$?

Respuesta:

ΔH = −338 kJ

Los cambios de entalpía se suelen tabular para las reacciones en las que tanto los reactivos como los productos se encuentran en las mismas condiciones. Un **estado estándar** es un conjunto de condiciones comúnmente aceptado que se utiliza como punto de referencia para la determinación de las propiedades en otras condiciones diferentes. Para los químicos, el estado estándar de la IUPAC se refiere a materiales bajo una presión de 1 bar y a soluciones a 1 M, y no especifica una temperatura. Muchas tablas termoquímicas enumeran valores con un estado estándar de 1 atmósfera (atm). Dado que el ΔH de una reacción cambia muy poco con cambios tan pequeños en la presión (1 bar = 0,987 atm), los valores de ΔH (excepto los valores medidos con mayor precisión) son esencialmente los mismos en ambos conjuntos de condiciones estándar. Incluiremos un "°" en superíndice en el símbolo de cambio de entalpía para designar el estado estándar. Dado que la temperatura habitual (pero no técnicamente estándar) es 298,15 K, se asumirá esta temperatura a menos que se especifique otra. Así, el símbolo (ΔH°) se utiliza para indicar un cambio de entalpía para un proceso que ocurre en estas condiciones. (El símbolo ΔH se utiliza para indicar un cambio de entalpía para una reacción que ocurre en condiciones no estándar.)

Los cambios de entalpía para muchos tipos de procesos químicos y físicos están disponibles en la literatura de referencia, incluyendo los de las reacciones de combustión, transiciones de fase y reacciones de formación. Al discutir estas cantidades, es importante prestar atención a la naturaleza *extensiva* de la entalpía y los cambios de entalpía. Dado que el cambio de entalpía para una reacción dada es proporcional a las cantidades de sustancias involucradas, puede informarse sobre esa base (es decir, como el ΔH para cantidades específicas de reactivos). Sin embargo, a menudo nos resulta más útil dividir una propiedad extensiva (ΔH) por otra (cantidad de sustancia), e informar de un valor *intensivo* por cantidad de ΔH, a menudo "normalizado" a una base por mol. (Note que esto es similar a la determinación del calor específico de la propiedad intensiva a partir de la capacidad calorífica de la propiedad extensiva, como se vio anteriormente.)

Entalpía estándar de combustión

Entalpía estándar de combustión (ΔH_C°) es el cambio de entalpía cuando 1 mol de una sustancia arde (se combina vigorosamente con el oxígeno) en condiciones de estado estándar; a veces se denomina "calor de combustión". Por ejemplo, la entalpía de combustión del etanol, −1366,8 kJ/mol, es la cantidad de calor que se produce cuando un mol de etanol se somete a una combustión completa a 25 °C y una presión de 1 atmósfera, dando lugar a productos también a 25 °C y 1 atm.

$$\mathrm{C_2H_5OH}(l) + 3\mathrm{O_2}(g) \longrightarrow 2\mathrm{CO_2} + 3\mathrm{H_2O}(l) \qquad \Delta H^\circ = -1366{,}8\ \mathrm{kJ}$$

Se han medido las entalpías de combustión de muchas sustancias; algunas de ellas se enumeran en la Tabla 5.2. Se utilizan como combustibles muchas sustancias fácilmente disponibles con grandes entalpías de combustión, como el hidrógeno, el carbono (como el carbón o el carbón vegetal) y los **hidrocarburos** (compuestos que solo contienen hidrógeno y carbono), como el metano, el propano y los principales componentes de la gasolina.

Entalpías molares estándar de combustión

Sustancia	Reacción de combustión	La entalpía de combustión, ΔH_c° ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ a 25 °C)
carbono	$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$	-393,5
hidrógeno	$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$	-285,8
magnesio	$Mg(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow MgO(s)$	-601,6
azufre	$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$	-296,8
monóxido de carbono	$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$	-283,0
metano	$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$	-890,8
acetileno	$C_2H_2(g) + \frac{5}{2}O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + H_2O(l)$	-1301,1
etanol	$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$	-1366,8
metanol	$CH_3OH(l) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$	-726,1
isooctano	$C_8H_{18}(l) + \frac{25}{2}O_2(g) \longrightarrow 8CO_2(g) + 9H_2O(l)$	-5461

TABLA 5.2

EJEMPLO 5.10

Uso de la entalpía de combustión

Como sugiere la Figura 5.21, la combustión de la gasolina es un proceso altamente exotérmico. Determinemos la cantidad aproximada de calor producida al quemar 1,00 L de gasolina, suponiendo que la entalpía de combustión de la gasolina es la misma que la del isooctano, un componente común de la gasolina. La densidad del isooctano es de 0,692 g/mL.



FIGURA 5.21 La combustión de la gasolina es muy exotérmica (créditos: modificación del trabajo de “AlexEagle”/Flickr).

Solución

Partiendo de una cantidad conocida (1,00 L de isooctano), podemos realizar conversiones entre unidades hasta llegar a la cantidad de calor o energía deseada. La entalpía de combustión del isooctano proporciona una de las conversiones necesarias. Tabla 5.2 da este valor como −5460 kJ por 1 mol de isooctano (C_8H_{18}).

Utilizando estos datos,

$$1{,}00\ \cancel{\text{L}\ \text{C}_8\text{H}_{18}} \times \frac{1.000\ \cancel{\text{mL}\ \text{C}_8\text{H}_{18}}}{1\ \cancel{\text{L}\ \text{C}_8\text{H}_{18}}} \times \frac{0{,}692\ \cancel{\text{g}\ \text{C}_8\text{H}_{18}}}{1\ \cancel{\text{mL}\ \text{C}_8\text{H}_{18}}} \times \frac{1\ \cancel{\text{mol}\ \text{C}_8\text{H}_{18}}}{114\ \cancel{\text{g}\ \text{C}_8\text{H}_{18}}} \times \frac{-5.460\ \text{kJ}}{1\ \cancel{\text{mol}\ \text{C}_8\text{H}_{18}}} = -3{,}31 \times 10^4\text{kJ}$$

La combustión de 1,00 L de isooctano produce 33 100 kJ de calor (esta cantidad de energía es suficiente para derretir 99,2 kg, o unas 218 libras, de hielo).

Nota: Si se hace este cálculo paso a paso, encontrará que:

$$1{,}00\ \text{L}\ \text{C}_8\text{H}_{18} \longrightarrow 1{,}00 \times 10^3\ \text{mL}\ \text{C}_8\text{H}_{18}$$
$$1{,}00 \times 10^3\ \text{mL}\ \text{C}_8\text{H}_{18} \longrightarrow 692\ \text{g}\ \text{C}_8\text{H}_{18}$$
$$692\ \text{g}\ \text{C}_8\text{H}_{18} \longrightarrow 6{,}07\ \text{mol}\ \text{C}_8\text{H}_{18}$$
$$6{,}07\ \text{mol}\ \text{C}_8\text{H}_{18} \longrightarrow -3{,}31 \times 10^4\text{kJ}$$

Compruebe lo aprendido

¿Cuánto calor produce la combustión de 125 g de acetileno?

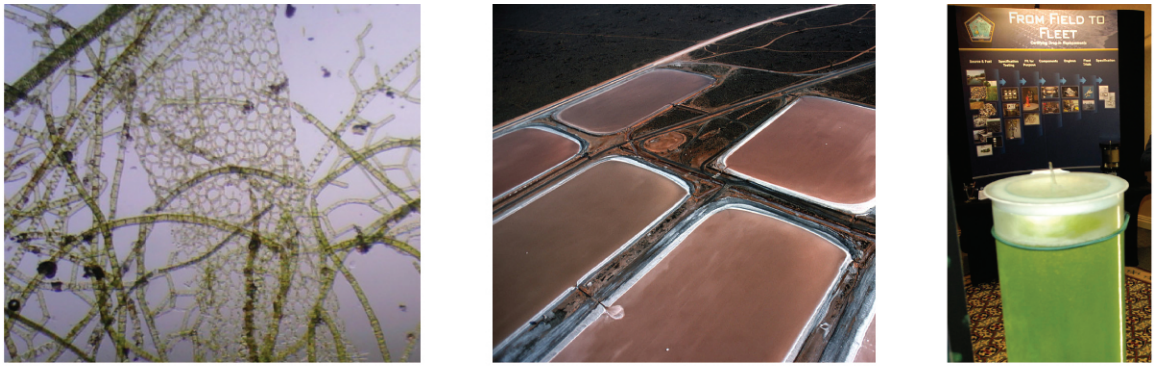
Respuesta:

$6{,}25 \times 10^3$ kJ

La química en la vida cotidiana

Tecnologías energéticas emergentes basadas en las algas (biocombustibles)

A medida que las reservas de combustibles fósiles disminuyen y su extracción es más costosa, se buscan fuentes de combustible de sustitución para el futuro. Entre los biocombustibles más prometedores están los derivados de las algas (Figura 5.22). Las especies de algas utilizadas no son tóxicas, son biodegradables y se encuentran entre los organismos de más rápido crecimiento del mundo. Alrededor del 50% del peso de las algas es aceite, que puede convertirse fácilmente en combustible, como el biodiésel. Las algas pueden producir 26.000 galones de biocombustible por hectárea, mucha más energía por hectárea que otros cultivos. Algunas cepas de algas pueden prosperar en aguas salobres que no son utilizables para otros cultivos. Las algas pueden producir biodiésel, biogasolina, etanol, butanol, metano e incluso combustible para aviones.



(a) (b) (c)

FIGURA 5.22 (a) Los diminutos organismos algales pueden (b) cultivarse en grandes cantidades y, con el tiempo, (c) convertirse en un combustible útil como el biodiésel (créditos: a: modificación del trabajo de Micah Sittig; b: modificación del trabajo de Robert Kerton; c: modificación del trabajo de John F. Williams).

Según el Departamento de Energía de los Estados Unidos, solo 39.000 kilómetros cuadrados (aproximadamente el 0,4 % de la masa terrestre de los Estados Unidos o menos de $\frac{1}{7}$ de la superficie utilizada para el cultivo de maíz) puede producir suficiente combustible de algas para sustituir todo el combustible derivado del petróleo que se utiliza en los Estados Unidos. El costo de los combustibles de algas es cada vez más competitivo. Por ejemplo, la Fuerza Aérea de los Estados Unidos están produciendo combustible para aviones a partir de algas a un coste total inferior a 5 dólares por galón.[3] El proceso utilizado para producir combustible de algas es el siguiente: cultivar las algas (que utilizan la luz solar como fuente de energía y el CO_2 como materia prima); cosechar las algas; extraer los compuestos del combustible (o los compuestos precursores); procesar según sea necesario (por ejemplo, realizar una reacción de transesterificación para hacer biodiésel); purificar; y distribuir (Figura 5.23).

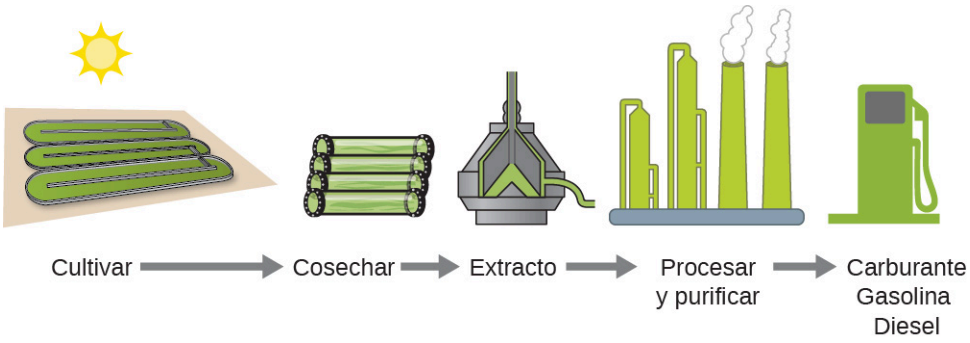


FIGURA 5.23 Las algas convierten la luz solar y el dióxido de carbono en aceite que se cosecha, se extrae, se purifica y se transforma en una variedad de combustibles renovables.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Presione aquí (http://openstax.org/l/16biofuel) para averiguar más sobre el proceso de creación de biocombustible de algas.

Entalpía estándar de formación

Una **entalpía estándar de formación** ΔH_f° es un cambio de entalpía para una reacción en la que se forma exactamente 1 mol de una sustancia pura a partir de elementos libres en sus estados más estables en condiciones de estado estándar. Estos valores son especialmente útiles para calcular o predecir los cambios de entalpía de las reacciones químicas que son poco prácticas o peligrosas de llevar a cabo, o para los procesos para los que es difícil hacer mediciones. Si tenemos los valores de las entalpías de formación estándar adecuadas, podemos determinar el cambio de entalpía para cualquier reacción, lo que practicaremos en la siguiente sección sobre la ley de Hess.

La entalpía estándar de formación del $CO_2(g)$ es de -393,5 kJ/mol. Este es el cambio de entalpía para la reacción exotérmica:

$$\mathrm{C}(s) + \mathrm{O_2}(g) \longrightarrow \mathrm{CO_2}(g) \qquad \Delta H_f^\circ = \Delta H^\circ = -393{,}5\ \mathrm{kJ}$$

comenzando con los reactivos a una presión de 1 atm y 25 °C (con el carbono presente como grafito, la forma más estable del carbono en estas condiciones) y terminando con un mol de CO_2, también a 1 atm y 25 °C. Para el dióxido de nitrógeno, $NO_2(g)$, ΔH_f° es de 33,2 kJ/mol. Este es el cambio de entalpía para la reacción:

$$\frac{1}{2}\mathrm{N_2}(g) + \mathrm{O_2}(g) \longrightarrow \mathrm{NO_2}(g) \qquad \Delta H_f^\circ = \Delta H^\circ = +33{,}2\ \mathrm{kJ}$$

Una ecuación de reacción con $\frac{1}{2}$ mol de N_2 y 1 mol de O_2 es correcto en este caso porque la entalpía estándar de formación siempre se refiere a 1 mol de producto, $NO_2(g)$.

En el Apéndice G encontrará una tabla de entalpías de formación estándar de muchas sustancias comunes. Estos valores indican que las reacciones de formación van desde altamente exotérmicas (como −2984 kJ/mol para la

3 Para conocer más información sobre el combustible de algas, consulte http://www.theguardian.com/environment/2010/feb/13/algae-solve-pentagon-fuel-problem.

formación de P_4O_{10}) hasta fuertemente endotérmicas (como +226,7 kJ/mol para la formación de acetileno, C_2H_2). Por definición, la entalpía estándar de formación de un elemento en su forma más estable es igual a cero en condiciones estándar, que es 1 atm para los gases y 1 M para las soluciones.

EJEMPLO 5.11

Evaluación de la entalpía de formación

El ozono, $O_3(g)$, se forma a partir del oxígeno, $O_2(g)$, mediante un proceso endotérmico. La radiación ultravioleta es la fuente de energía que impulsa esta reacción en la alta atmósfera. Suponiendo que tanto los reactivos como los productos de la reacción están en sus estados estándar, determine la entalpía estándar de formación, ΔH_f° de ozono a partir de la siguiente información:

$$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g) \qquad \Delta H^\circ = +286 \text{ kJ}$$

Solución

ΔH_f° es el cambio de entalpía para la formación de un mol de una sustancia en su estado estándar a partir de los elementos en sus estados estándar. Así, ΔH_f° para $O_3(g)$ es el cambio de entalpía para la reacción:

$$\frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow O_3(g)$$

Para la formación de 2 mol de $O_3(g)$, $\Delta H^\circ = +286$ kJ. Este cociente, $\left(\frac{286 \text{ kJ}}{2 \text{ mol } O_3}\right)$, puede utilizarse como factor de conversión para encontrar el calor producido cuando se forma 1 mol de $O_3(g)$, que es la entalpía de formación del $O_3(g)$:

$$\Delta H^\circ \text{ para 1 mole de } O_3(g) = 1 \cancel{\text{ mol } O_3} \times \frac{286 \text{ kJ}}{2 \cancel{\text{ mol } O_3}} = 143 \text{ kJ}$$

Por lo tanto, $\Delta H_f^\circ\,[O_3(g)] = +143$ kJ/mol.

Compruebe lo aprendido

El hidrógeno gaseoso, H_2, reacciona explosivamente con el cloro gaseoso, Cl_2, para formar cloruro de hidrógeno, HCl(*g*). ¿Cuál es el cambio de entalpía para la reacción de 1 mol de $H_2(g)$ con 1 mol de $Cl_2(g)$ si tanto los reactivos como los productos están en condiciones de estado estándar? La entalpía estándar de formación del HCl(*g*) es de -92,3 kJ/mol.

Respuesta:

Para la reacción $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g) \qquad \Delta H^\circ = -184{,}6$ kJ

EJEMPLO 5.12

Escritura de ecuaciones de reacción para ΔH_f°

Escriba las ecuaciones de reacción del calor de formación para:

(a) $C_2H_5OH(l)$

(b) $Ca_3(PO_4)_2(s)$

Solución

Recordando que las ecuaciones de reacción ΔH_f° son para formar 1 mol del compuesto a partir de sus elementos constitutivos en condiciones estándar, tenemos:

(a) $2C(s, \text{ grafito}) + 3H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow C_2H_5OH(l)$

(b) $3Ca(s) + \frac{1}{2}P_4(s) + 4O_2(g) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(s)$

Nota: El estado estándar del carbono es el grafito, y el fósforo existe como P_4.

Compruebe lo aprendido

Escriba las ecuaciones de reacción del calor de formación para:

(a) $C_2H_5OC_2H_5(l)$

(b) $Na_2CO_3(s)$

Respuesta:

(a) $4C(s,\ \text{grafito}) + 5H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow C_2H_5OC_2H_5(l)$; (b) $2Na(s) + C(s,\ \text{grafito}) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow Na_2CO_3(s)$

Ley de Hess

Hay dos maneras de determinar la cantidad de calor implicada en un cambio químico: medirla experimentalmente o calcularla a partir de otros cambios de entalpía determinados experimentalmente. Algunas reacciones son difíciles, si no imposibles, de investigar y realizar mediciones precisas de forma experimental. E incluso cuando una reacción no es difícil de realizar o medir, es conveniente poder determinar el calor implicado en una reacción sin tener que realizar un experimento.

Este tipo de cálculo suele implicar el uso de la **ley de Hess**, que establece: *Si un proceso puede escribirse como la suma de varios procesos escalonados, el cambio de entalpía del proceso total es igual a la suma de los cambios de entalpía de los distintos pasos*. La ley de Hess es válida porque la entalpía es una función de estado: Los cambios de entalpía solo dependen de dónde empieza y termina un proceso químico, pero no del camino que sigue desde el principio hasta el final. Por ejemplo, podemos pensar que la reacción del carbono con el oxígeno para formar dióxido de carbono se produce directamente o mediante un proceso de dos pasos. El proceso directo está escrito:

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -394\ \text{kJ}$$

En el proceso de dos pasos, primero se forma monóxido de carbono:

$$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta H^\circ = -111\ \text{kJ}$$

A continuación, el monóxido de carbono reacciona para formar dióxido de carbono:

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -283\ \text{kJ}$$

La ecuación que describe la reacción global es la suma de estos dos cambios químicos:

$$\begin{aligned}
&\text{Paso 1: } C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g)\\
&\text{Paso 2: } CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)\\
&\text{Suma: } C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) + CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) + CO_2(g)
\end{aligned}$$

Como el CO producido en el paso 1 se consume en el paso 2, el cambio neto es:

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

Según la ley de Hess, el cambio de entalpía de la reacción será igual a la suma de los cambios de entalpía de los pasos.

$$\begin{aligned}
&C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \quad \Delta H^\circ = -111\ \text{kJ}\\
&\frac{CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)}{C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)} \qquad \frac{\Delta H^\circ = -283\ \text{kJ}}{\Delta H^\circ = -394\ \text{kJ}}
\end{aligned}$$

El resultado se muestra en la Figura 5.24. Vemos que el ΔH de la reacción global es el mismo tanto si se produce en un paso como en dos. Esta conclusión (ΔH global de la reacción = suma de los valores de ΔH de los "pasos" de la

reacción global) es cierta en general para los procesos químicos y físicos.

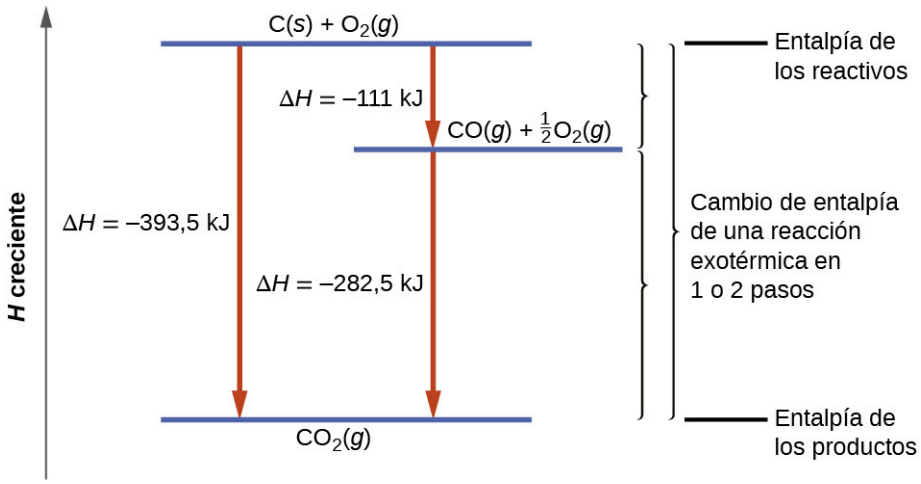


FIGURA 5.24 La formación de $CO_2(g)$ a partir de sus elementos puede pensarse que ocurre en dos pasos, que se suman a la reacción global, como se describe en la ley de Hess. Las líneas azules horizontales representan entalpías. En un proceso exotérmico, los productos tienen una entalpía más baja que los reactivos.

Antes de seguir practicando el uso de la ley de Hess, recordemos dos características importantes del ΔH.

1. ΔH es directamente proporcional a las cantidades de reactivos o productos. Por ejemplo, el cambio de entalpía para la reacción que forma 1 mol de $NO_2(g)$ es de +33,2 kJ:

$$\frac{1}{2}N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow NO_2(g) \qquad \Delta H = +33{,}2\ \text{kJ}$$

   Cuando se forman 2 moles de NO_2 (el doble), el ΔH será el doble:

$$N_2(g) + 2O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g) \qquad \Delta H = +66{,}4\ \text{kJ}$$

   En general, si multiplicamos o dividimos una ecuación por un número, el cambio de entalpía también debe multiplicarse o dividirse por el mismo número.

2. El ΔH de una reacción en un sentido es igual en magnitud y de signo contrario al ΔH de la reacción en el sentido contrario. Por ejemplo, dado que:

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g) \qquad \Delta H = -184{,}6\ \text{kJ}$$

   Entonces, para la reacción "inversa", el cambio de entalpía también se "invierte":

$$2HCl(g) \longrightarrow H_2(g) + Cl_2(g) \qquad \Delta H = +184{,}6\ \text{kJ}$$

EJEMPLO 5.13

Cálculo escalonado de ΔH_f° utilizando la ley de Hess

Determine la entalpía de formación, ΔH_f°, de $FeCl_3(s)$ a partir de los cambios de entalpía del siguiente proceso de dos pasos que ocurre en condiciones de estado estándar:

$$Fe(s) + Cl_2(g) \longrightarrow FeCl_2(s) \qquad \Delta H^\circ = -341{,}8\ \text{kJ}$$

$$FeCl_2(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \longrightarrow FeCl_3(s) \qquad \Delta H^\circ = -57{,}7\ \text{kJ}$$

Solución

Intentamos encontrar la entalpía estándar de formación del $FeCl_3(s)$, que es igual a ΔH° para la reacción:

$$Fe(s) + \frac{3}{2}Cl_2(g) \longrightarrow FeCl_3(s) \qquad \Delta H_f^\circ = \text{con dígito d?}$$

Observando las reacciones, vemos que la reacción para la que queremos encontrar $\Delta H°$ es la suma de las dos reacciones con valores de ΔH conocidos, por lo que debemos sumar sus ΔH:

$$\begin{array}{ll} \mathrm{Fe}(s) + \mathrm{Cl_2}(g) \longrightarrow \mathrm{FeCl_2}(s) & \Delta H° = -341{,}8\ \mathrm{kJ} \\ \mathrm{FeCl_2}(s) + \frac{1}{2}\mathrm{Cl_2}(g) \longrightarrow \mathrm{FeCl_3}(s) & \Delta H° = -57{,}7\ \mathrm{kJ} \\ \hline \mathrm{Fe}(s) + \frac{3}{2}\mathrm{Cl_2}(g) \longrightarrow \mathrm{FeCl_3}(s) & \Delta H° = -399{,}5\ \mathrm{kJ} \end{array}$$

La entalpía de formación, ΔH_f°, de $FeCl_3(s)$ es −399,5 kJ/mol.

Compruebe lo aprendido

Calcule ΔH para el proceso:

$$\mathrm{N_2}(g) + 2\mathrm{O_2}(g) \longrightarrow 2\mathrm{NO_2}(g)$$

a partir de la siguiente información:

$$\mathrm{N_2}(g) + \mathrm{O_2}(g) \longrightarrow 2\mathrm{NO}(g) \qquad \Delta H = 180{,}5\ \mathrm{kJ}$$

$$\mathrm{NO}(g) + \frac{1}{2}\mathrm{O_2}(g) \longrightarrow \mathrm{NO_2}(g) \qquad \Delta H = -57{,}06\ \mathrm{kJ}$$

Respuesta:

66,4 kJ

Se presenta un ejemplo un poco menos sencillo que ilustra el proceso de reflexión que implica la resolución de muchos problemas de la ley de Hess. Muestra cómo podemos encontrar muchas entalpías de formación estándar (y otros valores de ΔH) si son difíciles de determinar experimentalmente.

EJEMPLO 5.14

Un problema más desafiante utilizando la ley de Hess

El monofluoruro de cloro puede reaccionar con el flúor para formar trifluoruro de cloro:

(i) $\mathrm{ClF}(g) + \mathrm{F_2}(g) \longrightarrow \mathrm{ClF_3}(g) \qquad \Delta H° = \text{con dígito d?}$

Utilice las reacciones de aquí para determinar el $\Delta H°$ de la reacción *(i)*:

(ii) $2\mathrm{OF_2}(g) \longrightarrow \mathrm{O_2}(g) + 2\mathrm{F_2}(g) \qquad \Delta H°_{(ii)} = -49{,}4\ \mathrm{kJ}$

(iii) $2\mathrm{ClF}(g) + \mathrm{O_2}(g) \longrightarrow \mathrm{Cl_2O}(g) + \mathrm{OF_2}(g) \qquad \Delta H°_{(iii)} = +214{,}0\ \mathrm{kJ}$

(iv) $\mathrm{ClF_3}(g) + \mathrm{O_2}(g) \longrightarrow \frac{1}{2}\mathrm{Cl_2O}(g) + \frac{3}{2}\mathrm{OF_2}(g) \qquad \Delta H°_{(iv)} = +236{,}2\ \mathrm{kJ}$

Solución

Nuestro objetivo es manipular y combinar las reacciones *(ii)*, *(iii)* y *(iv)* de forma que se sumen a la reacción *(i)*. Yendo de izquierda a derecha en *(i)*, vemos primero que se necesita ClF(*g*) como reactivo. Esto se puede obtener multiplicando la reacción *(iii)* por $\frac{1}{2}$, lo que significa que el cambio de $\Delta H°$ también se multiplica por $\frac{1}{2}$:

$$\mathrm{ClF}(g) + \frac{1}{2}\mathrm{O_2}(g) \longrightarrow \frac{1}{2}\mathrm{Cl_2O}(g) + \frac{1}{2}\mathrm{OF_2}(g) \qquad \Delta H° = \frac{1}{2}(214{,}0) = +107{,}0\ \mathrm{kJ}$$

A continuación, vemos que el F_2 también es necesario como reactivo. Para obtenerlo, invierta y reduzca a la mitad la reacción *(ii)*, lo que significa que el $\Delta H°$ cambia de signo y se reduce a la mitad:

$$\frac{1}{2}\mathrm{O_2}(g) + \mathrm{F_2}(g) \longrightarrow \mathrm{OF_2}(g) \qquad \Delta H° = +24{,}7\ \mathrm{kJ}$$

Para obtener ClF_3 como producto, invierta *(iv)*, cambiando el signo de $\Delta H°$:

$$\frac{1}{2}\mathrm{Cl_2O}(g) + \frac{3}{2}\mathrm{OF_2}(g) \longrightarrow \mathrm{ClF_3}(g) + \mathrm{O_2}(g) \qquad \Delta H^\circ = \text{-}236{,}2\ \mathrm{kJ}$$

Ahora, compruebe que estas reacciones suman la reacción que queremos:

$$\mathrm{ClF}(g) + \tfrac{1}{2}\mathrm{O_2}(g) \longrightarrow \tfrac{1}{2}\mathrm{Cl_2O}(g) + \tfrac{1}{2}\mathrm{OF_2}(g) \qquad \Delta H^\circ = +107{,}0\ \mathrm{kJ}$$

$$\tfrac{1}{2}\mathrm{O_2}(g) + \mathrm{F_2}(g) \longrightarrow \mathrm{OF_2}(g) \qquad \Delta H^\circ = +24{,}7\ \mathrm{kJ}$$

$$\frac{\tfrac{1}{2}\mathrm{Cl_2O}(g) + \tfrac{3}{2}\mathrm{OF_2}(g) \longrightarrow \mathrm{ClF_3}(g) + \mathrm{O_2}(g)}{\mathrm{ClF}(g) + \mathrm{F_2} \longrightarrow \mathrm{ClF_3}(g)} \qquad \frac{\Delta H^\circ = -236{,}2\ \mathrm{kJ}}{\Delta H^\circ = -104{,}5\ \mathrm{kJ}}$$

Los reactivos $\frac{1}{2}\mathrm{O_2}$ y $\frac{1}{2}\mathrm{O_2}$ anulan el producto $\mathrm{O_2}$; el producto $\frac{1}{2}\mathrm{Cl_2O}$ cancela el reactivo $\frac{1}{2}\mathrm{Cl_2O}$; y el reactivo $\frac{3}{2}\mathrm{OF_2}$ se cancela por los productos $\frac{1}{2}\mathrm{OF_2}$ y $\mathrm{OF_2}$. Esto deja solo los reactivos $\mathrm{ClF}(g)$ y $\mathrm{F_2}(g)$ y el producto $\mathrm{ClF_3}(g)$, que son los que queremos. Dado que la suma de estas tres reacciones modificadas produce la reacción de interés, la suma de los tres valores de $\Delta H°$ modificados dará el $\Delta H°$ deseado:

$$\Delta H^\circ = (+107{,}0\ \mathrm{kJ}) + (24{,}7\ \mathrm{kJ}) + (-236{,}2\ \mathrm{kJ}) = -104{,}5\ \mathrm{kJ}$$

Compruebe lo aprendido

El cloruro de aluminio puede formarse a partir de sus elementos:

(i) $2\mathrm{Al}(s) + 3\mathrm{Cl_2}(g) \longrightarrow 2\mathrm{AlCl_3}(s) \qquad \Delta H^\circ = \text{con dígito d?}$

Utilice las reacciones de aquí para determinar el $\Delta H°$ de la reacción *(i)*:

(ii) $\mathrm{HCl}(g) \longrightarrow \mathrm{HCl}(aq) \qquad \Delta H^\circ_{(ii)} = -74{,}8\ \mathrm{kJ}$

(iii) $\mathrm{H_2}(g) + \mathrm{Cl_2}(g) \longrightarrow 2\mathrm{HCl}(g) \qquad \Delta H^\circ_{(iii)} = -185\ \mathrm{kJ}$

(iv) $\mathrm{AlCl_3}(aq) \longrightarrow \mathrm{AlCl_3}(s) \qquad \Delta H^\circ_{(iv)} = +323\ \mathrm{kJ/mol}$

(v) $2\mathrm{Al}(s) + 6\mathrm{HCl}(aq) \longrightarrow 2\mathrm{AlCl_3}(aq) + 3\mathrm{H_2}(g) \qquad \Delta H^\circ_{(v)} = -1049\ \mathrm{kJ}$

Respuesta:
−1407 kJ

También podemos utilizar la ley de Hess para determinar el cambio de entalpía de cualquier reacción si se dispone de las correspondientes entalpías de formación de los reactivos y productos. Las reacciones escalonadas que consideramos son: (i) descomposiciones de los reactivos en los elementos que los componen (para las que los cambios de entalpía son proporcionales al negativo de las entalpías de formación de los reactivos), seguidas de (ii) recombinaciones de los elementos para dar los productos (con los cambios de entalpía proporcionales a las entalpías de formación de los productos). El cambio de entalpía estándar de la reacción global es, por tanto, igual a: (ii) la suma de las entalpías estándar de formación de todos los productos más (i) la suma de los negativos de las entalpías estándar de formación de los reactivos. Esto se suele reordenar ligeramente para escribirlo como sigue, con ∑ representando "la suma de" y *n* representando los coeficientes estequiométricos:

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = \sum n \times \Delta H^\circ_{\mathrm{f}}(\text{productos}) - \sum n \times \Delta H^\circ_{\mathrm{f}}(\text{reactivos})$$

El siguiente ejemplo muestra en detalle por qué esta ecuación es válida y cómo utilizarla para calcular el cambio de entalpía para una reacción de interés.

EJEMPLO 5.15

Uso de la ley de Hess

Cuál es el cambio de entalpía estándar para la reacción:

$$3\mathrm{NO_2}(g) + \mathrm{H_2O}(l) \longrightarrow 2\mathrm{HNO_3}(aq) + \mathrm{NO}(g) \qquad \Delta H^\circ = \text{con dígito d?}$$

Solución: Uso de la ecuación

Utilice la forma especial de la ley de Hess dada anteriormente y los valores del Apéndice G:

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = \sum n \times \Delta H^\circ_f(\text{productos}) - \sum n \times \Delta H^\circ_f(\text{reactivos})$$

$$= \left[2 \cancel{\text{mol HNO}_3(aq)} \times \frac{-207{,}4 \text{ kJ}}{\cancel{\text{mol HNO}_3(aq)}} + 1 \cancel{\text{mol de NO}(g)} \times \frac{+90{,}2 \text{ kJ}}{\cancel{\text{mol de NO}(g)}}\right]$$

$$- \left[3 \cancel{\text{mol NO}_2(g)} \times \frac{+33{,}2 \text{ kJ}}{\cancel{\text{mol NO}_2(g)}} + 1 \cancel{\text{mol H}_2\text{O}(l)} \times \frac{-285{,}8 \text{ kJ}}{\cancel{\text{mol H}_2\text{O}(l)}}\right]$$

$$= [2 \times (-206{,}64) + 90{,}25] - [3 \times 33{,}2 + -(-285{,}83)]$$

$$= -323{,}03 + 186{,}23$$

$$= -136{,}80 \text{ kJ}$$

Solución: Sustente por qué la ecuación general es válida

Alternativamente, podemos escribir esta reacción como la suma de las descomposiciones de $3NO_2(g)$ y $1H_2O(l)$ en sus elementos constitutivos y la formación de $2HNO_3(aq)$ y $1NO(g)$ a partir de sus elementos constitutivos. Al escribir estas reacciones, y anotar sus relaciones con el ΔH°_f para estos compuestos (del Apéndice G), tenemos:

$$3NO_2(g) \longrightarrow 3/2N_2(g) + 3O_2(g) \qquad \Delta H^\circ_1 = -99{,}6 \text{ kJ}$$

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad \Delta H^\circ_2 = +285{,}8 \text{ kJ } [-1 \times \Delta H^\circ_f(H_2O)]$$

$$H_2(g) + N_2(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2HNO_3(aq) \qquad \Delta H^\circ_3 = -414{,}8 \text{ kJ } [2 \times \Delta H^\circ_f(HNO_3)]$$

$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow NO(g) \qquad \Delta H^\circ_4 = +90{,}2 \text{ kJ } [1 \times (NO)]$$

Sumando estas ecuaciones de reacción se obtiene la reacción que nos interesa:

$$3NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2HNO_3(aq) + NO(g)$$

La suma de sus cambios de entalpía da el valor que queremos determinar:

$$\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4 = (-99{,}6 \text{ kJ}) + (+285{,}8 \text{ kJ}) + (-414{,}8 \text{ kJ}) + (+90{,}2 \text{ kJ})$$

$$= -138{,}4 \text{ kJ}$$

Así que el cambio de entalpía estándar para esta reacción es $\Delta H^\circ = -138{,}4$ kJ.

Observe que este resultado se ha obtenido (1) multiplicando el ΔH°_f de cada producto por su coeficiente estequiométrico y sumando esos valores, (2) multiplicando el ΔH°_f de cada reactivo por su coeficiente estequiométrico y sumando esos valores, y luego (3) restando el resultado encontrado en (2) del resultado encontrado en (1). Este es también el procedimiento al utilizar la ecuación general, como se muestra.

Compruebe lo aprendido

Calcule el calor de combustión de 1 mol de etanol, $C_2H_5OH(l)$, cuando se forman $H_2O(l)$ y $CO_2(g)$. Utilice las siguientes entalpías de formación: $C_2H_5OH(l)$, −278 kJ/mol; $H_2O(l)$, −286 kJ/mol; y $CO_2(g)$, −394 kJ/mol.

Respuesta:

−1368 kJ/mol

Términos clave

calor (*q*) transferencia de energía térmica entre dos cuerpos

caloría (cal) unidad de calor u otra energía; la cantidad de energía necesaria para elevar 1 gramo de agua en 1 grado Celsius; 1 cal se define como 4,184 J

caloría nutricional (Caloría) unidad utilizada para cuantificar la energía proporcionada por la digestión de los alimentos, definida como 1.000 cal o 1 kcal

calorimetría proceso de medición de la cantidad de calor que interviene en un proceso químico o físico

calorímetro dispositivo utilizado para medir la cantidad de calor absorbido o liberado en un proceso químico o físico

calorímetro de bomba dispositivo diseñado para medir el cambio de energía de los procesos que ocurren en condiciones de volumen constante; se utiliza comúnmente para las reacciones que implican reactivos o productos sólidos y gaseosos

cambio de entalpía (Δ*H*) calor liberado o absorbido por un sistema bajo presión constante durante un proceso químico o físico

capacidad calorífica (*C*) propiedad extensiva de un cuerpo de materia que representa la cantidad de calor necesaria para aumentar su temperatura en 1 grado Celsius (o 1 kelvin)

capacidad calorífica específica (*c*) propiedad intensiva de una sustancia que representa la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 gramo de la sustancia en 1 grado Celsius (o 1 kelvin)

energía capacidad de suministrar calor o realizar trabajo

energía cinética energía de un cuerpo en movimiento, en julios, igual a $\frac{1}{2}mv^2$ (donde m = masa y v = velocidad)

energía interna (*U*) total de todos los tipos posibles de energía presentes en una sustancia o sustancias

energía potencial energía de una partícula o sistema de partículas derivada de la posición relativa, la composición o la condición

energía térmica energía cinética asociada al movimiento aleatorio de átomos y moléculas

entalpía (*H*) suma de la energía interna de un sistema y el producto matemático de su presión y volumen

entalpía estándar de combustión (ΔH_c°) calor liberado cuando un mol de un compuesto sufre una combustión completa en condiciones estándar

entalpía estándar de formación (ΔH_f°) cambio de entalpía de una reacción química en la que se forma 1 mol de una sustancia pura a partir de sus elementos en sus estados más estables en condiciones de estado estándar

entorno toda la materia que no sea el sistema estudiado

estado estándar conjunto de condiciones físicas aceptadas como condiciones de referencia comunes para informar de las propiedades termodinámicas; 1 bar de presión, y soluciones a concentraciones 1 molares, normalmente a una temperatura de 298,15 K

función de estado propiedad que solo depende del estado de un sistema, y no del camino recorrido para llegar a ese estado

hidrocarburo compuesto formado únicamente por hidrógeno y carbono; el principal componente de los combustibles fósiles

julio (J) unidad de energía del SI; 1 julio es la energía cinética de un objeto con una masa de 2 kilogramos que se mueve con una velocidad de 1 metro por segundo, 1 J = 1 kg m^2/s y 4,184 J = 1 cal

ley de Hess si un proceso puede representarse como la suma de varios pasos, el cambio de entalpía del proceso es igual a la suma de los cambios de entalpía de los pasos

primera ley de termodinámica la energía interna de un sistema cambia debido al flujo de calor que entra o sale del sistema o al trabajo realizado en o por el sistema

proceso endotérmico reacción química o cambio físico que absorbe calor

proceso exotérmico reacción química o cambio físico que libera calor

sistema parte de la materia que sufre un cambio físico o químico que se estudia

temperatura propiedad intensiva de la materia que es una medida cuantitativa de "calor" y "frío"

termodinámica química área de la ciencia que trata de las relaciones entre el calor, el trabajo y todas las formas de energía asociadas a los procesos químicos y físicos

termoquímica estudio de la medición de la cantidad de calor absorbida o liberada durante una reacción química o un cambio físico

trabajo (*w*) transferencia de energía debida a cambios en variables externas macroscópicas, como la presión y el volumen, o que hace que la materia se mueva contra una fuerza opuesta

trabajo de expansión (trabajo de presión-volumen) trabajo realizado cuando un sistema se expande o se contrae contra la presión externa

Ecuaciones clave

$$q = c \times m \times \Delta T = c \times m \times (T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}})$$

$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacción}} = \sum n \times \Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{productos}) - \sum n \times \Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{reactivos})$$

Resumen

5.1 Conceptos básicos de energía

La energía es la capacidad de suministrar calor o realizar un trabajo (aplicar una fuerza para mover la materia). La energía cinética (Kinetic Energy, KE) es la energía del movimiento; la energía potencial es la energía debida a la posición relativa, la composición o el estado. Cuando la energía se convierte de una forma a otra, no se crea ni se destruye (ley de conservación de la energía o primera ley de termodinámica).

La energía térmica de la materia se debe a las energías cinéticas de los átomos o moléculas que la componen. La temperatura es una propiedad intensiva de la materia que refleja el calor o el frío y que aumenta a medida que aumenta la energía cinética media. El calor es la transferencia de energía térmica entre objetos a diferentes temperaturas. Los procesos químicos y físicos pueden absorber calor (endotérmico) o liberarlo (exotérmico). La unidad SI de energía, calor y trabajo es el julio (J).

El calor específico y la capacidad calorífica son medidas de la energía necesaria para cambiar la temperatura de una sustancia u objeto. La cantidad de calor absorbida o liberada por una sustancia depende directamente del tipo de sustancia, de su masa y del cambio de temperatura que experimenta.

5.2 Calorimetría

La calorimetría se utiliza para medir la cantidad de energía térmica transferida en un proceso químico o físico. Para ello es necesario medir cuidadosamente el cambio de temperatura que se produce durante el proceso y las masas del sistema y del entorno. Estas cantidades medidas se utilizan para calcular la cantidad de calor producida o consumida en el proceso mediante relaciones matemáticas conocidas.

Los calorímetros están diseñados para minimizar el intercambio de energía entre su contenido y el ambiente externo. Van desde simples calorímetros de taza de café utilizados por los estudiantes de química principiantes hasta sofisticados calorímetros de bomba utilizados para determinar el contenido energético de los alimentos.

5.3 Entalpía

Si un cambio químico se lleva a cabo a presión constante y el único trabajo realizado es el causado por la expansión o la contracción, *q* para el cambio se llama cambio de entalpía con el símbolo ΔH, o ΔH° para reacciones que ocurren en condiciones de estado estándar a 298 K. El valor de ΔH para una reacción en una dirección es igual en magnitud, pero de signo contrario, a ΔH para la reacción en la dirección opuesta, y ΔH es directamente proporcional a la cantidad de reactivos y productos. La entalpía estándar de formación, $\Delta H^{\circ}_{\text{f}}$, es el cambio de entalpía que acompaña a la formación de 1 mol de una sustancia a partir de los elementos en sus estados más estables a 1 bar y 298,15 K. Si se dispone de las entalpías de formación de los reactivos y los productos de una reacción, el cambio de entalpía puede calcularse mediante la ley de Hess: Si un proceso puede escribirse como la suma de varios procesos escalonados, el cambio de entalpía del proceso total es igual a la suma de los cambios de entalpía de los distintos pasos.

Ejercicios

5.1 Conceptos básicos de energía

1. Una cerilla encendida y una hoguera pueden tener la misma temperatura, pero no se sentaría alrededor de una cerilla encendida en una tarde de otoño para entrar en calor. ¿Por qué no?
2. Prepare una tabla que identifique varias transiciones energéticas que tienen lugar durante el funcionamiento típico de un automóvil.
3. Explique la diferencia entre capacidad calorífica y calor específico de una sustancia.
4. Calcule la capacidad calorífica, en julios y en calorías por grado, de lo siguiente:
   (a) 28,4 g de agua
   (b) 1,00 onzas de plomo

5. Calcule la capacidad calorífica, en julios y en calorías por grado, de lo siguiente:
(a) 45,8 g de gas nitrógeno
(b) 1,00 libra de aluminio metálico

6. ¿Cuánto calor, en julios y en calorías, debe añadirse a un bloque de hierro de 75,0 g con un calor específico de 0,449 J/g °C para aumentar su temperatura de 25 °C a su temperatura de fusión de 1535 °C?

7. ¿Cuánto calor, en julios y en calorías, se necesita para calentar un cubito de hielo de 28,4 g (1 onza) de −23,0 °C a −1,0 °C?

8. ¿Cuánto aumentaría la temperatura de 275 g de agua si se añadieran 36,5 kJ de calor?

9. Si se añaden 14,5 kJ de calor a 485 g de agua líquida, ¿cuánto aumentaría su temperatura?

10. Un trozo de sustancia desconocida pesa 44,7 g y necesita 2110 J para aumentar su temperatura de 23,2 °C a 89,6 °C.
(a) ¿Cuál es el calor específico de la sustancia?
(b) Si es una de las sustancias que se encuentran en la Tabla 5.1, ¿cuál es su identidad probable?

11. Un trozo de sustancia sólida desconocida pesa 437,2 g y necesita 8460 J para aumentar su temperatura de 19,3 °C a 68,9 °C.
(a) ¿Cuál es el calor específico de la sustancia?
(b) Si es una de las sustancias que se encuentran en la Tabla 5.1, ¿cuál es su identidad probable?

12. Una tetera de aluminio pesa 1,05 kg.
(a) ¿Cuál es la capacidad calorífica de la tetera?
(b) ¿Cuánto calor se necesita para aumentar la temperatura de esta tetera de 23,0 °C a 99,0 °C?
(c) ¿Cuánto calor se necesita para calentar esta tetera de 23,0 °C a 99,0 °C si contiene 1,25 L de agua (densidad de 0,997 g/mL y un calor específico de 4,184 J/g °C)?

13. La mayoría de las personas encuentran incómodas las camas de agua a menos que la temperatura del agua se mantenga a unos 85 °F. A menos que se caliente, una cama de agua que contiene 892 L de agua se enfría de 85 °F a 72 °F en 24 horas. Calcule la cantidad de energía eléctrica necesaria durante 24 horas, en kWh, para que la cama no se enfríe. Tenga en cuenta que 1 kilovatio-hora (kWh) = $3,6 \times 10^6$ J, y se supone que la densidad del agua es de 1,0 g/mL (independiente de la temperatura). ¿Qué otras suposiciones ha hecho? ¿Cómo afectaron a su resultado calculado (es decir, si es probable que produzcan errores "positivos" o "negativos")?

5.2 Calorimetría

14. Una botella de 500 ml de agua a temperatura ambiente y una botella de 2 litros de agua a la misma temperatura se colocaron en un refrigerador. Después de 30 minutos, la botella de 500 ml de agua se había enfriado a la temperatura del refrigerador. Una hora después, los 2 litros de agua se habían enfriado a la misma temperatura. Cuando se le preguntó qué muestra de agua perdía más calor, un estudiante respondió que ambas botellas perdían la misma cantidad de calor porque empezaban a la misma temperatura y terminaban a la misma temperatura. Un segundo estudiante pensó que la botella de 2 litros de agua perdía más calor porque había más agua. Un tercer estudiante creía que la botella de 500 ml de agua perdía más calor porque se enfriaba más rápidamente. Un cuarto estudiante pensó que no era posible saberlo porque no conocemos la temperatura inicial y la temperatura final del agua. Indique cuál de estas respuestas es correcta y describa el error en cada una de las otras respuestas.

15. ¿La cantidad de calor medida para la reacción en el Ejemplo 5.5 sería mayor, menor o se mantendría igual si utilizáramos un calorímetro que fuera de un aislante más pobre que un calorímetro de taza de café? Explique su respuesta.

16. ¿La cantidad de calor absorbida por la disolución en el Ejemplo 5.6 sería mayor, menor o se mantendría igual si el experimentador utilizara un calorímetro que fuera de un aislante más pobre que un calorímetro de taza de café? Explique su respuesta.

17. ¿La cantidad de calor absorbida por la disolución en el Ejemplo 5.6 sería mayor, menor o se mantendría igual si se tuviera en cuenta la capacidad calorífica del calorímetro? Explique su respuesta.

18. ¿Cuántos mililitros de agua a 23 °C con una densidad de 1,00 g/mL deben mezclarse con 180 mL (unas 6 onzas) de café a 95 °C para que la combinación resultante tenga una temperatura de 60 °C? Supongamos que el café y el agua tienen la misma densidad y el mismo calor específico.

19. ¿Cuánto se reducirá la temperatura de una taza (180 g) de café a 95 °C cuando se coloca una cuchara de plata de 45 g (calor específico 0,24 J/g °C) a 25 °C en el café y se deja que ambos alcancen la misma temperatura? Supongamos que el café tiene la misma densidad y calor específico que el agua.

20. Una cuchara de aluminio de 45 g (calor específico 0,88 J/g °C) a 24 °C se introduce en 180 mL (180 g) de café a 85 °C y la temperatura de ambos se iguala.
(a) ¿Cuál es la temperatura final cuando ambas se igualan? Supongamos que el café tiene el mismo calor específico que el agua.
(b) La primera vez que una alumna resolvió este problema obtuvo una respuesta de 88 °C. Explique por qué es una respuesta claramente incorrecta.

21. La temperatura del agua de refrigeración al salir del motor caliente de un automóvil es de 240 °F. Después de pasar por el radiador tiene una temperatura de 175 °F. Calcule la cantidad de transferencia de calor desde el motor al entorno por un galón de agua con un calor específico de 4,184 J/g °C.

22. Un trozo de metal de 70,0 g a 80,0 °C se coloca en 100 g de agua a 22,0 °C contenida en un calorímetro como el que se muestra en la Figura 5.12. El metal y el agua alcanzan la misma temperatura a 24,6 °C. ¿Cuánto calor ha transferido el metal al agua? ¿Cuál es el calor específico del metal?

23. Si una reacción produce 1506 kJ de calor, que queda atrapado en 30,0 g de agua inicialmente a 26,5 °C en un calorímetro como el de la Figura 5.12, ¿cuál es la temperatura resultante del agua?

24. Se añade una muestra de 0,500 g de KCl a 50,0 g de agua en un calorímetro (Figura 5.12). Si la temperatura disminuye en 1,05 °C, ¿cuál es la cantidad aproximada de calor que interviene en la disolución del KCl, suponiendo que el calor específico de la solución resultante es de 4,18 J/g °C? ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?

25. La disolución de 3,0 g de $CaCl_2(s)$ en 150,0 g de agua en un calorímetro (Figura 5.12) a 22,4 °C hace que la temperatura aumente a 25,8 °C. ¿Cuál es la cantidad aproximada de calor implicada en la disolución, suponiendo que el calor específico de la solución resultante es de 4,18 J/g °C? ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?

26. Cuando se añaden 50,0 g de 0,200 M de $NaCl(aq)$ a 24,1 °C a 100,0 g de 0,100 M de $AgNO_3(aq)$ a 24,1 °C en un calorímetro, la temperatura aumenta a 25,2 °C al formarse $AgCl(s)$. Suponiendo que el calor específico de la solución y los productos es de 4,20 J/g °C, calcule la cantidad aproximada producida de calor en julios.

27. La adición de 3,15 g de $Ba(OH)_2 8H_2O$ a una solución de 1,52 g de NH_4SCN en 100 g de agua en un calorímetro hizo que la temperatura descendiera 3,1 °C. Suponiendo que el calor específico de la solución y los productos es de 4,20 J/g °C, calcule la cantidad aproximada de calor absorbido por la reacción, que puede representarse mediante la siguiente ecuación:
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O(s) + 2NH_4SCN(aq) \longrightarrow Ba(SCN)_2(aq) + 2NH_3(aq) + 10H_2O(l)$

28. La reacción de 50 mL de ácido y 50 mL de base descrita en el Ejemplo 5.5 aumentó la temperatura de la solución en 6,9 °C. ¿Cuánto habría aumentado la temperatura si se hubieran utilizado 100 mL de ácido y 100 mL de base en el mismo calorímetro partiendo de la misma temperatura de 22,0 °C? Explique su respuesta.

29. Si los 3,21 g de NH_4NO_3 en el Ejemplo 5.6 disuelto en 100,0 g de agua en las mismas condiciones, ¿cuánto cambiaría la temperatura? Explique su respuesta.

30. Cuando 1,0 g de fructosa, $C_6H_{12}O_6(s)$, un azúcar que se encuentra comúnmente en las frutas, se quema en oxígeno en un calorímetro de bomba, la temperatura del calorímetro aumenta en 1,58 °C. Si la capacidad calorífica del calorímetro y su contenido es de 9,90 kJ/°C, ¿cuál es el q para esta combustión?

31. Cuando se quema una muestra de 0,740 g de trinitrotolueno (TNT), $C_7H_5N_2O_6$, en un calorímetro de bomba, la temperatura aumenta de 23,4 °C a 26,9 °C. La capacidad calorífica del calorímetro es de 534 J/°C, y contiene 675 mL de agua. ¿Qué cantidad de calor ha producido la combustión de la muestra de TNT?

32. Uno de los métodos de generación de electricidad consiste en quemar carbón para calentar agua, lo que produce vapor que impulsa un generador eléctrico. Para determinar el ritmo de alimentación del carbón en el quemador de este tipo de instalaciones, hay que determinar el calor de combustión por tonelada de carbón con un calorímetro de bomba. Cuando se quema 1,00 g de carbón en un calorímetro de bomba (Figura 5.17), la temperatura aumenta en 1,48 °C. Si la capacidad calorífica del calorímetro es de 21,6 kJ/°C, determine el calor producido por la combustión de una tonelada de carbón ($2{,}000 \times 10^3$ libras).

33. La cantidad de grasa recomendada para alguien con una dieta diaria de 2.000 Calorías es de 65 g. ¿Qué porcentaje de las calorías de esta dieta sería suministrado por esta cantidad de grasa si el número medio de calorías de la grasa es 9,1 Calorías/g?

34. Una cucharadita del carbohidrato sacarosa (azúcar común) contiene 16 calorías (16 kcal). ¿Cuál es la masa de una cucharadita de sacarosa si la media de calorías de los carbohidratos es de 4,1 Calorías/g?

35. ¿Cuál es la masa máxima de carbohidratos en una porción de 6 onzas de refresco dietético que contiene menos de 1 Caloría por lata si la media de Calorías de los carbohidratos es de 4,1 Calorías/g?

36. Una pinta de helado premium puede contener 1100 Calorías. ¿Qué masa de grasa, en gramos y libras, debe producirse en el cuerpo para almacenar un $1{,}1 \times 10^3$ extra de Calorías si la media de Calorías de la grasa es 9,1 Calorías/g?

37. Una ración de cereales para el desayuno contiene 3 g de proteínas, 18 g de carbohidratos y 6 g de grasas. ¿Cuál es el contenido de Calorías de una ración de este cereal si la media de Calorías de las grasas es de 9,1 Calorías/g, la de los carbohidratos es de 4,1 Calorías/g y la de las proteínas es de 4,1 Calorías/g?

38. ¿Cuál es la fuente de energía menos cara en kilojulios por dólar: una caja de cereales para el desayuno que pesa 32 onzas y cuesta 4,23 dólares o un litro de isooctano (densidad, 0,6919 g/mL) que cuesta 0,45 dólares? Compare el valor nutricional del cereal con el calor producido por la combustión del isooctano en condiciones estándar. Una porción de 1,0 onzas de este cereal aporta 130 Calorías.

5.3 Entalpía

39. Explique en qué difiere el calor medido en el Ejemplo 5.5 del cambio de entalpía para la reacción exotérmica descrita por la siguiente ecuación:
$\mathrm{HCl}(aq) + \mathrm{NaOH}(aq) \longrightarrow \mathrm{NaCl}(aq) + \mathrm{H_2O}(l)$

40. Utilizando los datos de la sección "Compruebe sus conocimientos" del Ejemplo 5.5, calcule ΔH en kJ/mol de $AgNO_3(aq)$ para la reacción: $\mathrm{NaCl}(aq) + \mathrm{AgNO_3}(aq) \longrightarrow \mathrm{AgCl}(s) + \mathrm{NaNO_3}(aq)$

41. Calcule la entalpía de solución (ΔH para la disolución) por mol de NH_4NO_3 en las condiciones descritas en el Ejemplo 5.6.

42. Calcule el ΔH para la reacción descrita por la ecuación. (*Pista*: Utilice el valor de la cantidad aproximada de calor absorbido por la reacción que calculó en un ejercicio anterior.)
$\mathrm{Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O}(s) + 2\mathrm{NH_4SCN}(aq) \longrightarrow \mathrm{Ba(SCN)_2}(aq) + 2\mathrm{NH_3}(aq) + 10\mathrm{H_2O}\,(l)$

43. Calcule la entalpía de la solución (ΔH para la disolución) por mol de $CaCl_2$ (consulte el Ejercicio 5.25).

44. Aunque el gas utilizado en un soplete oxiacetilénico (Figura 5.7) es esencialmente acetileno puro, el calor producido por la combustión de un mol de acetileno en dicho soplete probablemente no sea igual a la entalpía de combustión del acetileno que aparece en la Tabla 5.2. Teniendo en cuenta las condiciones para las que se presentan los datos tabulados, sugiera una explicación.

45. ¿Cuánto calor se produce al quemar 4,00 moles de acetileno en condiciones de estado estándar?

46. ¿Cuánto calor se produce en la combustión de 125 g de metanol en condiciones de estado estándar?

47. ¿Cuántos moles de isooctano deben quemarse para producir 100 kJ de calor en condiciones de estado estándar?

48. ¿Qué masa de monóxido de carbono debe quemarse para producir 175 kJ de calor en condiciones de estado estándar?

49. Cuando 2,50 g de metano arden en el oxígeno, se producen 125 kJ de calor. ¿Cuál es la entalpía de combustión por mol de metano en estas condiciones?

50. ¿Cuánto calor se produce al mezclar 100 mL de 0,250 M de HCl (densidad, 1,00 g/mL) y 200 mL de 0,150 M de NaOH (densidad, 1,00 g/mL)?
$\mathrm{HCl}\,(aq) + \mathrm{NaOH}\,(aq) \longrightarrow \mathrm{NaCl}\,(aq) + \mathrm{H_2O}\,(l) \qquad \Delta H^\circ = -58\ \mathrm{kJ}$
Si ambas soluciones están a la misma temperatura y el calor específico de los productos es de 4,19 J/g °C, ¿cuánto aumentará la temperatura? ¿Qué suposición ha hecho en su cálculo?

51. Una muestra de 0,562 g de carbono se quema en oxígeno en un calorímetro de bomba, produciendo dióxido de carbono. Supongamos que tanto los reactivos como los productos están en condiciones de estado estándar y que el calor liberado es directamente proporcional a la entalpía de combustión del grafito. La temperatura del calorímetro aumenta de 26,74 °C a 27,93 °C. ¿Cuál es la capacidad calorífica del calorímetro y de su contenido?

52. Antes de la introducción de los clorofluorocarbonos, el dióxido de azufre (entalpía de vaporización, 6,00 kcal/mol) se utilizaba en los refrigeradores domésticos. ¿Qué masa de SO_2 debe evaporarse para eliminar tanto calor como la evaporación de 1,00 kg de CCl_2F_2 (la entalpía de vaporización es de 17,4 kJ/mol)?
Las reacciones de vaporización para el SO_2 y el CCl_2F_2 son $SO_2(l) \longrightarrow SO_2(g)$ y $CCl_2F(l) \longrightarrow CCl_2F_2(g)$, respectivamente.

53. Las viviendas pueden calentarse mediante el bombeo de agua caliente a través de radiadores. ¿Qué masa de agua proporcionará la misma cantidad de calor cuando se enfría de 95,0 a 35,0 °C, mientras que el calor proporcionado cuando 100 g de vapor se enfría de 110 °C a 100 °C?

54. ¿Cuáles de las entalpías de combustión que aparecen en la Tabla 5.2 son también entalpías de formación estándar?

55. ¿Difiere la entalpía estándar de formación de $H_2O(g)$ de $\Delta H°$ para la reacción $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$ con dígito d?

56. Joseph Priestly preparó oxígeno en 1774 calentando óxido de mercurio(II) rojo con luz solar enfocada a través de una lente. ¿Cuánto calor se necesita para descomponer exactamente 1 mol de HgO(*s*) rojo en Hg(*l*) y $O_2(g)$ en condiciones estándar?

57. ¿Cuántos kilojulios de calor se liberarán cuando se queme exactamente 1 mol de manganeso, Mn, para formar $Mn_3O_4(s)$ en condiciones de estado estándar?

58. ¿Cuántos kilojulios de calor se liberarán cuando se queme exactamente 1 mol de hierro, Fe, para formar $Fe_2O_3(s)$ en condiciones de estado estándar?

59. En la producción comercial de ácido nítrico acuoso se produce la siguiente secuencia de reacciones:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(l) \qquad \Delta H = -907\ \text{kJ}$$
$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g) \qquad \Delta H = -113\ \text{kJ}$$
$$3NO_2 + H_2O(l) \longrightarrow 2HNO_3(aq) + NO(g) \qquad \Delta H = -139\ \text{kJ}$$

Determine el cambio de energía total para la producción de un mol de ácido nítrico acuoso mediante este proceso.

60. Tanto el grafito como el diamante pueden quemarse.

$$C(s,\ \text{diamante}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

Para la conversión de grafito en diamante:

$$C(s,\ \text{grafito}) \longrightarrow C(s,\ \text{diamante}) \qquad \Delta H° = 1{,}90\ \text{kJ}$$

¿Qué produce más calor, la combustión del grafito o la del diamante?

61. A partir de los calores molares de formación del Apéndice G, determina cuánto calor se necesita para evaporar un mol de agua: $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$

62. ¿Qué produce más calor?

$$Os(s) \longrightarrow 2O_2(g) \longrightarrow OsO_4(s)$$

o

$$Os(s) \longrightarrow 2O_2(g) \longrightarrow OsO_4(g)$$

para el cambio de fase $OsO_4(s) \longrightarrow OsO_4(g) \qquad \Delta H = 56{,}4\ \text{kJ}$

63. Calcule $\Delta H°$ para el proceso $Sb(s) + \frac{5}{2}Cl_2(g) \longrightarrow SbCl_5(s)$
a partir de la siguiente información:

$$Sb(s) + \tfrac{3}{2}Cl_2(g) \longrightarrow SbCl_3(s) \qquad \Delta H° = -314\ \text{kJ}$$
$$SbCl_3(s) + Cl_2(g) \longrightarrow SbCl_5(s) \qquad \Delta H° = -80\ \text{kJ}$$

64. Calcule $\Delta H°$ para el proceso $Zn(s) + S(s) + 2O_2(g) \longrightarrow ZnSO_4(s)$
a partir de la siguiente información:

$$Zn(s) + S(s) \longrightarrow ZnS(s) \qquad \Delta H° = -206{,}0\ \text{kJ}$$
$$ZnS(s) + 2O_2(g) \longrightarrow ZnSO_4(s) \qquad \Delta H° = -776{,}8\ \text{kJ}$$

65. Calcule ΔH para el proceso $Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow 2Hg(l) + Cl_2(g)$
a partir de la siguiente información:

$$Hg(l) + Cl_2(g) \longrightarrow HgCl_2(s) \qquad \Delta H = -224\ \text{kJ}$$
$$Hg(l) + HgCl_2(s) \longrightarrow Hg_2Cl_2(s) \qquad \Delta H = -41{,}2\ \text{kJ}$$

66. Calcule ΔH° para el proceso $Co_3O_4(s) \longrightarrow 3Co(s) + 2O_2(g)$ a partir de la siguiente información:

$$Co(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CoO(s) \qquad \Delta H^\circ = -237{,}9\text{kJ}$$

$$3CoO(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow Co_3O_4(s) \qquad \Delta H^\circ = -177{,}5\text{kJ}$$

67. Calcula la entalpía molar estándar de formación del NO(*g*) a partir de los siguientes datos:

$$N_2(g) + 2O_2 \longrightarrow 2NO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = 66{,}4\text{ kJ}$$

$$2NO(g) + O_2 \longrightarrow 2NO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -114{,}1\text{ kJ}$$

68. Utilizando los datos del Apéndice G, calcule el cambio de entalpía estándar para cada una de las siguientes reacciones:

(a) $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$

(b) $Si(s) + 2Cl_2(g) \longrightarrow SiCl_4(g)$

(c) $Fe_2O_3(s) + 3H_2(g) \longrightarrow 2Fe(s) + 3H_2O(l)$

(d) $2LiOH(s) + CO_2(g) \longrightarrow Li_2CO_3(s) + H_2O(g)$

69. Utilizando los datos del Apéndice G, calcule el cambio de entalpía estándar para cada una de las siguientes reacciones:

(a) $Si(s) + 2F_2(g) \longrightarrow SiF_4(g)$

(b) $2C(s) + 2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow CH_3CO_2H(l)$

(c) $CH_4(g) + N_2(g) \longrightarrow HCN(g) + NH_3(g)$;

(d) $CS_2(g) + 3Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(g) + S_2Cl_2(g)$

70. Las siguientes reacciones pueden utilizarse para preparar muestras de metales. Determine el cambio de entalpía en condiciones de estado estándar para cada uno.

(a) $2Ag_2O(s) \longrightarrow 4Ag(s) + O_2(g)$

(b) $SnO(s) + CO(g) \longrightarrow Sn(s) + CO_2(g)$

(c) $Cr_2O_3(s) + 3H_2(g) \longrightarrow 2Cr(s) + 3H_2O(l)$

(d) $2Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2Fe(s)$

71. La descomposición del peróxido de hidrógeno, H_2O_2, se ha utilizado para proporcionar empuje en los chorros de control de varios vehículos espaciales. Utilizando los datos del Apéndice G, determine cuánto calor se produce por la descomposición de exactamente 1 mol de H_2O_2 en condiciones estándar.

$2H_2O_2(l) \longrightarrow 2H_2O(g) + O_2(g)$

72. Calcule la entalpía de combustión del propano, $C_3H_8(g)$, para la formación de $H_2O(g)$ y $CO_2(g)$. La entalpía de formación del propano es de −104 kJ/mol.

73. Calcular la entalpía de combustión del butano, $C_4H_{10}(g)$ para la formación de $H_2O(g)$ y $CO_2(g)$. La entalpía de formación del butano es de −126 kJ/mol.

74. Tanto el propano como el butano se utilizan como combustibles gaseosos. ¿Qué compuesto produce más calor por gramo cuando se quema?

75. El pigmento blanco TiO_2 se prepara mediante la reacción del tetracloruro de titanio, $TiCl_4$, con vapor de agua en fase gaseosa: $TiCl_4(g) + 2H_2O(g) \longrightarrow TiO_2(s) + 4HCl(g)$.

¿Cuánto calor se desprende en la producción de exactamente 1 mol de $TiO_2(s)$ en condiciones de estado estándar?

76. El gas de agua, una mezcla de H_2 y CO, es un importante combustible industrial producido por la reacción del vapor con el coque al rojo vivo, esencialmente carbono puro: $C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$.

(a) Suponiendo que el coque tiene la misma entalpía de formación que el grafito, calcule el ΔH° para esta reacción.

(b) El metanol, un combustible líquido que podría sustituir a la gasolina, puede prepararse a partir de gas de agua e hidrógeno adicional a alta temperatura y presión en presencia de un catalizador adecuado:

$2H_2(g) + CO(g) \longrightarrow CH_3OH(g)$.

En las condiciones de la reacción, el metanol se forma como gas. Calcule ΔH° para esta reacción y para la condensación del metanol gaseoso en metanol líquido.

(c) Calcule el calor de combustión de 1 mol de metanol líquido en $H_2O(g)$ y $CO_2(g)$.

77. En los primeros tiempos de los automóviles, la iluminación nocturna se conseguía quemando acetileno, C_2H_2. Aunque ya no se utiliza como faro para automóviles, el acetileno sigue siendo utilizado como fuente de luz por algunos exploradores de cuevas. El acetileno es (era) preparado en la lámpara por la reacción del agua con el carburo de calcio, CaC_2:
$CaC_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)$.
Calcule la entalpía estándar de la reacción. El ΔH_f° del CaC_2 es de -15,14 kcal/mol.

78. A partir de los datos de la Tabla 5.2, determine cuál de los siguientes combustibles produce la mayor cantidad de calor por gramo cuando se quema en condiciones estándar: CO(*g*), CH_4(*g*), o C_2H_2(*g*).

79. La entalpía de combustión de la hulla es, por término medio, de −35 kJ/g; la de la gasolina, de $1{,}28 \times 10^5$ kJ/gal. ¿Cuántos kilogramos de hulla proporcionan la misma cantidad de calor que se obtiene con 1,0 galón de gasolina? Supongamos que la densidad de la gasolina es de 0,692 g/mL (la misma que la densidad del isooctano).

80. El etanol, C_2H_5OH, se utiliza como combustible para automóviles de motor, especialmente en Brasil.
(a) Escriba la ecuación balanceada para la combustión del etanol a CO_2(*g*) y H_2O(*g*) y, utilizando los datos del Apéndice G, calcule la entalpía de combustión de 1 mol de etanol.
(b) La densidad del etanol es de 0,7893 g/mL. Calcule la entalpía de combustión de exactamente 1 L de etanol.
(c) Suponiendo que el kilometraje de un automóvil es directamente proporcional al calor de combustión del combustible, calcule la distancia que se puede esperar que recorra un automóvil con 1 L de gasolina que con 1 L de etanol. Supongamos que la gasolina tiene el calor de combustión y la densidad del n-octano, C_8H_{18} ($\Delta H_f^\circ = -208{,}4$ kJ/mol; densidad = 0,7025 g/mL).

81. Entre las sustancias que reaccionan con el oxígeno y que han sido consideradas como potenciales combustibles para cohetes están el diborano [B_2H_6, produce B_2O_3(*s*) y H_2O(*g*)], el metano [CH_4, produce CO_2(*g*) y H_2O(*g*)] y la hidracina [N_2H_4, produce N_2(*g*) y H_2O(*g*)]. Basándose en el calor liberado por 1,00 g de cada sustancia en su reacción con el oxígeno, ¿cuál de estos compuestos ofrece la mejor posibilidad como combustible para cohetes? El término ΔH_f° de B_2H_6(*g*), CH_4(*g*) y N_2H_4(*l*) se puede encontrar en el Apéndice G.

82. ¿Cuánto calor se produce cuando 1,25 g de cromo metálico reacciona con oxígeno gaseoso en condiciones estándar?

83. El etileno, C_2H_4, subproducto de la destilación fraccionada del petróleo, ocupa el cuarto lugar entre los 50 compuestos químicos producidos comercialmente en mayores cantidades. Alrededor del 80% del etanol sintético se fabrica a partir del etileno mediante su reacción con el agua en presencia de un catalizador adecuado. $C_2H_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow C_2H_5OH(l)$
Utilizando los datos de la tabla del Apéndice G, calcule el ΔH° para la reacción.

84. La oxidación del azúcar glucosa, $C_6H_{12}O_6$, se describe mediante la siguiente ecuación:
$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l) \qquad \Delta H = -2816\text{ kJ}$
El metabolismo de la glucosa da los mismos productos, aunque reacciona con el oxígeno en una serie de pasos en el organismo.
(a) ¿Cuánto calor en kilojulios puede producir el metabolismo de 1,0 g de glucosa?
(b) ¿Cuántas Calorías puede producir el metabolismo de 1,0 g de glucosa?

85. El propano, C_3H_8, es un hidrocarburo que se utiliza habitualmente como combustible.
(a) Escriba una ecuación balanceada para la combustión completa del gas propano.
b) Calcule el volumen de aire a 25 °C y 1,00 atmósfera que se necesita para quemar completamente 25,0 gramos de propano. Supongamos que el aire tiene un 21,0% de O_2 en volumen. (Pista: Veremos cómo hacer este cálculo en un capítulo posterior sobre los gases; por ahora, utilice la información de que 1,00 L de aire a 25 °C y 1,00 atm contiene 0,275 g de O_2).
(c) El calor de combustión del propano es de −2219,2 kJ/mol. Calcule el calor de formación, ΔH_f° de propano dado que ΔH_f° de H_2O(*l*) = −285,8 kJ/mol y ΔH_f° de CO_2(*g*) = −393,5 kJ/mol.
(d) Suponiendo que todo el calor liberado al quemar 25,0 gramos de propano se transfiere a 4,00 kilogramos de agua, calcule el aumento de la temperatura del agua.

86. Durante un reciente mes de invierno en Sheboygan, Wisconsin, fue necesario obtener 3.500 kWh de calor proporcionados por un horno de gas natural con una eficiencia del 89% para mantener caliente una pequeña casa (la eficiencia de un horno de gas es el porcentaje del calor producido por la combustión que se transfiere a la casa).
(a) Suponga que el gas natural es metano puro y determine el volumen de gas natural en pies cúbicos que fue necesario para calentar la casa. La temperatura media del gas natural era de 56 °F; a esta temperatura y a una presión de 1 atm, el gas natural tiene una densidad de 0,681 g/L.
(b) ¿Cuántos litros de GLP (gas licuado de petróleo) serían necesarios para sustituir el gas natural utilizado? Supongamos que el GLP es propano líquido [C_3H_8: densidad, 0,5318 g/mL; entalpía de combustión, 2219 kJ/mol para la formación de $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$] y que el horno utilizado para quemar el GLP tiene el mismo rendimiento que el horno de gas.
(c) ¿Qué masa de dióxido de carbono se produce por la combustión del metano utilizado para calentar la casa?
(d) ¿Qué masa de agua se produce por la combustión del metano utilizado para calentar la casa?
(e) ¿Qué volumen de aire se necesita para proporcionar el oxígeno para la combustión del metano utilizado para calentar la casa? El aire contiene un 23% de oxígeno en masa. La densidad media del aire durante el mes fue de 1,22 g/L.
(f) ¿Cuántos kilovatios-hora (1 kWh = $3,6 \times 10^6$ J) de electricidad se necesitarían para proporcionar el calor necesario para calentar la casa? Tenga en cuenta que la electricidad es 100% eficiente en la producción de calor dentro de una casa.
(g) Aunque la electricidad es 100% eficiente en la producción de calor dentro de una casa, la producción y distribución de electricidad no es 100% eficiente. La eficiencia de la producción y distribución de la electricidad producida en una central eléctrica de carbón es de aproximadamente el 40%. Un determinado tipo de carbón proporciona 2,26 kWh por libra en su combustión. ¿Qué masa de este carbón, en kilogramos, se necesitará para producir la energía eléctrica necesaria para calentar la casa si la eficiencia de generación y distribución es del 40%?

CAPÍTULO 6

Estructura electrónica y propiedades periódicas de los elementos

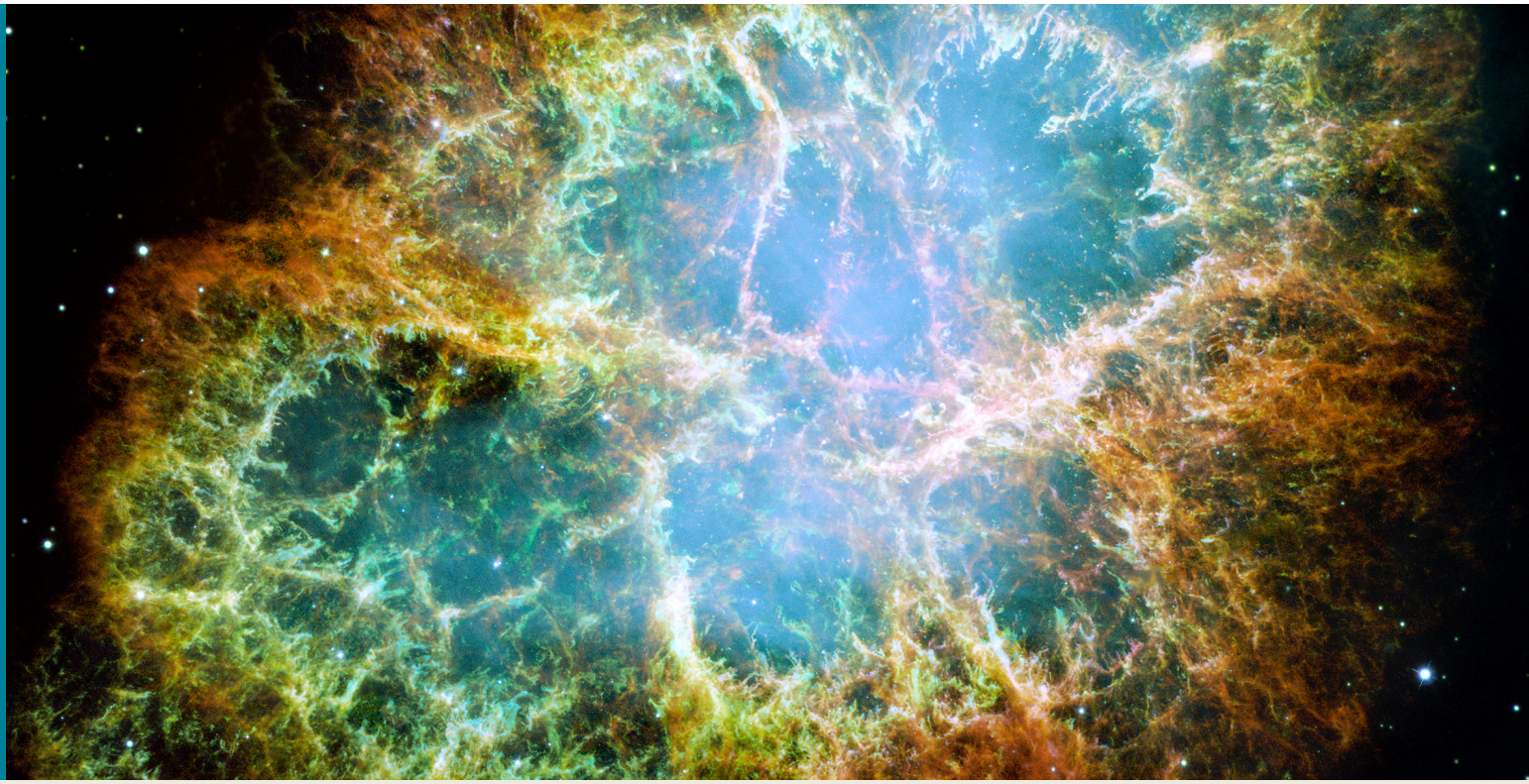


FIGURA 6.1 La Nebulosa del Cangrejo está formada por los restos de una supernova (la explosión de una estrella). El Telescopio Espacial Hubble, de la NASA, produjo esta imagen compuesta. Las mediciones de las longitudes de onda de la luz emitida permitieron a los astrónomos identificar los elementos de la nebulosa, determinando que contiene iones específicos, entre ellos el S^+ (filamentos verdes) y el $O2^+$ (filamentos rojos) (créditos: modificación del trabajo de la NASA y la ESA).

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

6.1 Energía electromagnética
6.2 El modelo de Bohr
6.3 Desarrollo de la teoría cuántica
6.4 Estructura electrónica de los átomos (configuraciones de electrones)
6.5 Variaciones periódicas de las propiedades de los elementos

INTRODUCCIÓN En 1054, los astrónomos chinos registraron la aparición de una "estrella invitada" en el cielo, visible incluso durante el día, que luego desapareció lentamente durante los dos años siguientes. La repentina aparición se debió a la explosión de una supernova, mucho más brillante que la estrella original. Aunque esta supernova se observó hace casi un milenio, la Nebulosa del Cangrejo restante (Figura 6.1) sigue liberando energía en la actualidad. No solo emite luz visible, sino también luz infrarroja, rayos X y otras formas de radiación electromagnética. La nebulosa emite tanto espectros continuos (el resplandor blanco-azulado) como espectros de emisión atómica (los filamentos de color). En este capítulo hablaremos de la luz y otras formas de radiación electromagnética y de cómo se relacionan con la estructura electrónica de los átomos. También veremos cómo esta radiación puede utilizarse para identificar elementos, incluso a miles de años luz de distancia.

6.1 Energía electromagnética

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Explicar el comportamiento básico de las ondas, incluyendo las ondas viajeras y las ondas estacionarias.
- Describir la naturaleza ondulatoria de la luz.
- Utilizar las ecuaciones adecuadas para calcular las propiedades de las ondas luminosas relacionadas, como la frecuencia, la longitud de onda y la energía.
- Distinguir entre los espectros de línea y de emisión continua.
- Describir la naturaleza de las partículas de la luz.

La naturaleza de la luz ha sido objeto de investigación desde la antigüedad. En el siglo XVII, Isaac Newton realizó experimentos con lentes y prismas y pudo demostrar que la luz blanca está formada por los colores individuales del arco iris combinados. Newton explicó sus descubrimientos sobre la óptica en términos de una visión "corpuscular" de la luz, en la que esta se componía de corrientes de partículas extremadamente diminutas que viajaban a gran velocidad según las leyes del movimiento de Newton. En ese mismo siglo, otros, como Christiaan Huygens, habían demostrado que fenómenos ópticos como la reflexión y la refracción podían explicarse igualmente en términos de luz como ondas que viajan a gran velocidad a través de un medio llamado "éter luminífero" que se pensaba impregnaba todo el espacio. A principios del siglo XIX, Thomas Young demostró que la luz que pasaba por rendijas estrechas y poco espaciadas producía patrones de interferencia que no podían explicarse en términos de partículas newtonianas, pero sí en términos de ondas. Más adelante, en el siglo XIX, después de que James Clerk Maxwell desarrollara su teoría de la **radiación electromagnética** y demostrara que la luz era la parte visible de un amplio espectro de ondas electromagnéticas, la visión de la luz con base en las partículas quedó totalmente desacreditada. A finales del siglo XIX, los científicos consideraban que el universo físico comprendía, a grandes rasgos, dos ámbitos distintos: la materia, compuesta por partículas que se mueven según las leyes del movimiento de Newton, y la radiación electromagnética, formada por ondas que se rigen por las ecuaciones de Maxwell. En la actualidad, estos ámbitos se denominan mecánica clásica y electrodinámica clásica (o electromagnetismo clásico). Aunque había algunos fenómenos físicos que no podían explicarse dentro de este marco, los científicos de la época estaban tan seguros de la solidez general de este marco que consideraban estas aberraciones como paradojas desconcertantes que finalmente se resolverían de alguna manera dentro de este marco. Como veremos, estas paradojas condujeron a un marco contemporáneo que conecta íntimamente las partículas y las ondas a un nivel fundamental llamado dualidad onda-partícula, que ha superado la visión clásica.

La luz visible y otras formas de radiación electromagnética desempeñan un papel importante en la química, ya que pueden utilizarse para inferir las energías de los electrones dentro de los átomos y las moléculas. Gran parte de la tecnología moderna se basa en la radiación electromagnética. Por ejemplo, las ondas de radio de un teléfono móvil, los rayos X utilizados por los dentistas, la energía utilizada para cocinar los alimentos en el microondas, el calor radiante de los objetos al rojo vivo y la luz de la pantalla del televisor son formas de radiación electromagnética que presentan un comportamiento ondulatorio.

Ondas

Una **onda** es una oscilación o movimiento periódico que puede transportar energía de un punto a otro del espacio. Hay ejemplos comunes de ondas a nuestro alrededor. Agitar el extremo de una cuerda transfiere energía de la mano al otro extremo de la cuerda, dejar caer un guijarro en un estanque hace que las olas ondulen hacia afuera a lo largo de la superficie del agua, y la expansión del aire que acompaña a un rayo genera ondas sonoras (truenos) que pueden viajar hacia afuera durante varias millas. En cada uno de estos casos, la energía cinética se transfiere a través de la materia (la cuerda, el agua o el aire) mientras la materia permanece esencialmente en su lugar. Un ejemplo claro de onda se produce en los estadios deportivos cuando los aficionados de una zona estrecha de asientos se levantan simultáneamente y permanecen con los brazos en alto durante unos segundos antes de volver a sentarse, mientras que los aficionados de las secciones vecinas se levantan y se sientan igualmente en secuencia. Aunque esta ola puede rodear rápidamente un gran estadio en pocos segundos, ninguno de los aficionados se desplaza realmente con la ola: todos permanecen en sus asientos o por encima de ellos.

Las ondas no tienen por qué limitarse a viajar a través de la materia. Como demostró Maxwell, las ondas electromagnéticas están formadas por un campo eléctrico que oscila al compás de un campo magnético

perpendicular, ambos perpendiculares a la dirección de desplazamiento. Estas ondas pueden viajar a través del vacío a una velocidad constante de 2998×10^8 m/s, la velocidad de la luz (denominada *c*).

Todas las ondas, incluidas las formas de radiación electromagnética, se caracterizan por una **longitud de onda** (denotada por λ, la letra griega minúscula lambda), una **frecuencia** (denotada por *v*, la letra griega minúscula nu) y una **amplitud**. Como puede verse en la Figura 6.2, la longitud de onda es la distancia entre dos picos o valles consecutivos de una onda (medida en metros en el sistema SI). Las ondas electromagnéticas tienen longitudes de onda que se sitúan en un rango enorme: se han observado longitudes de onda de kilómetros (10^3 m) a picómetros (10^{-12} m). La frecuencia es el número de ciclos de onda que pasan por un punto concreto del espacio en un tiempo determinado (en el Sistema Internacional [SI] de Unidades se mide en segundos). Un ciclo corresponde a una longitud de onda completa. La unidad de la frecuencia, expresada en ciclos por segundo [s^{-1}], es el **hercio (Hz)**. Los múltiplos comunes de esta unidad son los megahercios, (1 MHz = 1×10^6 Hz) y gigahercios (1 GHz = 1×10^9 Hz). La amplitud corresponde a la magnitud del desplazamiento de la onda y, por tanto, en la Figura 6.2, corresponde a la mitad de la altura entre los picos y los valles. La amplitud está relacionada con la intensidad de la onda, que en el caso de la luz es el brillo, y en el del sonido es el volumen.

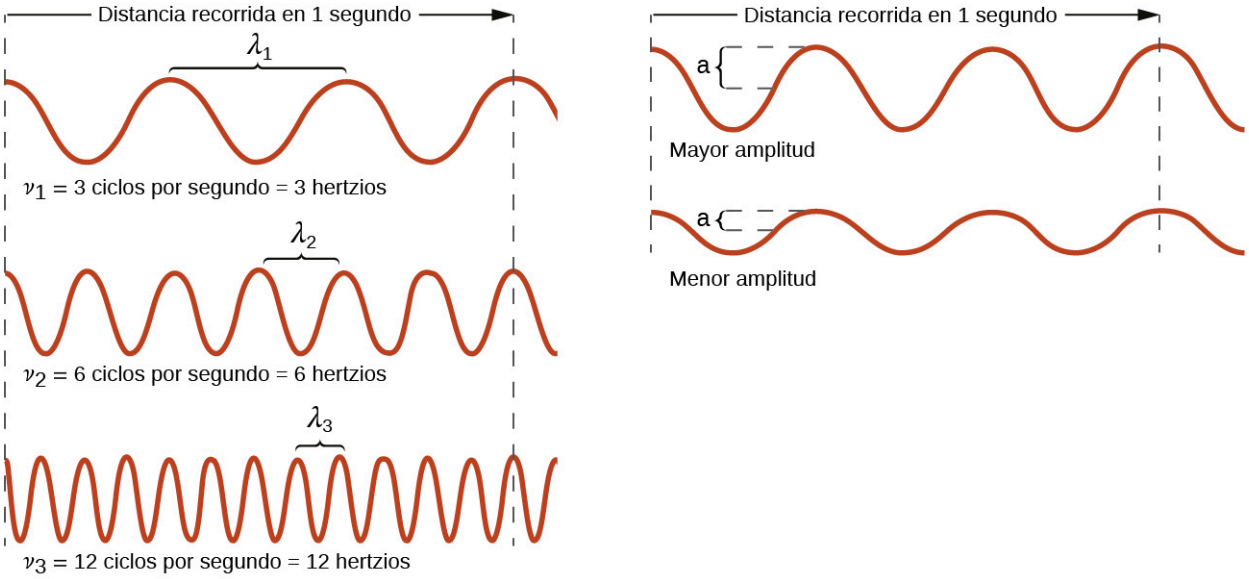


FIGURA 6.2 Las ondas sinusoidales unidimensionales muestran la relación entre la longitud de onda, la frecuencia y la velocidad. La onda con la menor longitud de onda tiene la mayor frecuencia. La amplitud es la mitad de la altura de la onda desde el pico hasta la depresión.

El producto de la longitud de onda (λ) de una onda y su frecuencia (*v*), λv, es la velocidad de la onda. Así, en la radiación electromagnética en el vacío, la velocidad es igual a la constante fundamental, *c*:

$$c = 2{,}998 \times 10^8 \text{ms}^{-1} = \lambda\nu$$

La longitud de onda y la frecuencia son inversamente proporcionales: a medida que la longitud de onda aumenta, la frecuencia disminuye. La proporcionalidad inversa se ilustra en la Figura 6.3. Esta figura también muestra el **espectro electromagnético**, el rango de todos los tipos de radiación electromagnética. Cada uno de los distintos colores de la luz visible tiene frecuencias y longitudes de onda específicas asociadas, y se puede ver que la luz visible constituye solo una pequeña parte del espectro electromagnético. Dado que las tecnologías desarrolladas para trabajar en distintas partes del espectro electromagnético son diferentes, por razones de conveniencia y legados históricos, se suelen utilizar distintas unidades para las diferentes partes del espectro. Por ejemplo, las ondas de radio suelen especificarse como frecuencias (normalmente en unidades de MHz), mientras que la región visible suele especificarse en longitudes de onda (normalmente en unidades de nm o angstroms).

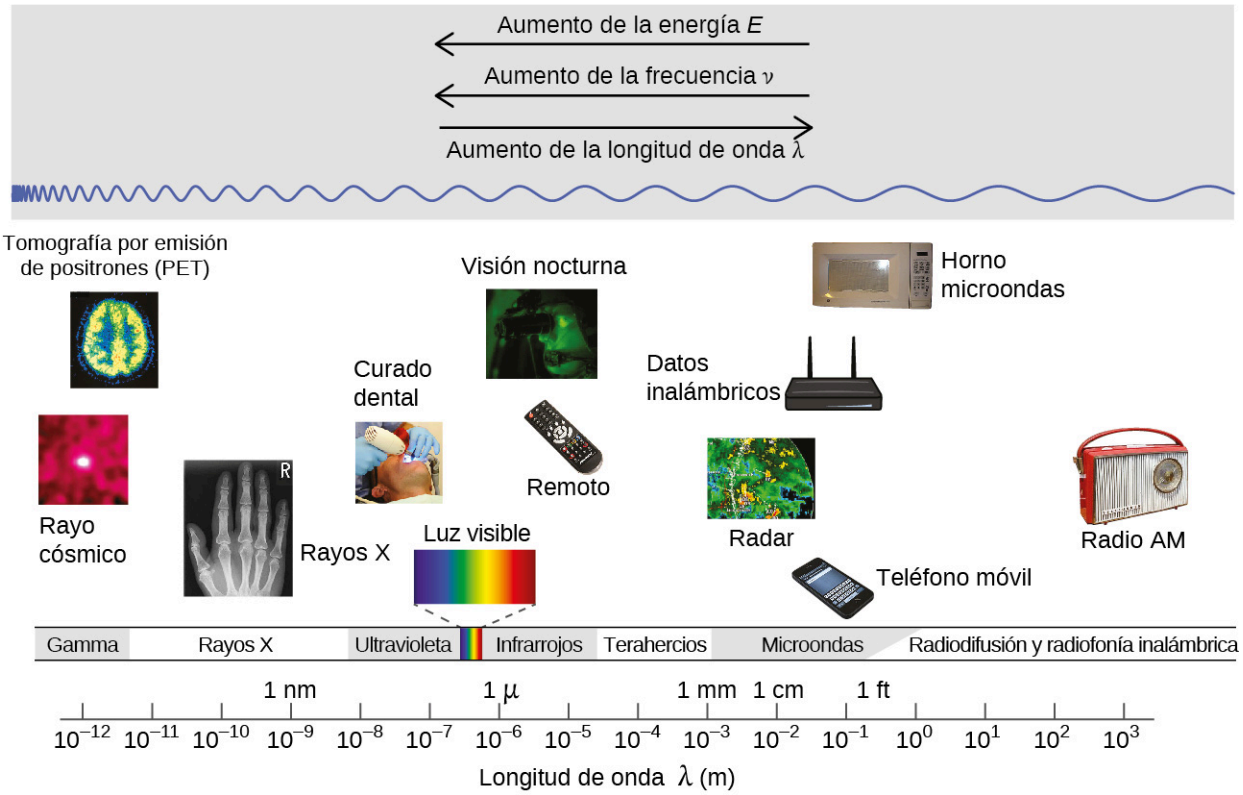


FIGURA 6.3 Las porciones del espectro electromagnético se muestran en orden de frecuencia decreciente y longitud de onda creciente (créditos: "rayo cósmico": modificación del trabajo de la NASA; "PET": modificación del trabajo del Instituto Nacional de Salud; "rayos X": modificación del trabajo del Dr. Jochen Lengerke; "curación dental": modificación del trabajo del Departamento de la Marina; "visión nocturna": modificación del trabajo del Departamento del Ejército; "telecontrol": modificación del trabajo de Emilian Robert Vicol; "teléfono móvil": modificación del trabajo de Brett Jordan; "horno de microondas": modificación del trabajo de Billy Mabray; "ultrasonido": modificación del trabajo de Jane Whitney; "radio AM": modificación del trabajo de Dave Clausen).

EJEMPLO 6.1

Determinación de la frecuencia y la longitud de onda de la radiación

Una farola de sodio emite una luz amarilla con una longitud de onda de 589 nm (1 nm = 1×10^{-9} m). ¿Cuál es la frecuencia de esta luz?

Solución

Podemos reordenar la ecuación $c = \lambda\nu$ para resolver la frecuencia:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Como c se expresa en metros por segundo, también debemos convertir 589 nm a metros.

$$\nu = \left(\frac{2{,}998 \times 10^{8}\ \cancel{\text{m}}\ \text{s}^{-1}}{589\ \cancel{\text{nm}}}\right)\left(\frac{1 \times 10^{9}\ \cancel{\text{nm}}}{1\ \cancel{\text{m}}}\right) = 5{,}09 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}$$

Compruebe sus conocimientos

Una de las frecuencias utilizadas para transmitir y recibir señales de telefonía móvil en los Estados Unidos es la de 850 MHz. ¿Cuál es la longitud de onda en metros de estas ondas de radio?

Respuesta:

0,353 m = 35,3 cm

La química en la vida cotidiana

Comunicación inalámbrica



FIGURA 6.4 Las torres de radio y de telefonía móvil se utilizan normalmente para transmitir radiación electromagnética de gran longitud de onda. Cada vez más, las torres de telefonía móvil se diseñan para integrarse en el paisaje, como la torre de telefonía móvil de Tucson (Arizona) (a la derecha), que parece una palmera (créditos: a la izquierda: modificación del trabajo de Sir Mildred Pierce; en el centro: modificación del trabajo de M. O. Stevens).

Muchas tecnologías valiosas operan en la región de frecuencias de radio (3 kHz-300 GHz) del espectro electromagnético. En el extremo de baja frecuencia (baja energía, larga longitud de onda) de esta región se encuentran las señales de radio AM (amplitud modulada) (540-2830 kHz) que pueden recorrer largas distancias. Las señales de radio FM (frecuencia modulada) se utilizan en frecuencias más altas (87,5-108,0 MHz). En la radio AM, la información se transmite variando la amplitud de la onda (Figura 6.5). En cambio, en la radio FM la amplitud es constante y la frecuencia instantánea varía.

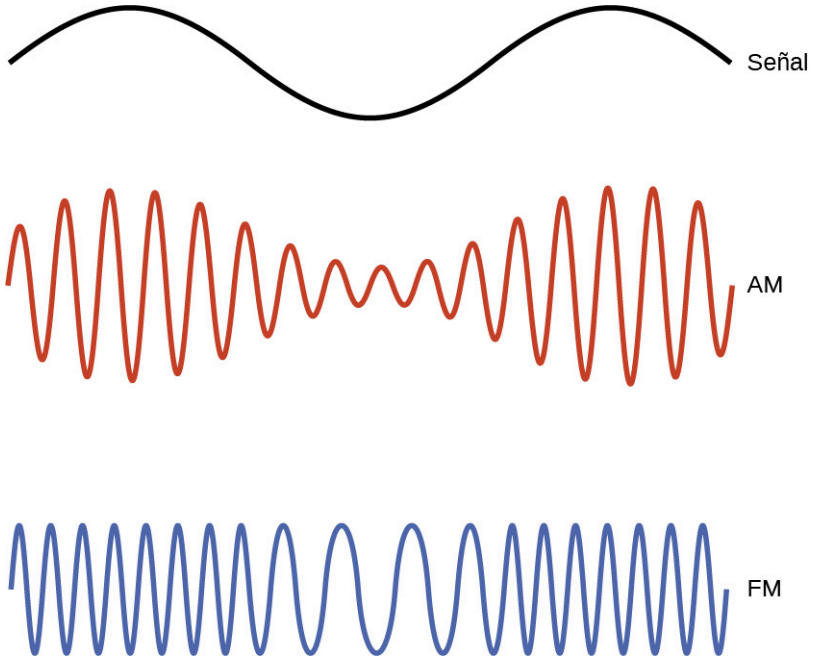


FIGURA 6.5 Este esquema muestra cómo se puede utilizar la modulación de amplitud (AM) y la modulación de frecuencia (FM) para transmitir una onda de radio.

Otras tecnologías también operan en la porción de ondas de radio del espectro electromagnético. Por ejemplo, las señales de telefonía móvil 4G son de aproximadamente 880 MHz, mientras que las señales del Sistema de Posicionamiento Global (Global Positioning System. GPS) operan a 1,228 y 1,575 GHz, las redes de tecnología inalámbrica de área local (Wi-Fi) operan entre 2,4 y 5 GHz, y los sensores de peaje de las autopistas operan a 5,8 GHz. Las frecuencias asociadas a estas aplicaciones son convenientes porque estas ondas tienden a ser poco absorbidas por los materiales de construcción habituales.

Un fenómeno especialmente característico de las ondas se produce cuando dos o más ondas entran en contacto:

Interfieren entre sí. La Figura 6.6 muestra los **patrones de interferencia** que surgen cuando la luz pasa a través de rendijas estrechas separadas por una longitud de onda. Los patrones de franjas que se producen dependen de la longitud de onda, estando las franjas más espaciadas para la luz de menor longitud de onda que pasa a través de un determinado conjunto de rendijas. Cuando la luz pasa a través de las dos rendijas, cada una de ellas actúa como una nueva fuente, lo que da lugar a dos ondas estrechamente espaciadas que entran en contacto en el detector (la cámara en este caso). Las regiones oscuras en la Figura 6.6 corresponden a las regiones donde los picos de la onda de una rendija coinciden con los valles de la onda de la otra rendija (interferencia destructiva), mientras que las regiones más brillantes corresponden a las regiones donde los picos de las dos ondas (o sus dos valles) coinciden (interferencia constructiva). Del mismo modo, cuando se lanzan dos piedras juntas en un estanque, se aprecian patrones de interferencia en las interacciones entre las ondas producidas por las piedras. Estos patrones de interferencia no pueden ser explicados por partículas que se mueven según las leyes de la mecánica clásica.

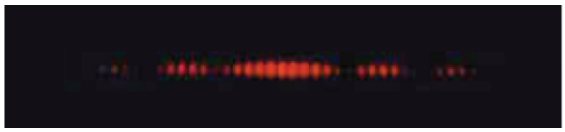


FIGURA 6.6 Se muestran los patrones de franjas de interferencia para la luz que pasa a través de dos rendijas estrechas muy espaciadas. El espaciado de las franjas depende de la longitud de onda, estando las franjas más espaciadas para la luz azul de menor longitud de onda (créditos: PASCO).

Retrato de un químico

Dorothy Crowfoot Hodgkin

Los rayos X presentan longitudes de onda de aproximadamente 0,01 a 10 nm. Dado que estas longitudes de onda son comparables a los espacios entre los átomos de un sólido cristalino, los rayos X se dispersan cuando atraviesan los cristales. Los rayos dispersos sufren interferencias constructivas y destructivas que crean un patrón de difracción específico, que puede medirse y utilizarse para determinar con precisión las posiciones de los átomos dentro del cristal. Este fenómeno de difracción de rayos X es la base de técnicas muy potentes que permiten determinar la estructura molecular. Una de las pioneras que aplicó esta potente tecnología a importantes sustancias bioquímicas fue Dorothy Crowfoot Hodgkin.

Nacida en El Cairo, Egipto, en 1910, de padres británicos, la fascinación de Dorothy por la química se fomentó desde muy temprano. A los 11 años se matriculó en una prestigiosa escuela de gramática inglesa, donde fue una de las dos únicas niñas a las que se les permitió estudiar química. Cuando cumplió 16 años, su madre, Molly, le regaló un libro sobre cristalografía de rayos X, que tuvo un profundo impacto en la trayectoria de su carrera. Estudió química en la Universidad de Oxford, donde se graduó *summa cum laude* en 1932 y acto seguido entró en la Universidad de Cambridge para cursar un doctorado. En Cambridge, Dorothy reconoció la promesa de la cristalografía de rayos X para la determinación de la estructura de las proteínas, realizando investigaciones que le permitieron obtener un doctorado en 1937. A lo largo de su fructífera carrera, la Dra. Hodgkin determinó las estructuras de varias biomoléculas importantes, como el yoduro de colesterol, la penicilina y la vitamina B12. En reconocimiento a sus logros en el uso de las técnicas de rayos X para dilucidar las estructuras de las sustancias bioquímicas, se le otorgó el Premio Nobel de Química de 1964. En 1969, dirigió un equipo de científicos que dedujo la estructura de la insulina, lo que facilitó la producción masiva de esta hormona y supuso un gran avance en el tratamiento de los pacientes diabéticos de todo el mundo. La Dra. Hodgkin siguió colaborando con la comunidad científica internacional, obteniendo numerosas distinciones y premios antes de su muerte en 1993.

No todas las ondas son ondas viajeras. Las **ondas** (conocidas como **ondas estacionarias**) permanecen limitadas a una región del espacio. Como veremos, las ondas estacionarias desempeñan un papel importante en nuestra comprensión de la estructura electrónica de átomos y moléculas. El ejemplo más sencillo de una onda estacionaria es una onda unidimensional asociada a una cuerda que vibra y que se mantiene fija en sus dos extremos. La Figura 6.7 muestra las cuatro ondas estacionarias de menor energía (la onda fundamental y los tres armónicos más bajos) para una cuerda que vibra con una amplitud determinada. Aunque el movimiento de la cuerda se encuentra en su mayor parte dentro de un plano, la propia onda se considera unidimensional, ya que se encuentra a lo largo de la longitud de la cuerda. El movimiento de los segmentos de cuerda en una dirección perpendicular a la longitud de

ella genera ondas y así la amplitud de estas es visible como el desplazamiento máximo de las curvas que se ven en la Figura 6.7. La observación clave de la figura es *que solo pueden formarse aquellas ondas que tengan un número entero, n, de semilongitudes de onda entre los puntos extremos*. Un sistema con puntos finales fijos como este restringe el número y el tipo de las posibles formas de onda. Este es un ejemplo de **cuantización** en el que solo se observan valores discretos de un conjunto más general de valores continuos de alguna propiedad. Otra observación importante es que las ondas armónicas (aquellas ondas que muestran más de media longitud de onda) tienen todas uno o más puntos entre los dos puntos extremos que no están en movimiento. Estos puntos especiales son los **nodos**. Las energías de las ondas estacionarias con una amplitud dada en una cuerda vibrante aumentan con el número de semilongitudes *n* de onda. Dado que el número de nodos es *n* - 1, también se puede decir que la energía depende del número de nodos, aumentando generalmente a medida que el número de estos aumenta.

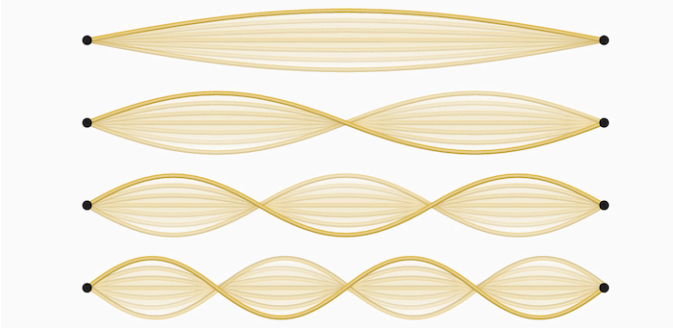


FIGURA 6.7 Una cuerda que vibra muestra ondas estacionarias unidimensionales. Como los dos extremos de la cuerda se mantienen fijos, solo se pueden formar ondas con un número entero de semilongitudes de onda. Los puntos de la cuerda entre los puntos extremos que no se mueven se llaman nodos.

Se muestra un ejemplo de ondas estacionarias bidimensionales en la Figura 6.8 donde se ven los patrones de vibración en una superficie plana. Aunque las amplitudes vibratorias no pueden verse como en la cuerda vibrante, los nodos se hicieron visibles espolvoreando la superficie del tambor con un polvo que se acumula en las zonas de la superficie que tienen un desplazamiento mínimo. En las ondas estacionarias unidimensionales, los nodos eran puntos en la línea, pero en las ondas estacionarias bidimensionales, los nodos son líneas en la superficie (para las ondas estacionarias tridimensionales, los nodos son superficies bidimensionales dentro del volumen tridimensional).

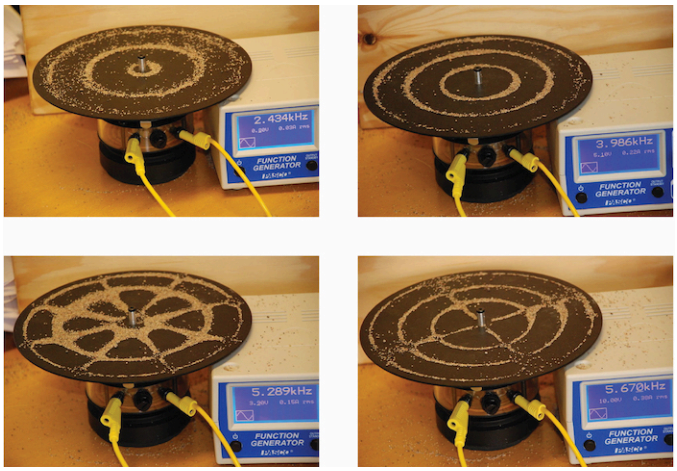


FIGURA 6.8 Las ondas estacionarias bidimensionales pueden visualizarse en una superficie vibratoria. La superficie fue espolvoreada con un polvo que se acumula cerca de las líneas nodales. Hay dos tipos de nodos visibles: los nodos radiales (círculos) y los nodos angulares (radios).

ENLACE AL APRENDIZAJE

Puede ver la formación de varios nodos radiales aquí (http://openstax.org/l/16radnodes) mientras la cantante Imogen Heap proyecta su voz a través de un tambor de caldera.

La radiación de cuerpo negro y la catástrofe ultravioleta

Las últimas décadas del siglo XIX fueron testigo de una intensa actividad de investigación para comercializar la recién descubierta iluminación eléctrica. Para ello era necesario conocer mejor las distribuciones de la luz emitida por las distintas fuentes consideradas. La iluminación artificial suele estar diseñada para imitar la luz solar natural dentro de las limitaciones de la tecnología existente. Esta iluminación consiste en un rango de frecuencias ampliamente distribuidas que forman un **espectro continuo**. La Figura 6.9 muestra la distribución de la longitud de onda para la luz solar. La radiación más intensa se encuentra en la región visible, mientras que la intensidad disminuye rápidamente en el caso de la luz ultravioleta (UV) de menor longitud de onda, y más lentamente en el caso de la luz infrarroja (IR) de mayor longitud de onda.

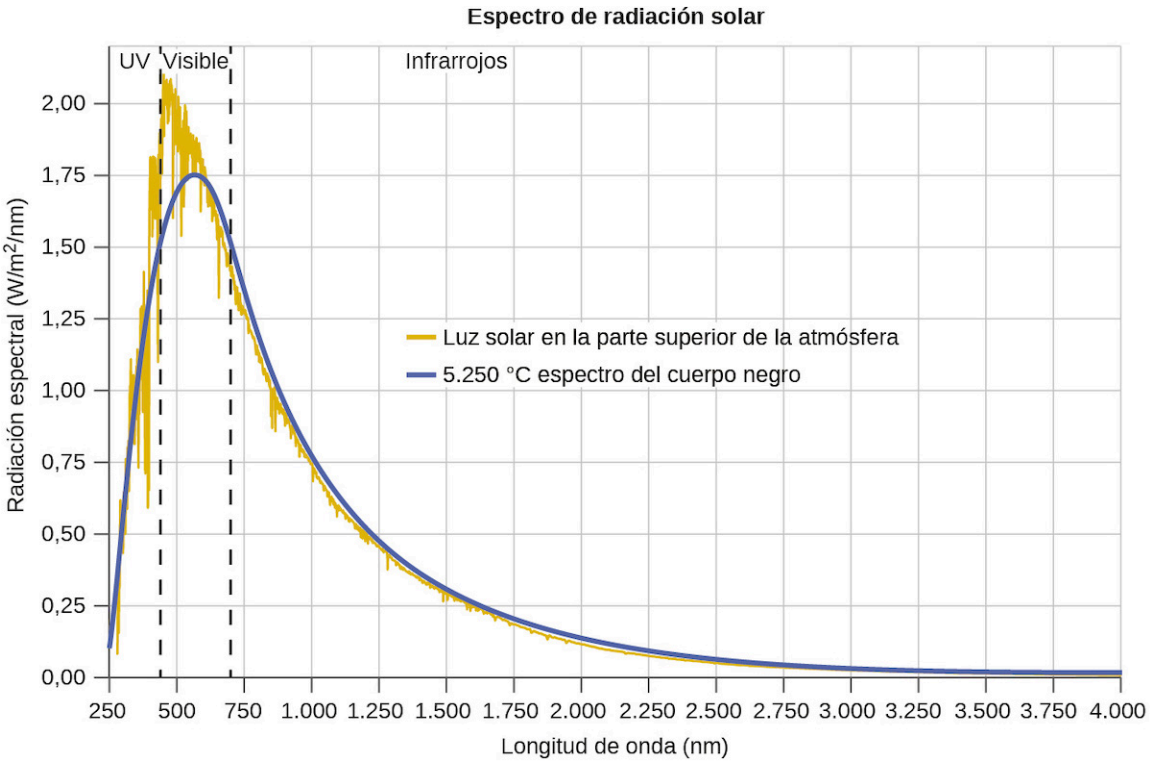


FIGURA 6.9 La distribución espectral (intensidad de la luz frente a la longitud de onda) de la luz solar llega a la atmósfera terrestre en forma de luz ultravioleta (UV), luz visible y luz infrarroja (IR). La luz solar no absorbida en la parte superior de la atmósfera tiene una distribución que coincide aproximadamente con la distribución teórica de un cuerpo negro a 5.250 °C, representada por la curva azul (créditos: modificación del trabajo de la Sociedad Estadounidense de Pruebas y Materiales [American Society for Testing and Materials, ASTM], espectros de referencia terrestre para la evaluación del rendimiento fotovoltaico).

En la Figura 6.9, la distribución solar se compara con una distribución representativa, denominada espectro del cuerpo negro, que corresponde a una temperatura de 5250 °C. El espectro del cuerpo negro se ajusta bastante bien al espectro solar. Un **cuerpo negro** es un emisor ideal que se aproxima al comportamiento de muchos materiales cuando se calientan. Es "ideal" en el mismo sentido que un gas ideal es una representación conveniente y sencilla de los gases reales que funciona bien, siempre que la presión no sea demasiado alta ni la temperatura demasiado baja. Una buena aproximación a un cuerpo negro que se puede utilizar para observar la radiación de cuerpo negro es un horno metálico que se pueda calentar a temperaturas muy altas. El horno tiene un pequeño orificio que permite observar la luz que se emite en su interior con un espectrómetro a fin de medir las longitudes de onda y sus intensidades. La Figura 6.10 muestra las curvas resultantes para algunas temperaturas representativas. Cada distribución depende de un solo parámetro: la temperatura. Los máximos de las curvas del cuerpo negro, $\lambda_{máx.}$, se desplazan a longitudes de onda más cortas a medida que aumenta la temperatura, lo que refleja la observación de que los metales que se calientan a altas temperaturas comienzan a brillar con un rojo más oscuro que se vuelve más brillante a medida que aumenta la temperatura, llegando a ser blanco a temperaturas muy altas, ya que las intensidades de todas las longitudes de onda visibles se vuelven apreciables. Esta observación común fue el núcleo de la primera paradoja que mostró las limitaciones fundamentales de la física clásica que examinaremos.

Los físicos dedujeron expresiones matemáticas para las curvas del cuerpo negro utilizando conceptos bien

aceptados de las teorías de la mecánica clásica y el electromagnetismo clásico. Las expresiones teóricas como funciones de la temperatura se ajustan bien a las curvas experimentales del cuerpo negro observadas en las longitudes de onda más largas, pero muestran discrepancias significativas en las longitudes de onda más cortas. Las curvas teóricas no solo no mostraban un pico, sino que mostraban absurdamente que la intensidad se hacía infinitamente grande a medida que la longitud de onda se hacía más pequeña, lo que implicaría que los objetos cotidianos a temperatura ambiente deberían emitir grandes cantidades de luz ultravioleta. Esto se conoció como la "catástrofe ultravioleta" porque nadie pudo encontrar ningún problema en el tratamiento teórico que pudiera llevar a un comportamiento tan poco realista en la longitud de onda corta. Finalmente, hacia 1900, Max Planck dedujo una expresión teórica para la radiación de cuerpo negro que se ajustaba exactamente a las observaciones experimentales (dentro del error experimental). Planck desarrolló su tratamiento teórico ampliando los trabajos anteriores que se habían basado en la premisa de que los átomos que componen el horno vibraban a frecuencias crecientes (o longitudes de onda decrecientes) a medida que aumentaba la temperatura, siendo estas vibraciones la fuente de la radiación electromagnética emitida. Pero, mientras que los tratamientos anteriores habían permitido que los átomos vibrantes tuvieran cualquier valor de energía que se dedujo a partir de un conjunto continuo de energías (perfectamente razonable, según la física clásica), Planck descubrió que al restringir las energías vibratorias a valores discretos para cada frecuencia, podía deducir una expresión para la radiación de cuerpo negro que tenía correctamente la intensidad cayendo rápidamente en las longitudes de onda cortas de la región UV.

$$E = nh\nu,\ n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots$$

La cantidad h es una constante que ahora se conoce como la constante de Planck, en su honor. Aunque Planck se alegró de haber resuelto la paradoja de la radiación de cuerpo negro, le molestaba que para ello tuviera que suponer que los átomos vibrantes requerían energías cuantizadas, algo que no pudo explicar. El valor de la constante de Planck es muy pequeño, $6{,}626 \times 10^{-34}$ julio segundo (J s), lo que ayuda a explicar por qué la cuantización de la energía no se había observado anteriormente en los fenómenos macroscópicos.

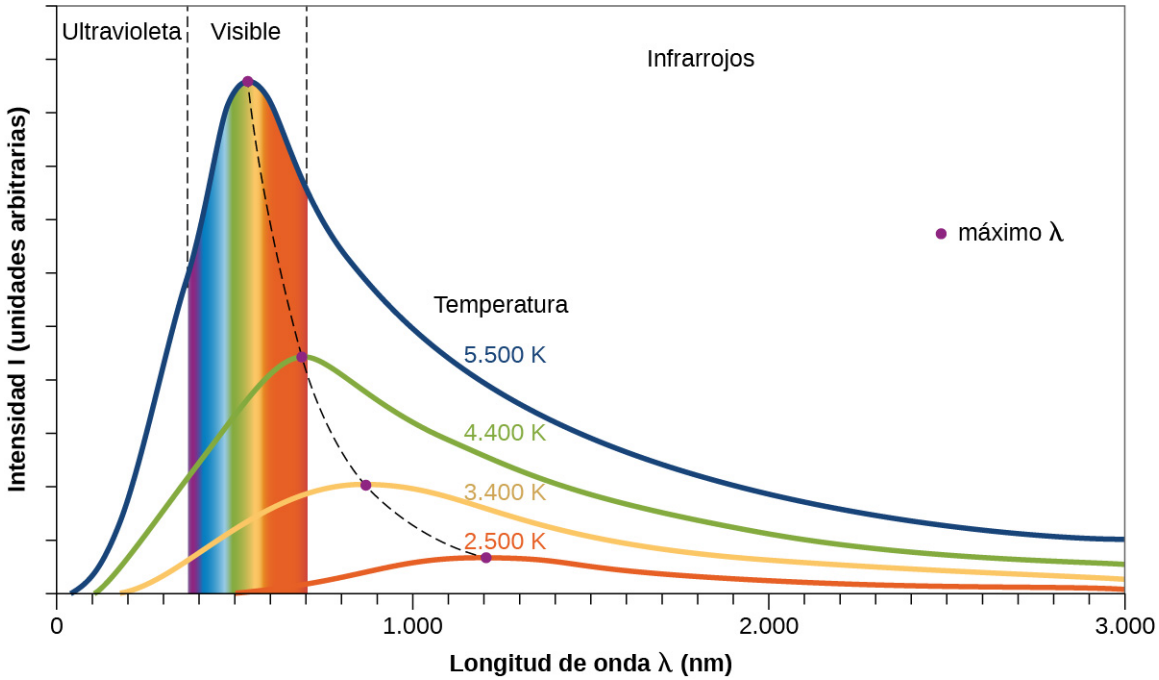


FIGURA 6.10 Se muestran las curvas de distribución espectral de cuerpo negro para algunas temperaturas representativas.

El efecto fotoeléctrico

La siguiente paradoja de la teoría clásica que había que resolver se refería al efecto fotoeléctrico (Figura 6.11). Se había observado que los electrones podían ser expulsados de la superficie limpia de un metal cuando se proyectaba sobre ella una luz con una frecuencia superior a algún umbral. Sorprendentemente, la energía cinética de los electrones expulsados no dependía del brillo de la luz, sino que aumentaba con el incremento de la frecuencia de la luz. Dado que los electrones del metal tenían cierta energía de enlace que los mantenía allí, la luz incidente debía tener más energía para liberar los electrones. Según la teoría clásica de las ondas, la energía de una onda depende

de su intensidad (que depende de su amplitud), no de su frecuencia. Parte de estas observaciones fue que el número de electrones expulsados en un periodo de tiempo determinado aumentaba a medida que aumentaba la luminosidad. En 1905, Albert Einstein pudo resolver la paradoja incorporando los hallazgos de cuantización de Planck a la desacreditada visión de la luz como partícula (Einstein ganó realmente su premio Nobel por este trabajo y no por sus teorías de la relatividad por las que es más famoso).

Einstein argumentó que las energías cuantizadas que Planck había postulado en su tratamiento de la radiación de cuerpo negro podían aplicarse a la luz en el efecto fotoeléctrico, de modo que la luz que incidía en la superficie metálica no debía verse como una onda, sino como un flujo de partículas (más tarde llamadas **fotones**) cuya energía dependía de su frecuencia, según la fórmula de Planck, $E = h\nu$ (o, en términos de longitud de onda utilizando $c = \nu\lambda$, $E = \frac{hc}{\lambda}$). Los electrones eran expulsados cuando fotones con suficiente energía los golpeaban (una frecuencia superior al umbral). Cuanto mayor sea la frecuencia, mayor será la energía cinética impartida a los electrones que escapan por las colisiones. Einstein también argumentó que la intensidad de la luz no dependía de la amplitud de la onda entrante, sino que correspondía al número de fotones que incidían en la superficie en un periodo de tiempo determinado. Esto explica por qué el número de electrones expulsados aumenta con el incremento de la luminosidad, ya que cuanto mayor es el número de fotones entrantes, mayor es la probabilidad de que colisionen con algunos de los electrones.

Con los descubrimientos de Einstein, la naturaleza de la luz adquirió un nuevo aire de misterio. Aunque muchos fenómenos de la luz podían explicarse en términos de ondas o de partículas, algunos fenómenos, como los patrones de interferencia obtenidos cuando la luz pasa a través de una doble rendija, eran completamente contrarios a una visión de partículas de la luz, mientras que otros fenómenos, como el efecto fotoeléctrico, eran completamente contrarios a una visión de ondas de la luz. De alguna manera, en un nivel fundamental profundo que aún no se comprende del todo, la luz es a la vez onda y partícula. Esto se conoce como **dualidad onda-partícula**.

$$E = h\nu$$

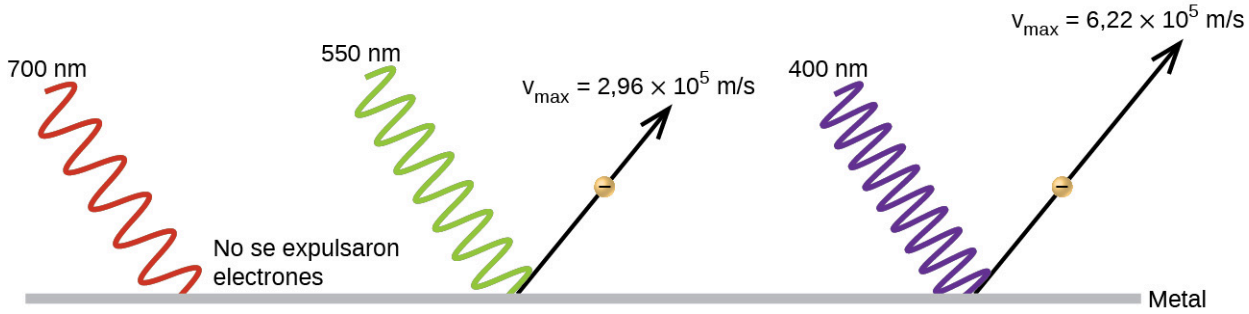


FIGURA 6.11 Los fotones de baja frecuencia no tienen suficiente energía para provocar la expulsión de electrones por efecto fotoeléctrico. En cualquier frecuencia de luz por encima de la frecuencia umbral, la energía cinética de un electrón expulsado aumentará linealmente con la energía del fotón entrante.

EJEMPLO 6.2

Cálculo de la energía de la radiación

Cuando vemos la luz de un letrero de neón, estamos observando la radiación de los átomos de neón excitados. Si esta radiación tiene una longitud de onda de 640 nm, ¿cuál es la energía del fotón emitido?

Solución

Utilizamos la parte de la ecuación de Planck que incluye la longitud de onda, λ, y convertimos las unidades de nanómetros a metros para que las unidades de λ y c sean las mismas.

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

$$E = \frac{(6{,}626 \times 10^{-34}\,\text{J}\cdot\cancel{\text{s}})(2{,}998 \times 10^{8}\,\text{m}\cdot\cancel{\text{s}}^{-1})}{(640\,\cancel{\text{nm}})\left(\frac{1\,\text{m}}{10^{9}\,\cancel{\text{nm}}}\right)}$$

$$E = 3{,}10 \times 10^{-19}\,\text{J}$$

Compruebe lo aprendido

Las microondas de un horno tienen una frecuencia específica que calienta las moléculas de agua contenidas en los alimentos. (Esta es la razón por la que la mayoría de los plásticos y el vidrio no se calientan en un horno microondas: no contienen moléculas de agua). Esta frecuencia es de aproximadamente 3×10^{9} Hz. ¿Cuál es la energía de un fotón en estas microondas?

Respuesta:

2×10^{-24} J.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Utilice este programa de simulación (http://openstax.org/l/16photelec) para experimentar con el efecto fotoeléctrico y ver cómo la intensidad, la frecuencia, el tipo de metal y otros factores influyen en los fotones expulsados.

EJEMPLO 6.3

Efecto fotoeléctrico

Identifique cuáles de las siguientes afirmaciones son falsas y, si es necesario, cambie la palabra o frase en cursiva para hacerlas verdaderas, de acuerdo con la explicación de Einstein sobre el efecto fotoeléctrico.

(a) El aumento de la luminosidad de la luz entrante *aumenta* la energía cinética de los electrones expulsados.

(b) El aumento de la *longitud de onda* de la luz entrante aumenta la energía cinética de los electrones expulsados.

(c) El aumento de la luminosidad de la luz entrante *aumenta* el número de electrones expulsados.

(d) El aumento de la *frecuencia* de la luz entrante puede aumentar el número de electrones expulsados.

Solución

(a) Falso. El aumento del brillo de la luz entrante *no tiene ningún efecto* sobre la energía cinética de los electrones expulsados. Solo la energía, no el número ni la amplitud de los fotones, influye en la energía cinética de los electrones.

(b) Falso. Al aumentar la *frecuencia* de la luz entrante, aumenta la energía cinética de los electrones expulsados. La frecuencia es proporcional a la energía e inversamente proporcional a la longitud de onda. Las frecuencias por encima del valor umbral transfieren el exceso de energía a la energía cinética de los electrones.

(c) Verdadero. Como el número de colisiones con los fotones aumenta con la luz más brillante, el número de electrones expulsados aumenta.

(d) Verdadero con respecto a la energía umbral que une los electrones al metal. Por debajo de este umbral, los electrones no se emiten y, por encima de él, sí. Una vez superado el valor umbral, el aumento de la frecuencia no incrementa el número de electrones expulsados

Compruebe lo aprendido

Calcule la energía umbral en kJ/mol de los electrones en el aluminio, dado que el fotón de menor frecuencia para el que se observa el efecto fotoeléctrico es de $9{,}87 \times 10^{14}$ Hz.

Respuesta:
394 kJ/mol.

Espectros de líneas

Otra paradoja dentro de la teoría electromagnética clásica con la que lucharon los científicos a finales del siglo XIX tenía que ver con la luz emitida por los átomos y las moléculas. Cuando los sólidos, líquidos o gases condensados se calientan lo suficiente, irradian parte del exceso de energía en forma de luz. Los fotones producidos de esta manera tienen un rango de energías y, por lo tanto, producen un espectro continuo en el que está presente una serie ininterrumpida de longitudes de onda. La mayor parte de la luz generada por las estrellas (entre ellas, nuestro Sol) se produce de esta manera. Se pueden ver todas las longitudes de onda visibles de la luz solar utilizando un prisma para separarlas. Como puede verse en la Figura 6.9, la luz solar también contiene luz ultravioleta (longitudes de onda más cortas) y luz infrarroja (longitudes de onda más largas), que pueden detectarse con instrumentos, pero que son invisibles para el ojo humano. Los sólidos incandescentes (que brillan), como los filamentos de tungsteno de las luces incandescentes, también emiten luz que contiene todas las longitudes de onda de la luz visible. Estos espectros continuos pueden aproximarse a menudo mediante curvas de radiación de cuerpo negro a alguna temperatura adecuada, como las que se muestran en la Figura 6.10.

A diferencia de los espectros continuos, la luz también puede presentarse en forma de espectros discretos o **espectros de líneas** o con anchos de línea muy estrechos intercalados en las regiones espectrales, como los que se muestran en la Figura 6.13. Si se excita un gas a baja presión parcial usando una corriente eléctrica, o si se calienta, producirá espectros de líneas. Las bombillas fluorescentes y los carteles de neón funcionan así (Figura 6.12). Cada elemento muestra su propio conjunto característico de líneas, al igual que las moléculas, aunque sus espectros suelen ser mucho más complicados.



FIGURA 6.12 Los carteles de neón funcionan excitando un gas a baja presión parcial mediante una corriente eléctrica. Este cartel muestra los elaborados efectos artísticos que se pueden conseguir (créditos: Dave Shaver).

Cada línea de emisión consta de una sola longitud de onda de luz, lo que implica que la luz emitida por un gas consta de un conjunto de energías discretas. Por ejemplo, cuando una descarga eléctrica atraviesa un tubo que contiene hidrógeno gaseoso a baja presión, las moléculas de H_2 se rompen en átomos de H separados y vemos un color azul-rosado. Cuando la luz pasa través de un prisma se obtiene un espectro de líneas, lo que indica que está compuesta por fotones de cuatro longitudes de onda visibles, como se muestra en la Figura 6.13.

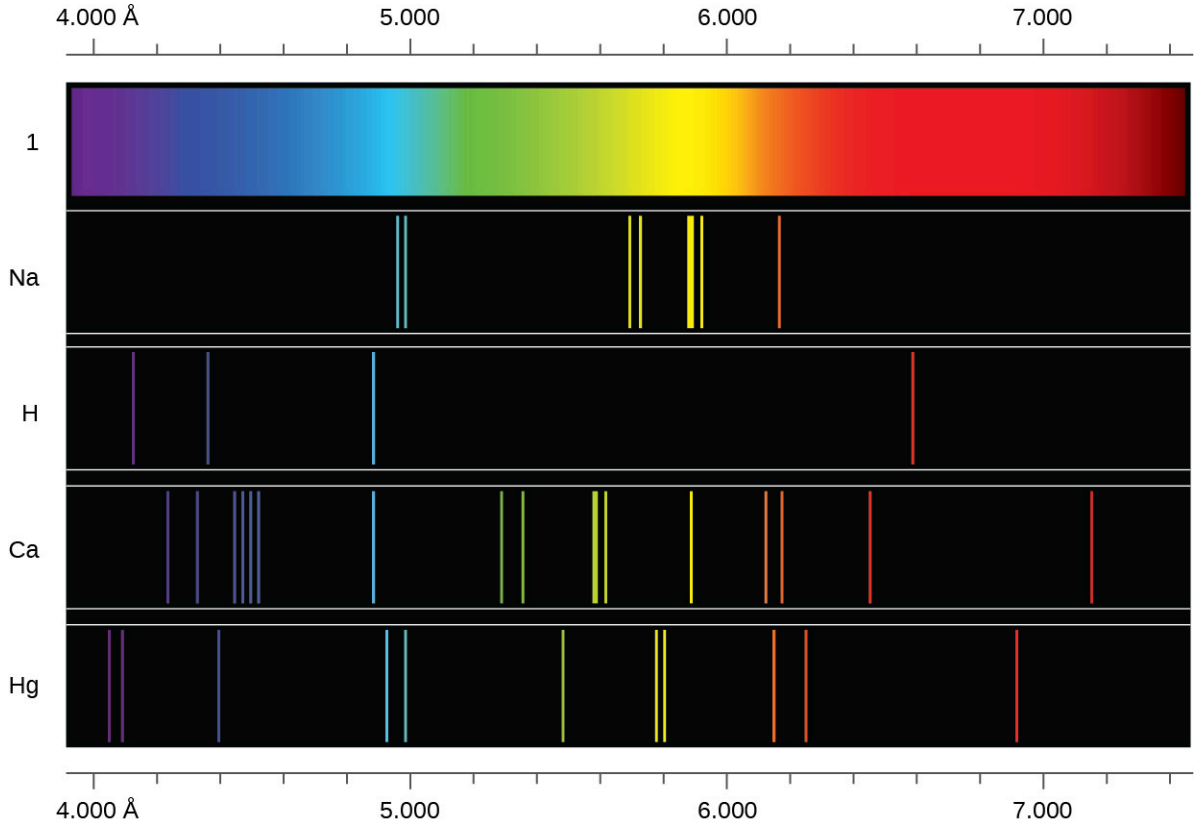


FIGURA 6.13 Compare los dos tipos de espectros de emisión: el espectro continuo de la luz blanca (arriba) y los espectros de líneas de luz de los átomos excitados de sodio, hidrógeno, calcio y mercurio.

El origen de los espectros discretos en los átomos y las moléculas era extremadamente desconcertante para los científicos de finales del siglo XIX ya que, según la teoría electromagnética clásica, solo deberían observarse espectros continuos. Aún más desconcertante, en 1885, Johann Balmer fue capaz de deducir una ecuación empírica que relacionaba las cuatro longitudes de onda visibles de la luz emitida por los átomos de hidrógeno con números enteros. Esa ecuación es la siguiente, en la que k es una constante:

$$\frac{1}{\lambda} = k\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}\right), \; n \text{ n} = 3,\ 4,\ 5,\ 6$$

Se encontraron otras líneas discretas para el átomo de hidrógeno en las regiones UV e IR. Johannes Rydberg generalizó el trabajo de Balmer y desarrolló una fórmula empírica que predecía todas las líneas de emisión del hidrógeno, no solo las restringidas al rango visible, donde, n_1 y n_2 son números enteros, $n_1 < n_2$, y R_∞ es la constante de Rydberg ($1{,}097 \times 10^7\ \text{m}^{-1}$).

$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

Ya a finales del siglo XIX, la espectroscopia era una ciencia muy precisa, por lo que las longitudes de onda del hidrógeno se medían con gran exactitud, lo que implicaba que la constante de Rydberg también podía determinarse con gran precisión. En su momento, parecía asombroso que una fórmula tan sencilla como la de Rydberg pudiera dar cuenta de mediciones tan precisas, pero fue la explicación final de los espectros de emisión por parte de Neils Bohr en 1913 la que acabó por convencer a los científicos de que debían abandonar la física clásica e impulsó el desarrollo de la mecánica cuántica moderna.

6.2 El modelo de Bohr

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir el modelo de Bohr del átomo de hidrógeno
- Utilizar la ecuación de Rydberg para calcular las energías de la luz emitida o absorbida por los átomos de hidrógeno

Tras los trabajos de Ernest Rutherford y sus colegas a principios del siglo XX, estaba bien establecida la idea de que los átomos están formados por pequeños núcleos densos rodeados de electrones más ligeros y aun más pequeños que se mueven continuamente alrededor del núcleo. Esta imagen se denominó modelo planetario, ya que imaginaba el átomo como un "sistema solar" en miniatura en el que los electrones orbitaban alrededor del núcleo como los planetas alrededor del Sol. El átomo más simple es el hidrógeno, que consiste en un solo protón como núcleo alrededor del cual se mueve un solo electrón. La fuerza electrostática que atrae al electrón hacia el protón depende únicamente de la distancia entre las dos partículas. Sin embargo, esta descripción mecánica clásica del átomo es incompleta, ya que un electrón que se mueve en una órbita elíptica estaría acelerando (cambiando de dirección) y, según el electromagnetismo clásico, debería emitir continuamente radiación electromagnética. Esta pérdida de energía orbital debería dar lugar a que la órbita del electrón se hiciera cada vez más pequeña hasta entrar en espiral en el núcleo, lo que implica que los átomos son intrínsecamente inestables.

En 1913, Niels Bohr intentó resolver la paradoja atómica ignorando la predicción del electromagnetismo clásico de que el electrón en órbita del hidrógeno emitiría luz continuamente. En cambio, incorporó a la descripción mecánica clásica del átomo las ideas de Planck sobre la cuantización y el hallazgo de Einstein de que la luz está formada por fotones cuya energía es proporcional a su frecuencia. Bohr asumió que el electrón que orbita el núcleo normalmente no emite ninguna radiación (la hipótesis del estado estacionario), pero emitiría o absorbería un fotón si se moviera a una órbita diferente. La energía absorbida o emitida reflejaría las diferencias en las energías orbitales según esta ecuación:

$$|\Delta E| = |E_\text{f} - E_\text{i}| = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

En esta ecuación, h es la constante de Planck, y E_i y E_f son las energías orbitales inicial y final, respectivamente. Se utiliza el valor absoluto de la diferencia de energía ya que las frecuencias y las longitudes de onda son siempre positivas. En lugar de permitir valores continuos de energía, Bohr asumió que las energías de estos electrones orbitales estaban cuantizadas:

$$E_n = -\frac{k}{n^2},\ n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots$$

En esta expresión, k es una constante que comprende constantes fundamentales como la masa y la carga del electrón y la constante de Planck. Insertando la expresión de las energías orbitales en la ecuación de ΔE se obtiene

$$\Delta E = k\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = \frac{hc}{\lambda}$$

o

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{k}{hc}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

que es idéntica a la ecuación de Rydberg en la que $R_\infty = \frac{k}{hc}$. Cuando Bohr calculó su valor teórico para la constante de Rydberg, R_∞, y lo comparó con el valor aceptado experimentalmente, obtuvo una excelente concordancia. Dado que la constante de Rydberg era una de las constantes que se medían con mayor precisión en aquella época, este nivel de concordancia era asombroso y significaba que el **modelo de Bohr** se tomaba en serio, a pesar de las muchas suposiciones que Bohr necesitaba para deducirlo.

Los niveles de energía más bajos se muestran en la Figura 6.14. Una de las leyes fundamentales de la física es que

la materia es más estable con la menor energía posible. Así, el electrón de un átomo de hidrógeno suele moverse en la órbita $n = 1$, la órbita en la que tiene la menor energía. Cuando el electrón se encuentra en esta órbita de mínima energía, se dice que el átomo está en su **estado fundamental electrónico** (o simplemente estado fundamental). Si el átomo recibe energía de una fuente externa, es posible que el electrón se mueva a una órbita con un valor n más alto y el átomo se encuentra ahora en un **estado electrónico excitado** (o simplemente un estado excitado) con una energía más alta. Cuando un electrón pasa de un estado excitado (órbita de mayor energía) a un estado menos excitado, o estado fundamental, la diferencia de energía se emite en forma de fotón. Del mismo modo, si un fotón es absorbido por un átomo, la energía del fotón hace que un electrón pase de una órbita de menor energía a otra más excitada. Podemos relacionar la energía de los electrones en los átomos con lo que hemos aprendido anteriormente sobre la energía. La ley de conservación de energía dice que no podemos crear ni destruir energía. Así, si se requiere una cierta cantidad de energía externa para excitar un electrón de un nivel energético a otro, esa misma cantidad de energía se liberará cuando el electrón vuelva a su estado inicial (Figura 6.15).

Dado que el modelo de Bohr implicaba un solo electrón, también podía aplicarse a los iones de un solo electrón de He^{+}, Li^{2+}, Be^{3+}, etc., que solo se diferencian del hidrógeno en sus cargas nucleares, por lo que los átomos e iones de un solo electrón se denominan colectivamente átomos hidrogenoides. La expresión de energía para los átomos hidrogenoides es una generalización de la energía del átomo de hidrógeno, en la que Z es la carga nuclear (+1 para el hidrógeno, +2 para el He, +3 para el Li, etc.) y k tiene un valor de $2{,}179 \times 10^{-18}$ J.

$$E_n = -\frac{kZ^2}{n^2}$$

Los tamaños de las órbitas circulares para los átomos hidrogenoides vienen dados en términos de sus radios por la siguiente expresión, en la que a_0 es una constante llamada radio de Bohr, con un valor de $5{,}292 \times 10^{-11}$ m:

$$r = \frac{n^2}{Z}\, a_0$$

La ecuación también nos muestra que a medida que aumenta la energía del electrón (al aumentar n), el electrón se encuentra a mayores distancias del núcleo. Esto se deduce de la dependencia inversa de la atracción electrostática con respecto a la distancia, ya que, a medida que el electrón se aleja del núcleo, la atracción electrostática entre él y el núcleo disminuye y se mantiene con menos fuerza en el átomo. Observe que a medida que n aumenta y las órbitas se hacen más grandes, sus energías se acercan a cero, por lo que los límites $n \longrightarrow \infty$ y $r \longrightarrow \infty$ quieren decir que $E = 0$ corresponde al límite de ionización en el que el electrón se aleja completamente del núcleo. Así, para el hidrógeno en estado fundamental $n = 1$, la energía de ionización sería:

$$\Delta E = E_{n \longrightarrow \infty} - E_1 = 0 + k = k$$

Una vez resueltas las tres paradojas extremadamente desconcertantes (la radiación de cuerpo negro, el efecto fotoeléctrico y el átomo de hidrógeno), y todas ellas relacionadas con la constante de Planck de manera fundamental, la mayoría de los físicos de la época vieron claro que las teorías clásicas que funcionaban tan bien en el mundo macroscópico eran fundamentalmente defectuosas y no podían extenderse hasta el dominio microscópico de los átomos y las moléculas. Desgraciadamente, a pesar del notable logro de Bohr al obtener una expresión teórica para la constante de Rydberg, fue incapaz de extender su teoría al siguiente átomo más simple, el He, que solo tiene dos electrones. El modelo de Bohr era muy defectuoso, ya que todavía se basaba en la noción de la mecánica clásica de órbitas precisas, un concepto que más tarde se descubrió que era insostenible en el dominio microscópico cuando se desarrolló un modelo propio de mecánica cuántica para sustituir a la mecánica clásica.

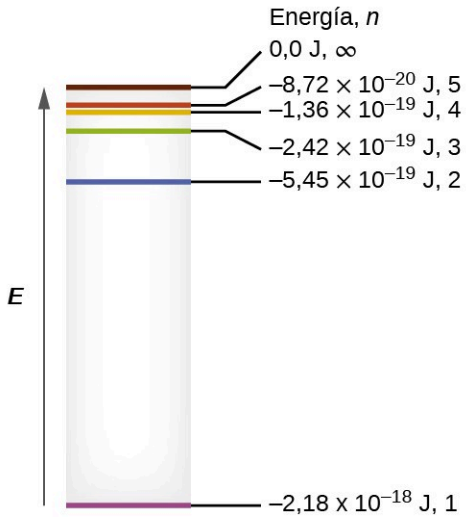


FIGURA 6.14 Números cuánticos y niveles de energía en un átomo de hidrógeno. Cuanto más negativo sea el valor calculado, menor será la energía.

EJEMPLO 6.4

Cálculo de la energía de un electrón en una órbita de Bohr

Los primeros investigadores se entusiasmaron cuando fueron capaces de predecir la energía de un electrón a una determinada distancia del núcleo en un átomo de hidrógeno. Si una chispa promueve el electrón de un átomo de hidrógeno a una órbita con $n = 3$, ¿cuál es la energía calculada del electrón, en julios?

Solución

La energía del electrón viene dada por esta ecuación:

$$E = \frac{-kZ^2}{n^2}$$

El número atómico, Z, del hidrógeno es 1; $k = 2{,}179 \times 10^{-18}$ J; y el electrón se caracteriza por un valor n de 3. Por lo tanto,

$$E = \frac{-(2{,}179 \times 10^{-18}\ \text{J}) \times (1)^2}{(3)^2} = -2{,}421 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

Compruebe lo aprendido

El electrón en la Figura 6.15 es promovido aún más a una órbita con $n = 6$. ¿Cuál es su nueva energía?

Respuesta:

$-6{,}053 \times 10^{-20}$ J.

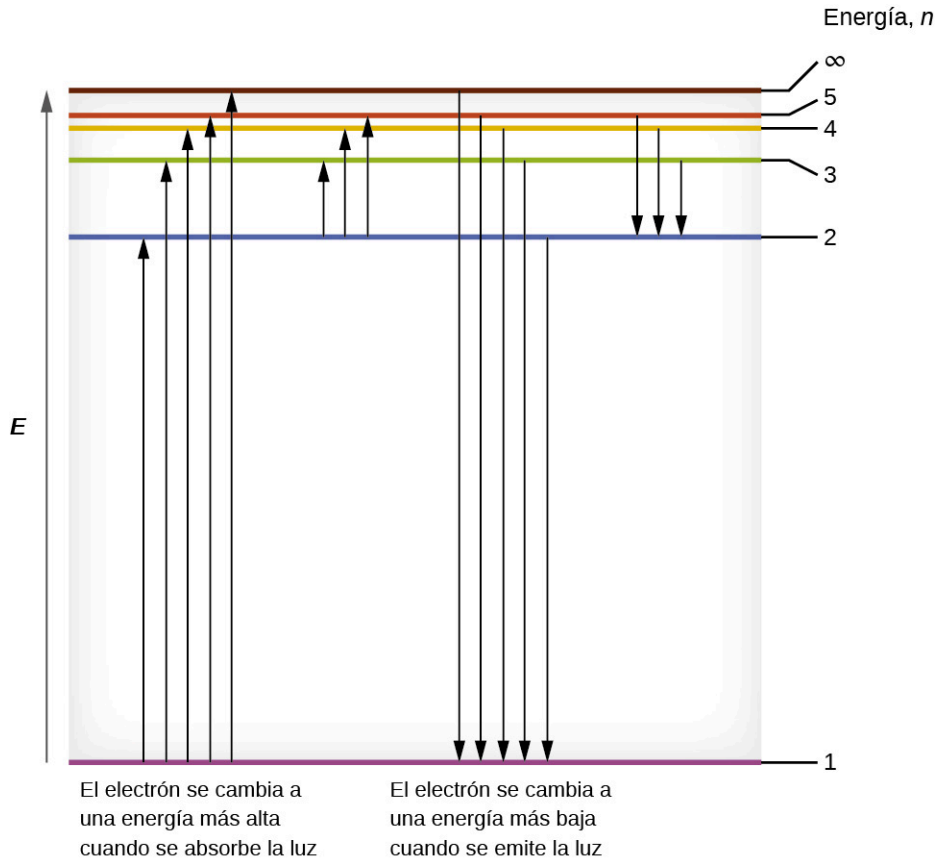


FIGURA 6.15 Las líneas horizontales muestran la energía relativa de las órbitas en el modelo de Bohr del átomo de hidrógeno y las flechas verticales representan la energía de los fotones absorbidos (izquierda) o emitidos (derecha) cuando los electrones se mueven entre estas órbitas.

EJEMPLO 6.5

Cálculo de la energía y la longitud de onda de las transiciones de los electrones en un sistema de un electrón (Bohr)

¿Cuál es la energía (en julios) y la longitud de onda (en metros) de la línea del espectro del hidrógeno que representa el movimiento de un electrón desde la órbita de Bohr con $n = 4$ a la órbita con $n = 6$? ¿En qué parte del espectro electromagnético encontramos esta radiación?

Solución

En este caso, el electrón comienza con $n = 4$, por lo que $n_1 = 4$. Llega a descansar en la órbita $n = 6$, por lo que $n_2 = 6$. La diferencia de energía entre los dos estados viene dada por esta expresión:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = 2{,}179 \times 10^{-18} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\Delta E = 2{,}179 \times 10^{-18} \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{6^2} \right) \text{ J}$$

$$\Delta E = 2{,}179 \times 10^{-18} \left(\frac{1}{16} - \frac{1}{36} \right) \text{ J}$$

$$\Delta E = 7{,}566 \times 10^{-20} \text{ J}$$

Esta diferencia de energía es positiva, lo que indica que un fotón entra en el sistema (es absorbido) para excitar el electrón desde la órbita $n = 4$ hasta la órbita $n = 6$. La longitud de onda de un fotón con esta energía se encuentra

mediante la expresión $E = \frac{hc}{\lambda}$. El reordenamiento da:

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

$$= \left(6{,}626 \times 10^{-34} \cancel{\text{J}} \cancel{\text{s}}\right) \times \frac{2{,}998 \times 10^{8} \text{ m } \cancel{\text{s}}^{-1}}{7{,}566 \times 10^{-20} \cancel{\text{J}}}$$

$$= 2{,}626 \times 10^{-6} \text{ m}$$

De la ilustración del espectro electromagnético en Energía electromagnética, podemos ver que esta longitud de onda se encuentra en la porción infrarroja del espectro electromagnético.

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es la energía en julios y la longitud de onda en metros del fotón producido cuando un electrón cae del nivel n = 5 al n = 3 en un ion He^+ (Z = 2 para He^+)?

Respuesta:
$6{,}198 \times 10^{-19}$ J; $3{,}205 \times 10^{-7}$ m.

El modelo de Bohr del átomo de hidrógeno permite comprender el comportamiento de la materia a nivel microscópico, pero no explica las interacciones electrón-electrón en los átomos con más de un electrón. Introduce varias características importantes de todos los modelos utilizados para describir la distribución de electrones en un átomo. Entre estas características se encuentran las siguientes:

- Las energías de los electrones (niveles de energía) en un átomo están cuantizadas, descritas por **números cuánticos**: números enteros que solo tienen un valor específico permitido y que se utilizan para caracterizar la disposición de los electrones en un átomo.
- La energía de un electrón aumenta con la distancia al núcleo.
- Las energías discretas (líneas) en los espectros de los elementos son el resultado de energías electrónicas cuantizadas.

De estas características, la más importante es el postulado de los niveles de energía cuantizados para un electrón en un átomo. Como consecuencia, el modelo sentó las bases del modelo mecánico cuántico del átomo. Bohr obtuvo el Premio Nobel de Física por sus contribuciones a la comprensión de la estructura de los átomos y su relación con las emisiones de los espectros de líneas.

6.3 Desarrollo de la teoría cuántica

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Extender a la materia el concepto de dualidad onda-partícula que se observó en la radiación electromagnética
- Comprender la idea general de la descripción mecánica cuántica de los electrones en un átomo, y que utiliza la noción de funciones de onda tridimensionales u orbitales que definen la distribución de probabilidad de encontrar un electrón en una parte concreta del espacio
- Enumerar y describir los rasgos de los cuatro números cuánticos que forman la base para especificar completamente el estado de un electrón en un átomo

El modelo de Bohr explicaba los datos experimentales del átomo de hidrógeno y era ampliamente aceptado, pero también planteaba muchas interrogantes. ¿Por qué los electrones solo orbitan a distancias fijas definidas por un único número cuántico n = 1, 2, 3, etc., pero nunca entre ellos? ¿Por qué el modelo funcionó tan bien describiendo el hidrógeno y los iones de un electrón, pero no pudo predecir correctamente el espectro de emisión del helio o de cualquier otro átomo más grande? Para responder estas preguntas, los científicos tuvieron que revisar por completo su forma de pensar sobre la materia.

Comportamiento en el mundo microscópico

Sabemos cómo se comporta la materia en el mundo macroscópico: los objetos lo suficientemente grandes como para ser vistos a simple vista siguen las reglas de la física clásica. Una bola de billar que se mueve en una mesa se comportará como una partícula: continuará en línea recta a menos que choque con otra bola o con el cojín de la mesa, o que actúe sobre ella alguna otra fuerza (como la fricción). La bola tiene una posición y una velocidad bien definidas (o un momento bien definido, $p = mv$, definido por la masa m y la velocidad v) en cualquier momento. En otras palabras, la bola se mueve en una trayectoria clásica. Este es el comportamiento típico de un objeto clásico.

Cuando las ondas interactúan entre sí, muestran patrones de interferencia que no muestran las partículas macroscópicas, como la bola de billar. Por ejemplo, las ondas que interactúan en la superficie del agua pueden producir patrones de interferencia similares a los que se muestran en la Figura 6.16. Este es un caso de comportamiento ondulatorio a escala macroscópica, y está claro que las partículas y las ondas son fenómenos muy diferentes en el ámbito macroscópico.

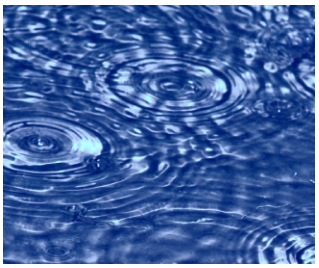


FIGURA 6.16 Las ondas que interactúan forman un patrón de interferencia en la superficie del agua. Las olas son causadas por el reflejo del agua en las rocas (créditos: modificación del trabajo de Sukanto Debnath).

A medida que las mejoras tecnológicas permitieron a los científicos explorar el mundo microscópico con mayor detalle, en la década de 1920 quedó cada vez más claro que las piezas muy pequeñas de la materia siguen un conjunto de reglas diferentes a las que observamos para los objetos grandes. La incuestionable separación de las ondas y las partículas ya no es el caso del mundo microscópico.

Uno de los primeros en prestar atención al comportamiento especial del mundo microscópico fue Louis De Broglie. Hizo la pregunta: Si la radiación electromagnética puede tener carácter de partícula, ¿pueden los electrones y otras partículas submicroscópicas presentar carácter de onda? En su tesis doctoral de 1925, De Broglie extendió la dualidad onda-partícula de la luz que Einstein utilizó para resolver la paradoja del efecto fotoeléctrico a las partículas materiales. Predijo que una partícula con masa m y velocidad v (es decir, con momento lineal p) también debería mostrar el comportamiento de una onda con un valor de longitud de onda λ, dado por esta expresión en la que h es la conocida constante de Planck:

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

Esto se llama la *longitud de onda de De Broglie*. A diferencia de los otros valores de λ que se analizan en este capítulo, la longitud de onda de De Broglie es una característica de las partículas y otros cuerpos, no de la radiación electromagnética (nótese que esta ecuación involucra la velocidad [v, m/s], no la frecuencia [v, Hz]. Aunque estos dos símbolos parecen casi idénticos, significan cosas muy diferentes). Mientras que Bohr había postulado que el electrón era una partícula que orbitaba alrededor del núcleo en órbitas cuantizadas, De Broglie argumentó que el supuesto de cuantización de Bohr puede explicarse si el electrón se considera no como una partícula, sino como una onda estacionaria circular tal que solo un número entero de longitudes de onda podría caber exactamente dentro de la órbita (Figura 6.17).

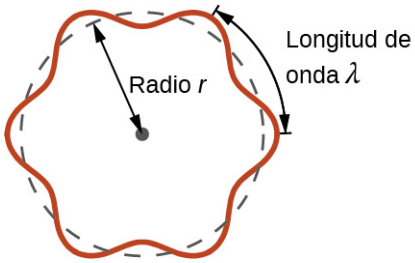


FIGURA 6.17 Si un electrón se ve como una onda que da vueltas alrededor del núcleo, debe caber un número entero de longitudes de onda en la órbita para que este comportamiento de onda estacionaria sea posible.

Para una órbita circular de radio r, la circunferencia es $2\pi r$, por lo que la condición de De Broglie es:

$$2\pi r = n\lambda,\ n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots$$

Poco después de que De Broglie propusiera la naturaleza ondulatoria de la materia, dos científicos de los Laboratorios Bell, C. J. Davisson y L. H. Germer, demostraron experimentalmente que los electrones pueden mostrar un comportamiento ondulatorio al mostrar un patrón de interferencia para los electrones que viajan a través de un patrón atómico regular en un cristal. Capas atómicas regularmente espaciadas en forma de rendijas, como las utilizadas en otros experimentos de interferencia. Dado que el espacio entre las capas en forma de rendijas debe ser similar en tamaño a la longitud de onda de la onda probada para que se forme un patrón de interferencia, Davisson y Germer utilizaron un blanco de níquel cristalino para sus "rendijas", ya que el espacio de los átomos dentro de la red era aproximadamente el mismo que las longitudes de onda de De Broglie de los electrones que utilizaron. La Figura 6.18 muestra un patrón de interferencia. Es sorprendentemente similar a los patrones de interferencia de la luz mostrados en Energía Electromagnética para la luz que pasa a través de dos rendijas estrechas muy próximas entre sí. La dualidad onda-partícula de la materia puede verse en la Figura 6.18 observando lo que ocurre si se registran las colisiones de electrones durante un largo periodo de tiempo. Inicialmente, cuando solo se habían registrado unos pocos electrones, estos muestran un claro comportamiento similar al de las partículas, habiendo llegado en pequeños paquetes localizados que parecen ser aleatorios. A medida que llegaban más y más electrones y se registraban, surgía un claro patrón de interferencia que es el sello del comportamiento ondulatorio. Así parece que, aunque los electrones son pequeñas partículas localizadas, su movimiento no sigue las ecuaciones de movimiento implicadas por la mecánica clásica, sino que se rige por algún tipo de ecuación de onda. De esta forma, la dualidad onda-partícula observada por primera vez con los fotones es en realidad un comportamiento fundamental intrínseco a todas las partículas cuánticas.

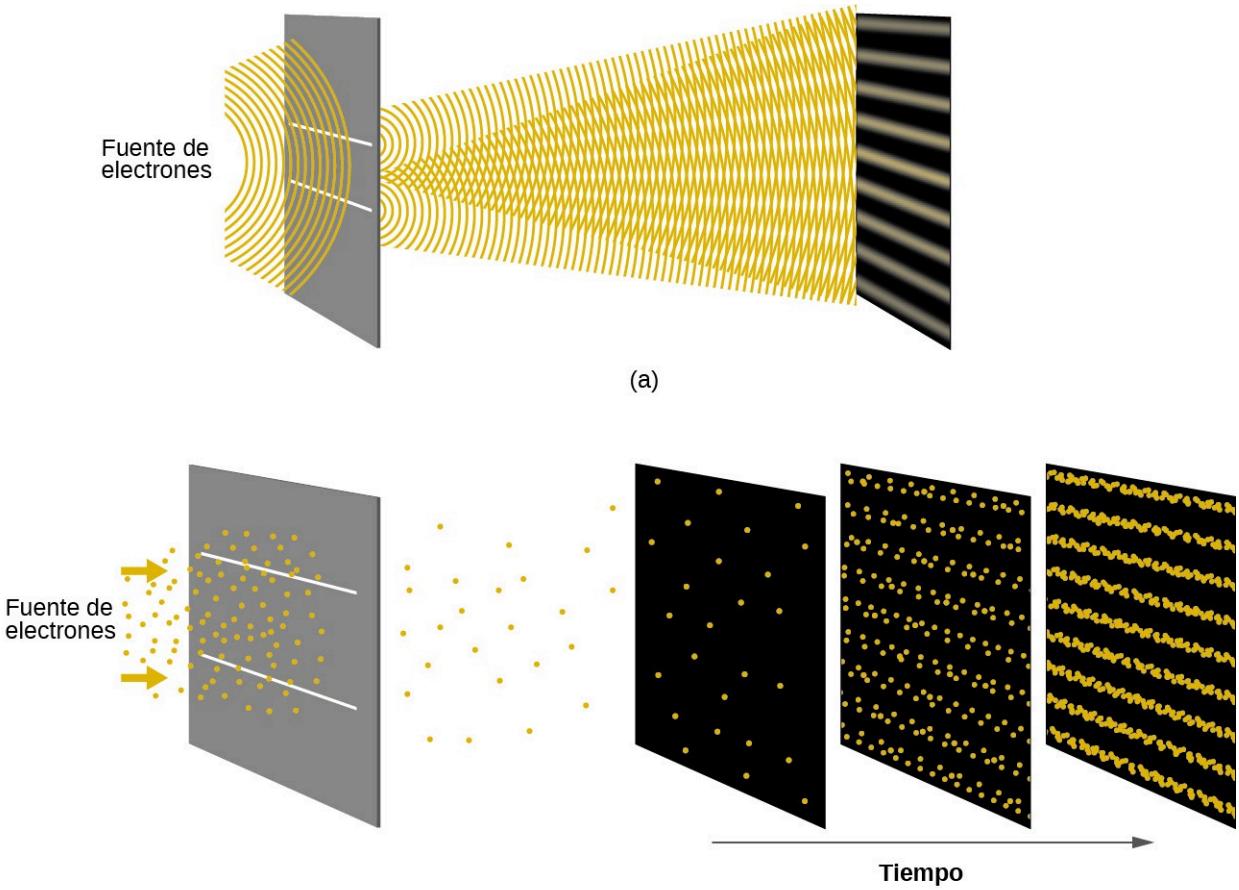


FIGURA 6.18 (a) El patrón de interferencia de los electrones que pasan a través de rendijas muy próximas demuestra que las partículas cuánticas, como los electrones, pueden tener un comportamiento ondulatorio. (b) Los resultados experimentales ilustrados aquí demuestran la dualidad onda-partícula en los electrones.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Vea el dibujo animado (http://openstax.org/l/16duality) del Dr. Quantum: Double Slit Experiment (Experimento de la doble rendija) para conocer una descripción fácil de entender de la dualidad onda-partícula y los experimentos asociados.

EJEMPLO 6.6

Cálculo de la longitud de onda de una partícula

Si un electrón viaja a una velocidad de 1.000×10^{7} m s^{-1} y tiene una masa de $9{,}109 \times 10^{-28}$ g, ¿cuál es su longitud de onda?

Solución

Podemos utilizar la ecuación de De Broglie para resolver este problema, pero primero debemos hacer una conversión de unidades de la constante de Planck. Ya ha aprendido que 1 J = 1 kg m^2/s^2. Así, podemos escribir $h = 6{,}626 \times 10^{-34}$ J s como $6{,}626 \times 10^{-34}$ kg m^2/s.

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

$$= \frac{6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{kg m}^2/\text{s}}{\left(9{,}109 \times 10^{-31}\ \text{kg}\right)\left(1{,}000 \times 10^{7}\ \text{m/s}\right)}$$
$$= 7{,}274 \times 10^{-11}\,\text{m}$$

Este es un valor pequeño, pero es significativamente mayor que el tamaño de un electrón en la visión clásica (de partículas). Este tamaño es del mismo orden de magnitud que el de un átomo. Esto significa que el comportamiento ondulatorio de los electrones va a ser notable en un átomo.

Compruebe lo aprendido

Calcule la longitud de onda de una pelota de softball con una masa de 100 g que viaja a una velocidad de 35 m s^{-1}, suponiendo que se puede modelar como una sola partícula.

Respuesta:

$1{,}9 \times 10^{-34}$ m.

Nunca pensamos que una pelota de béisbol lanzada tenga una longitud de onda, ya que esta es tan pequeña que es imposible de detectar por nuestros sentidos o por cualquier instrumento conocido (en sentido estricto, la longitud de onda de una pelota de béisbol real correspondería a las longitudes de onda de sus átomos y moléculas constituyentes que, aunque son mucho mayores que este valor, seguirían siendo microscópicamente diminutas). La longitud de onda de De Broglie solo es apreciable para la materia que tiene una masa muy pequeña y/o una velocidad muy alta.

Werner Heisenberg consideró los límites de la precisión con la que podemos medir las propiedades de un electrón u otras partículas microscópicas. Determinó que existe un límite fundamental a la precisión con la que se puede medir simultáneamente la posición y el momento de una partícula. Cuanto más exactamente midamos el momento de una partícula, menos exactamente podremos determinar su posición en ese momento, y viceversa. Esto se resume en lo que ahora llamamos el **principio de incertidumbre de Heisenberg**: *es fundamentalmente imposible determinar simultáneamente y con exactitud tanto el momento como la posición de una partícula*. Para una partícula de masa m que se mueve con la velocidad v_x en la dirección x (o equivalentemente con el momento p_x), el producto de la incertidumbre en la posición, Δx, y la incertidumbre en el momento, Δp_x, debe ser mayor o igual a $\frac{\hbar}{2}$ (donde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, el valor de la constante de Planck dividido entre 2π).

$$\Delta x \times \Delta p_x = (\Delta x)(m\Delta v) \geq \frac{\hbar}{2}$$

Esta ecuación nos permite calcular el límite de la precisión con la que podemos conocer tanto la posición simultánea de un objeto como su momento. Por ejemplo, si mejoramos nuestra medición de la posición de un electrón para que la incertidumbre en la posición (Δx) tenga un valor de, digamos, 1 pm (10^{-12} m, aproximadamente el 1% del diámetro de un átomo de hidrógeno), entonces nuestra determinación de su momento debe tener una incertidumbre con un valor de al menos

$$\left[\Delta p = m\Delta v = \frac{\hbar}{(2\Delta x)}\right] = \frac{\left(1{,}055 \times 10^{-34}\ \text{kg m}^2/\text{s}\right)}{\left(2 \times 1 \times 10^{-12}\ \text{m}\right)} = 5 \times 10^{-23}\ \text{kg m/s}.$$

El valor de $\hbar$ no es grande, por lo que la incertidumbre en la posición o el momento de un objeto macroscópico como una pelota de béisbol es demasiado insignificante para ser observada. Sin embargo, la masa de un objeto microscópico como un electrón es lo suficientemente pequeña como para que la incertidumbre pueda ser grande y significativa.

Cabe señalar que el principio de incertidumbre de Heisenberg no se limita a las incertidumbres de posición y momento, sino que también relaciona otras variables dinámicas. Por ejemplo, cuando un átomo absorbe un fotón y realiza una transición de un estado energético a otro, la incertidumbre en la energía y la incertidumbre en el tiempo

requerido para la transición están relacionadas de forma similar, ya que $\Delta E\,\Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$.

El principio de Heisenberg impone límites máximos a lo que se puede conocer en la ciencia. Se puede demostrar que el principio de incertidumbre es una consecuencia de la dualidad onda-partícula, que está en el centro de lo que distingue a la teoría cuántica moderna de la mecánica clásica.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Lea este artículo (http://openstax.org/l/16uncertainty) que describe una reciente demostración macroscópica del principio de incertidumbre aplicado a objetos microscópicos.

El modelo mecánico-cuántico de un átomo

Poco después de que De Broglie publicara sus ideas de que el electrón de un átomo de hidrógeno podía considerarse mejor como una onda estacionaria circular en lugar de una partícula que se mueve en órbitas circulares cuantizadas, Erwin Schrödinger amplió el trabajo de De Broglie derivando lo que hoy se conoce como la ecuación de Schrödinger. Cuando Schrödinger aplicó su ecuación a los átomos hidrogenoides pudo reproducir la expresión de Bohr para la energía y, por tanto, la fórmula de Rydberg que rige los espectros del hidrógeno. Schrödinger describió los electrones como ondas estacionarias tridimensionales, o **funciones de onda**, representadas por la letra griega psi, ψ. Unos años más tarde, Max Born propuso una interpretación de la función de onda ψ que sigue siendo aceptada en la actualidad: Los electrones siguen siendo partículas, por lo que las ondas representadas por ψ no son ondas físicas, sino amplitudes de probabilidad complejas. El cuadrado de la magnitud de una función de onda $|\psi|^2$ describe la probabilidad de que la partícula cuántica esté presente cerca de un lugar determinado del espacio. Esto significa que las funciones de onda pueden utilizarse para determinar la distribución de la densidad del electrón con respecto al núcleo en un átomo. En la forma más general, la ecuación de Schrödinger puede escribirse como:

$$\widehat{H}\psi = E\psi$$

$\widehat{H}$ es el operador hamiltoniano, un conjunto de operaciones matemáticas que representan la energía total de la partícula cuántica (como un electrón en un átomo), ψ es la función de onda de esta partícula que puede utilizarse para encontrar la distribución especial de la probabilidad de encontrar la partícula, y E es el valor real de la energía total de la partícula.

El trabajo de Schrödinger, así como el de Heisenberg y muchos otros científicos que siguieron sus pasos, se conoce generalmente como **mecánica cuántica**.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Es posible que también haya oído hablar de Schrödinger por su famoso experimento mental. Esta historia (http://openstax.org/l/16superpos) explica los conceptos de superposición y entrelazamiento en relación con un gato en una caja con veneno.

Comprensión de la teoría cuántica de los electrones en los átomos

El objetivo de esta sección es comprender los electrones orbitales (ubicación de los electrones en los átomos), sus diferentes energías y otras propiedades. El uso de la teoría cuántica proporciona la mejor comprensión de estos temas. Este conocimiento es un precursor del enlace químico.

Como se ha descrito anteriormente, los electrones de los átomos solo pueden existir en niveles de energía discretos, pero no entre ellos. Se dice que la energía de un electrón en un átomo está cuantizada, es decir, solo puede ser igual a ciertos valores específicos y puede saltar de un nivel de energía a otro, pero no hacer una transición suave o permanecer entre estos niveles.

Los niveles de energía se etiquetan con un valor *n*, donde *n* = 1, 2, 3,... En general, la energía de un electrón en un átomo es mayor para valores mayores de *n*. Este número, *n*, se denomina número cuántico principal. El **número cuántico principal** define la ubicación del nivel de energía. Es esencialmente el mismo concepto que *n* en la descripción del átomo de Bohr. Otro nombre para el número cuántico principal es el número de capa. Las **capas** de

un átomo pueden considerarse círculos concéntricos que irradian desde el núcleo. Los electrones que pertenecen a una capa específica tienen más probabilidades de encontrarse dentro del área circular correspondiente. Cuanto más nos alejamos del núcleo, mayor es el número de capa y, por tanto, mayor es el nivel de energía (Figura 6.19). Los protones cargados positivamente en el núcleo estabilizan los electrones orbitales mediante la atracción electrostática entre las cargas positivas de los protones y las cargas negativas de los electrones. Así, cuanto más lejos esté el electrón del núcleo, mayor será su energía.

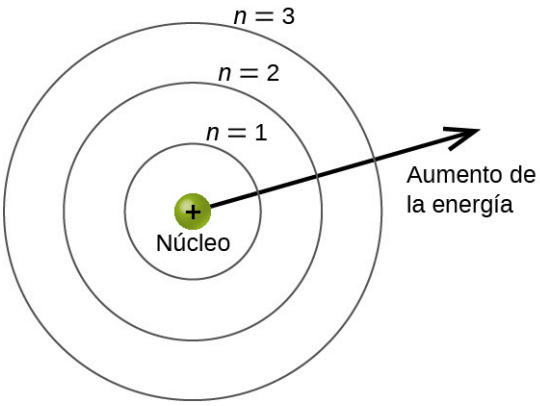


FIGURA 6.19 Las diferentes capas están numeradas por números cuánticos principales.

Este modelo de mecánica cuántica para determinar dónde residen los electrones en un átomo puede utilizarse para observar las transiciones electrónicas, es decir, los acontecimientos en los que un electrón pasa de un nivel de energía a otro. Si la transición es a un nivel de energía superior, se absorbe energía y el cambio de energía tiene un valor positivo. Para obtener la cantidad de energía necesaria para la transición a un nivel energético superior, el átomo absorbe un fotón. Una transición a un nivel de energía inferior implica una liberación de energía y el cambio de energía es negativo. Este proceso va acompañado de la emisión de un fotón por parte del átomo. La siguiente ecuación resume estas relaciones y se basa en el átomo de hidrógeno:

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}}$$

$$= -2{,}18 \times 10^{-18} \left(\frac{1}{n_{\text{f}}^2} - \frac{1}{n_{\text{i}}^2} \right) \text{J}$$

Los valores n_{f} y n_{i} son los estados de energía final e inicial del electrón. El Ejemplo 6.5 en la sección anterior del capítulo demuestra los cálculos de dichos cambios de energía.

El número cuántico principal es uno de los tres números cuánticos utilizados para caracterizar un orbital. Un **orbital atómico** es una región general en un átomo dentro de la cual es más probable que resida un electrón. El modelo mecánico cuántico especifica la probabilidad de encontrar un electrón en el espacio tridimensional alrededor del núcleo y se basa en las soluciones de la ecuación de Schrödinger. Además, el número cuántico principal define la energía de un electrón en un átomo de hidrógeno o átomos hidrogenoides o en un ion (un átomo o un ion con un solo electrón) y la región general en la que se encuentran los niveles de energía discretos de los electrones en los átomos e iones multielectrónicos.

Otro número cuántico es *l*, el **número cuántico secundario (de momento angular)**. Es un número entero que puede tomar los valores, $l = 0, 1, 2, \ldots, n - 1$. Esto significa que un orbital con $n = 1$ solo puede tener un valor de l, $l = 0$, mientras que $n = 2$ permite $l = 0$ y $l = 1$, y así sucesivamente. Mientras que el número cuántico principal, *n*, define el tamaño general y la energía del orbital, el número cuántico secundario *l* especifica la forma del orbital. Los orbitales con el mismo valor de *l* definen una **subcapa**.

Los orbitales con $l = 0$ se denominan **orbitales *s*** y constituyen las subcapas *s*. El valor $l = 1$ corresponde a los orbitales *p*. Para un *n* dado, los **orbitales *p*** constituyen una subcapa *p* (por ejemplo, 3*p* si $n = 3$). Los orbitales con $l = 2$ se denominan **orbitales *d***, seguidos de los orbitales *f, g, y h* para $l = 3$, 4 y 5.

Hay ciertas distancias del núcleo a las que la densidad de probabilidad de encontrar un electrón situado en un

orbital concreto es cero. En otras palabras, el valor de la función de onda ψ es cero a esta distancia para este orbital. Este valor de radio r se denomina nodo radial. El número de nodos radiales en un orbital es $n - l - 1$.

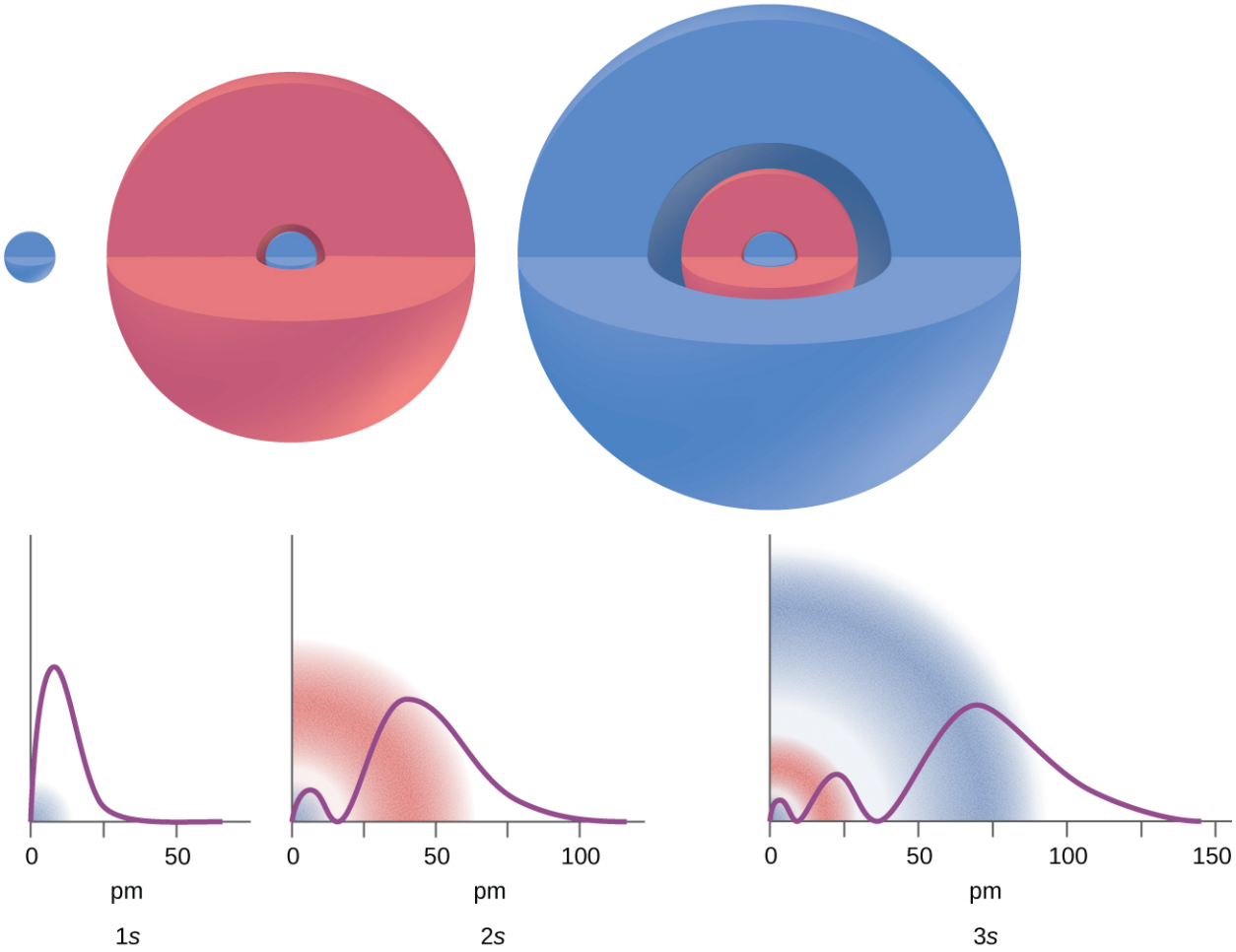


FIGURA 6.20 Los gráficos muestran la probabilidad (eje *y*) de encontrar un electrón para los orbitales 1*s*, 2*s*, 3*s* en función de la distancia al núcleo.

Considere los ejemplos de la Figura 6.20. Los orbitales representados son del tipo *s*, por lo que $l = 0$ para todos ellos. Se puede ver en los gráficos de las densidades de probabilidad que hay 1 – 0 – 1 = 0 lugares donde la densidad es cero (nodos) para el 1*s* ($n = 1$), 2 – 0 – 1 = 1 nodo para el 2*s*, y 3 – 0 – 1 = 2 nodos para los orbitales 3*s*.

La distribución de la configuración electrónica de la subcapa *s* es esférica y la subcapa *p* tiene forma de campana. Los orbitales *d* y ***f* son** más complejos. Estas formas representan las regiones tridimensionales en las que es probable que se encuentre el electrón.

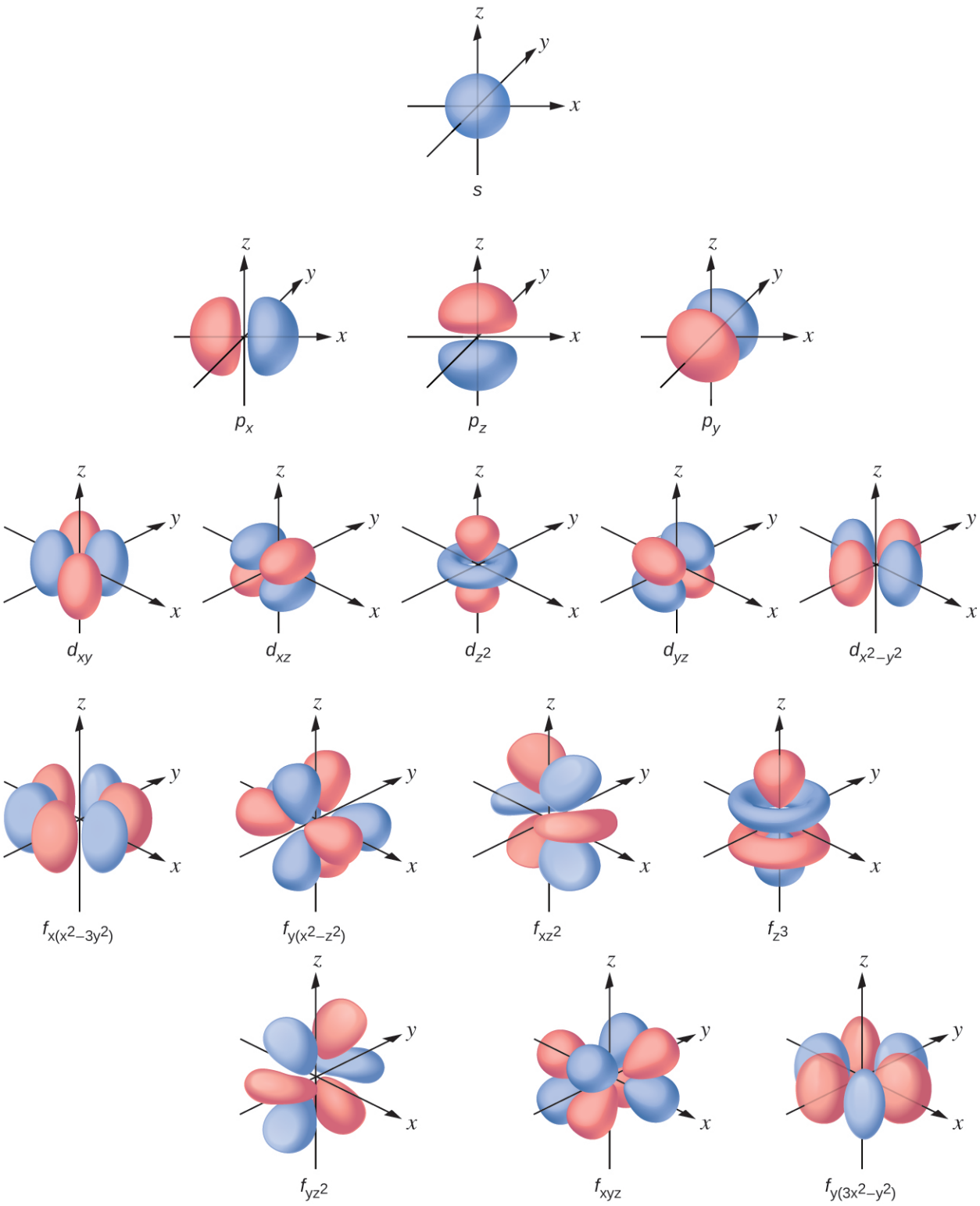


FIGURA 6.21 Formas de los orbitales *s*, *p*, *d* y *f*.

El **número cuántico magnético**, m_l, especifica la orientación espacial relativa de un orbital concreto. En general, m_l puede ser igual a $-l$, $-(l-1)$,..., 0,..., $(l-1)$, l. El número total de orbitales posibles con el mismo valor de l (es decir, en la misma subcapa) es $2l + 1$. Así, hay un orbital *s* en una subcapa *s* ($l = 0$), hay tres orbitales *p* en una subcapa *p* ($l = 1$), cinco orbitales *d* en una subcapa *d* ($l = 2$), siete orbitales *f* en una subcapa *f* ($l = 3$), etc. El número cuántico principal define el valor general de la energía electrónica. El número cuántico del momento angular determina la forma del orbital. Y el número cuántico magnético especifica la orientación del orbital en el espacio, como puede

verse en la Figura 6.21.

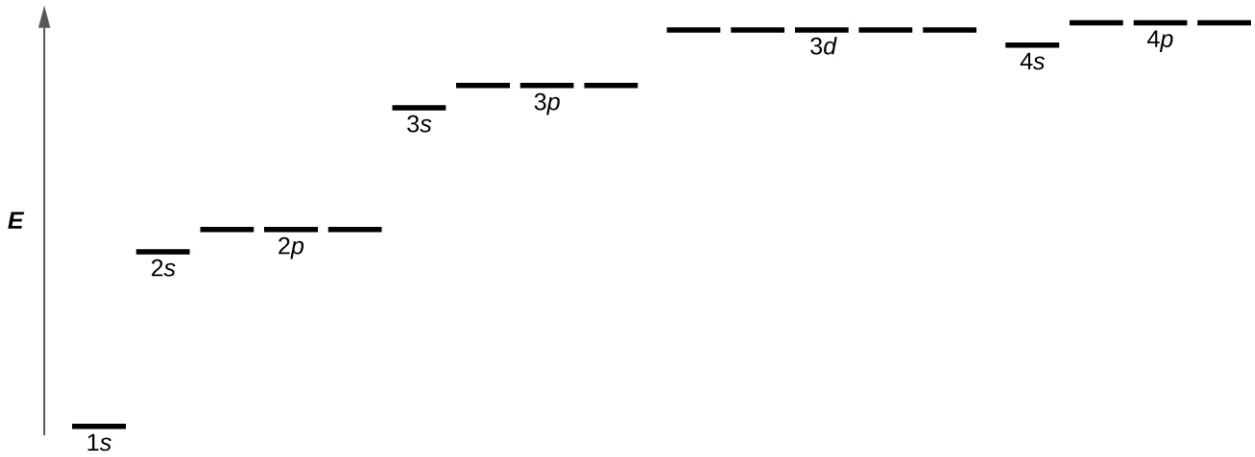


FIGURA 6.22 El gráfico muestra las energías de los orbitales de los electrones en un átomo multielectrónico.

La Figura 6.22 ilustra los niveles de energía de varios orbitales. El número que precede al nombre del orbital (como 2*s*, 3*p*, etc.) representa el número cuántico principal, *n*. La letra en el nombre del orbital define la subcapa con un número cuántico de momento angular específico $l = 0$ para los orbitales *s*, 1 para los orbitales *p*, 2 para los orbitales *d*. Por último, hay más de un orbital posible para $l \geq 1$, cada uno correspondiente a un valor específico de m_l. En el caso de un átomo de hidrógeno o un ion de un solo electrón (como He^+, Li^{2+}, etc.), las energías de todos los orbitales con el mismo *n* son iguales. Esto se llama degeneración, y los niveles de energía para el mismo número cuántico principal, *n*, se llaman **orbitales degenerados**. Sin embargo, en los átomos con más de un electrón, esta degeneración es eliminada por las interacciones electrón-electrón y los orbitales que pertenecen a diferentes subcapas tienen energías diferentes, como se muestra en la Figura 6.22. Los orbitales dentro de la misma subcapa siguen siendo degenerados y tienen la misma energía.

Aunque los tres números cuánticos discutidos en los párrafos anteriores funcionan bien para describir los orbitales de los electrones, algunos experimentos mostraron que no eran suficientes para explicar todos los resultados observados. En la década de 1920 se demostró que cuando se examinan los espectros de líneas de hidrógeno con una resolución extremadamente alta, algunas líneas no son en realidad picos únicos, sino más bien pares de líneas estrechamente espaciadas. Esta es la llamada estructura fina del espectro, e implica que hay pequeñas diferencias adicionales en las energías de los electrones, incluso cuando se encuentran en el mismo orbital. Estas observaciones llevaron a Samuel Goudsmit y George Uhlenbeck a proponer que los electrones tienen un cuarto número cuántico. Lo llamaron el **número cuántico de espín**, o $\boldsymbol{m_s}$.

Los otros tres números cuánticos, *n*, *l* y m_l, son propiedades de orbitales atómicos específicos que también definen en qué parte del espacio es más probable que se encuentre un electrón. Los orbitales son el resultado de resolver la ecuación de Schrödinger para los electrones de los átomos. El espín del electrón es una propiedad diferente. Es un fenómeno completamente cuántico sin análogos en el ámbito clásico. Además, no puede deducirse de la resolución de la ecuación de Schrödinger y no está relacionada con las coordenadas espaciales normales (como las cartesianas *x*, *y* y *z*). El espín del electrón describe una "rotación" o "giro" intrínseca del electrón. Cada electrón actúa como un minúsculo imán o un diminuto objeto giratorio con un momento angular, o como un bucle con una corriente eléctrica, aunque esta rotación o corriente no pueda observarse en términos de coordenadas espaciales.

La magnitud del espín global del electrón solo puede tener un valor, y un electrón solo puede "girar" (espín) en uno de los dos estados cuantizados. Uno de ellos se denomina estado α, con la componente *z* del espín en la dirección positiva del eje *z*. Esto corresponde al número cuántico de espín $m_s = \frac{1}{2}$. El otro se denomina estado β, siendo la componente *z* del espín negativa y $m_s = -\frac{1}{2}$. Cualquier electrón, independientemente del orbital atómico en el que se encuentre, solo puede tener uno de esos dos valores del número cuántico de espín. Las energías de los electrones que tienen $m_s = -\frac{1}{2}$ y $m_s = \frac{1}{2}$ son diferentes si se aplica un campo magnético externo.

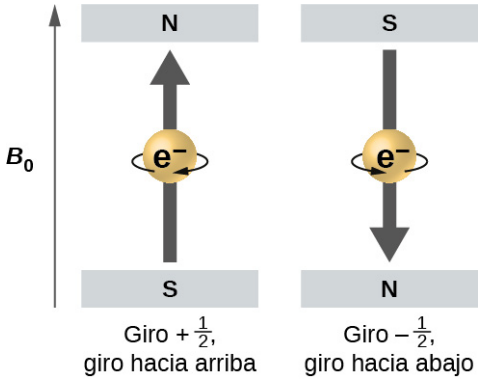


FIGURA 6.23 Electrones con valores de espín $\pm\frac{1}{2}$ en un campo magnético externo.

La Figura 6.23 ilustra este fenómeno. Un electrón actúa como un pequeño imán. Su momento se dirige hacia arriba (en la dirección positiva del eje *z*) para el $\frac{1}{2}$ número cuántico de espín y hacia abajo (en la dirección *z* negativa) para el número cuántico de espín de $-\frac{1}{2}$. Un imán tiene una energía menor si su momento magnético está alineado con el campo magnético externo (el electrón de la izquierda en la Figura 6.23) y una energía mayor para el momento magnético opuesto al campo aplicado. Por ello, un electrón con $m_s = \frac{1}{2}$ tiene una energía ligeramente inferior en un campo externo en la dirección *z* positiva, y un electrón con $m_s = -\frac{1}{2}$ tiene una energía ligeramente superior en el mismo campo. Esto es cierto incluso para un electrón que ocupa el mismo orbital en un átomo. Una línea espectral correspondiente a una transición para electrones del mismo orbital, pero con números cuánticos de espín diferentes, tiene dos valores posibles de energía; por lo tanto, la línea en el espectro mostrará una división de la estructura fina.

El principio de exclusión de Pauli

Un electrón en un átomo se describe completamente mediante cuatro números cuánticos: *n*, *l*, m_l y m_s. Los tres primeros números cuánticos definen el orbital y el cuarto número cuántico describe la propiedad intrínseca del electrón llamada espín. El físico austriaco Wolfgang Pauli formuló un principio general que proporciona la última información que necesitamos para comprender el comportamiento general de los electrones en los átomos. El **principio de exclusión de Pauli** puede formularse como sigue: no hay dos electrones en el mismo átomo que puedan tener exactamente el mismo conjunto de los cuatro números cuánticos. Esto significa que dos electrones pueden compartir el mismo orbital (el mismo conjunto de números cuánticos *n*, *l* y m_l) solo si sus números cuánticos de espín m_s tienen valores diferentes. Como el número cuántico de espín solo puede tener dos valores $\left(\pm\frac{1}{2}\right)$, no más de dos electrones pueden ocupar el mismo orbital (y si dos electrones se encuentran en el mismo orbital, deben tener espines opuestos). Por lo tanto, cualquier orbital atómico puede estar poblado solo por cero, uno o dos electrones.

Las propiedades y el significado de los números cuánticos de los electrones en los átomos se resumen brevemente en la Tabla 6.1.

Números cuánticos, sus propiedades y su significado

Nombre	Símbolo	Valores permitidos	Significado físico
número cuántico principal	*n*	1, 2, 3, 4, ...	capa, la región general para el valor de la energía de un electrón en el orbital
momento angular o número cuántico azimutal	*l*	$0 \le l \le n-1$	subcapa, la forma del orbital

TABLA 6.1

Números cuánticos, sus propiedades y su significado

Nombre	Símbolo	Valores permitidos	Significado físico
número cuántico magnético	m_l	$-l \leq m_l \leq l$	orientación del orbital
número cuántico de espín	m_s	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	dirección del "espín" cuántico intrínseco del electrón

TABLA 6.1

EJEMPLO 6.7

Trabajo con capas y subcapas

Indique el número de subcapas, el número de orbitales en cada subcapa y los valores de l y m_l para los orbitales de la capa $n = 4$ de un átomo.

Solución

Para $n = 4$, l puede tener los valores 0, 1, 2 y 3. Así, las subcapas *s*, *p*, *d* y *f* se encuentran en la capa $n = 4$ de un átomo. Para $l = 0$ (la subcapa *s*), m_l solo puede ser 0. Por lo tanto, solo hay un orbital 4*s*. Para $l = 1$ (orbitales de tipo *p*), m puede tener valores de -1, 0, +1, por lo que encontramos tres orbitales 4*p*. Para $l = 2$ (orbitales de tipo *d*), m_l puede tener valores de -2, -1, 0, +1, +2, por lo que tenemos cinco orbitales 4*d*. Cuando $l = 3$ (orbitales de tipo *f*), m_l puede tener valores de -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, y podemos tener siete orbitales 4*f*. Así, encontramos un total de 16 orbitales en la capa $n = 4$ de un átomo.

Compruebe lo aprendido

Identifique la subcapa en la que se encuentran los electrones con los siguientes números cuánticos: (a) $n = 3$, $l = 1$; (b) $n = 5$, $l = 3$; (c) $n = 2$, $l = 0$.

Respuesta:
(a) 3*p* (b) 5*f* (c) 2s

EJEMPLO 6.8

Número máximo de electrones

Calcule el número máximo de electrones que puede ocupar una capa con (a) $n = 2$, (b) $n = 5$, y (c) n como variable. Tenga en cuenta que solo está mirando los orbitales con el valor n especificado, no los de energías más bajas.

Solución

(a) Cuando $n = 2$, hay cuatro orbitales (un único orbital 2*s*, y tres orbitales etiquetados como 2*p*). Estos cuatro orbitales pueden contener ocho electrones.

(b) Cuando $n = 5$, hay cinco subcapas de orbitales que debemos sumar:

$$\begin{aligned}
&1 \text{ orbital etiquetado } 5s\\
&3 \text{ orbitales etiquetados } 5p\\
&5 \text{ orbitales etiquetados } 5d\\
&7 \text{ orbitales etiquetados } 5f\\
+&9 \text{ orbitales etiquetados } 5g\\
\hline
&25 \text{ orbitales totales}
\end{aligned}$$

De nuevo, cada orbital contiene dos electrones, por lo que 50 electrones pueden caber en esta capa.

(c) El número de orbitales en cualquier capa n será igual a n^2. Puede haber hasta dos electrones en cada orbital, por lo que el número máximo de electrones será $2 \times n^2$.

Compruebe lo aprendido

Si una capa contiene un máximo de 32 electrones, ¿cuál es el número cuántico principal, n?

Respuesta:

$n = 4$.

EJEMPLO 6.9

Trabajar con números cuánticos

Complete la siguiente tabla de orbitales atómicos:

Orbital	n	l	degeneración m_l	Nodos radiales (no.)
4f				
	4	1		
	7		7	3
5d				

Solución

La tabla se puede completar con las siguientes reglas:

- La designación orbital es nl, donde $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5,\ldots$ se asigna a la secuencia de letras s, p, d, f, g, h,...
- La degeneración m_l es el número de orbitales dentro de una subcapa l, por lo que es $2l + 1$ (hay un orbital s, tres orbitales p, cinco orbitales d, siete orbitales f, etc.).
- El número de nodos radiales es igual a $n - l - 1$.

Orbital	n	l	degeneración m_l	Nodos radiales (no.)
4f	4	3	7	0
4p	4	1	3	2

Orbital	n	l	degeneración m_l	Nodos radiales (no.)
7*f*	7	3	7	3
5*d*	5	2	5	2

Compruebe lo aprendido

¿Cuántos orbitales tienen $l = 2$ y $n = 3$?

Respuesta:

Los cinco orbitales 3*d* degenerados

6.4 Estructura electrónica de los átomos (configuraciones de electrones)

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Deducir las configuraciones de electrones en estado fundamental predichas de los átomos
- Identificar y explicar las excepciones a las configuraciones de electrones predichas para los átomos e iones
- Relacionar las configuraciones de electrones con las clasificaciones de los elementos en la tabla periódica

Una vez introducidos los fundamentos de la estructura atómica y la mecánica cuántica, podemos utilizar nuestra comprensión de los números cuánticos para determinar cómo se relacionan los orbitales atómicos entre sí. Esto nos permite determinar qué orbitales están ocupados por electrones en cada átomo. La disposición específica de los electrones en los orbitales de un átomo determina muchas de sus propiedades químicas.

Energías orbitales y estructura atómica

La energía de los orbitales atómicos aumenta a medida que aumenta el número cuántico principal, *n*. En cualquier átomo con dos o más electrones, la repulsión entre los electrones hace que las energías de las subcapas con diferentes valores de *l* difieran, de modo que la energía de los orbitales aumenta dentro de una capa en el orden $s < p < d < f$. La Figura 6.24 representa cómo se relacionan estas dos tendencias de aumento de energía. El orbital 1*s* en la parte inferior del diagrama es el orbital con electrones de menor energía. La energía aumenta a medida que subimos a los orbitales 2*s* y luego 2*p*, 3*s* y 3*p*, lo que demuestra que el valor creciente de *n* tiene más influencia en la energía que el valor creciente de *l* para los átomos pequeños. Sin embargo, este patrón no se mantiene para los átomos más grandes. El orbital 3*d* tiene mayor energía que el orbital 4*s*. Este tipo de superposición se siguen produciendo con frecuencia a medida que ascendemos en el gráfico.

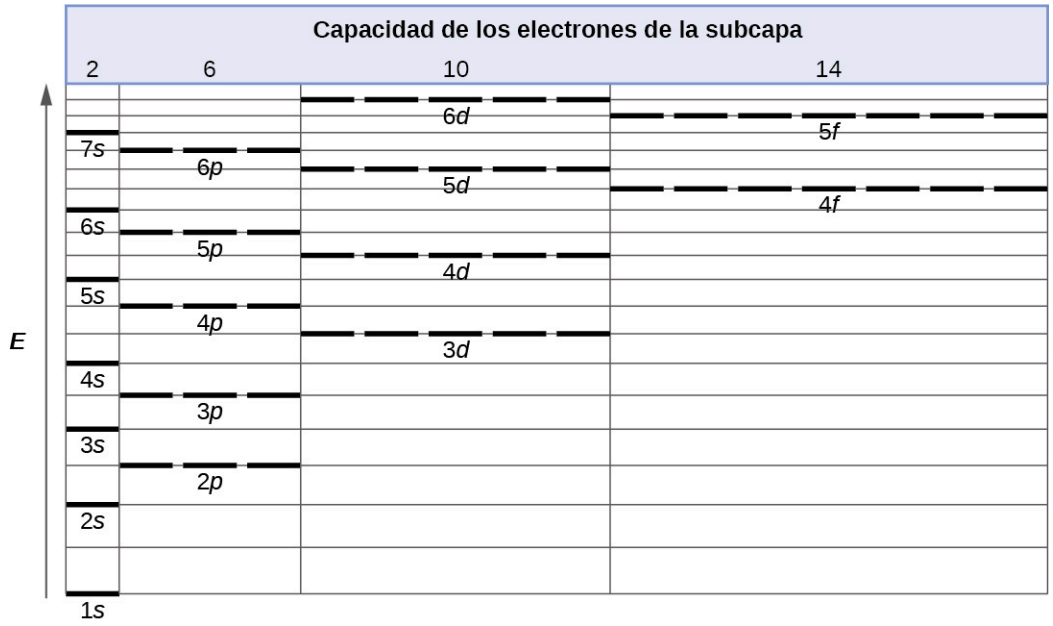


FIGURA 6.24 Diagrama de nivel de energía generalizado para los orbitales atómicos en un átomo con dos o más electrones (no a escala).

Los electrones de los átomos sucesivos de la tabla periódica tienden a llenar primero los orbitales de baja energía. Así, muchos estudiantes encuentran confuso que, por ejemplo, los orbitales 5*p* se llenen inmediatamente después de los 4*d*, e inmediatamente antes de los 6*s*. El orden de llenado se basa en los resultados experimentales observados y se ha confirmado mediante cálculos teóricos. A medida que aumenta el número cuántico principal, *n*, aumenta el tamaño del orbital y los electrones pasan más tiempo alejados del núcleo. Así, la atracción hacia el núcleo es más débil y la energía asociada al orbital es mayor (menos estabilizada). Pero este no es el único efecto que debemos tener en cuenta. Dentro de cada capa, a medida que aumenta el valor de *l*, los electrones son menos penetrantes (lo que significa que hay menos configuración electrónica cerca del núcleo), en el orden $s > p > d > f$. Los electrones que están más cerca del núcleo repelen ligeramente a los electrones que están más lejos, compensando ligeramente las atracciones electrón-núcleo más dominantes (recordemos que todos los electrones tienen cargas -1, pero los núcleos tienen cargas $+Z$). Este fenómeno se denomina apantallamiento y se analizará con más detalle en la siguiente sección. Los electrones de los orbitales que experimentan un mayor apantallamiento están menos estabilizados y, por tanto, son más energéticos. Para los orbitales pequeños (de 1*s* a 3*p*), el aumento de energía debido a *n* es más significativo que el aumento debido a *l*; sin embargo, para los orbitales más grandes, las dos tendencias son comparables y no pueden predecirse simplemente. Discutiremos los métodos para recordar el orden observado.

La disposición de los electrones en los orbitales de un átomo se denomina **configuración de electrones** del átomo. Describimos una configuración de electrones con un símbolo que contiene tres informaciones (Figura 6.25):

1. El número de la capa cuántica principal, *n*,
2. La letra que designa el tipo de orbital (la subcapa, *l*), y
3. Un número de superíndice que designa el número de electrones en esa subcapa particular.

Por ejemplo, la notación $2p^4$ (se lee "dos-p-cuatro") indica cuatro electrones en una subcapa *p* ($l = 1$) con un número cuántico principal (*n*) de 2. La notación $3d^8$ (se lee "tres-d-ocho") indica ocho electrones en la subcapa *d* (es decir, $l = 2$) de la capa principal para la que $n = 3$.

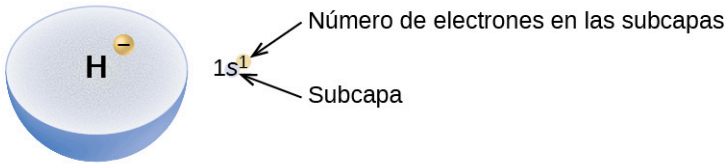


FIGURA 6.25 El diagrama de una configuración de electrones especifica la subcapa (valor *n* y *l*, con símbolo de letra) y el número de superíndice de los electrones.

El principio de Aufbau

Para determinar la configuración de electrones de un átomo en particular, podemos "construir" las estructuras en el orden de los números atómicos. Empezando por el hidrógeno, y continuando a través de los periodos de la tabla periódica, añadimos un protón cada vez al núcleo y un electrón a la subcapa correspondiente hasta que hayamos descrito la configuración de electrones de todos los elementos. Este procedimiento se denomina **principio Aufbau**, de la palabra alemana *Aufbau* ("construir"). Cada electrón añadido ocupa la subcapa de menor energía disponible (en el orden indicado en la Figura 6.24), con las limitaciones impuestas por los números cuánticos permitidos según el principio de exclusión de Pauli. Los electrones entran en las subcapas de mayor energía solo después de que las subcapas de menor energía se hayan llenado hasta su capacidad. La Figura 6.26 ilustra la forma tradicional de recordar el orden de llenado de los orbitales atómicos. Dado que la ordenación de la tabla periódica se basa en la configuración de electrones, la Figura 6.27 proporciona un método alternativo para determinar la configuración de electrones. El orden de llenado simplemente comienza en el hidrógeno e incluye cada subcapa a medida que se avanza en el orden *Z* creciente. Por ejemplo, después de llenar el bloque 3*p* hasta Ar, vemos que el orbital será 4s (K, Ca), seguido por los orbitales 3*d*.

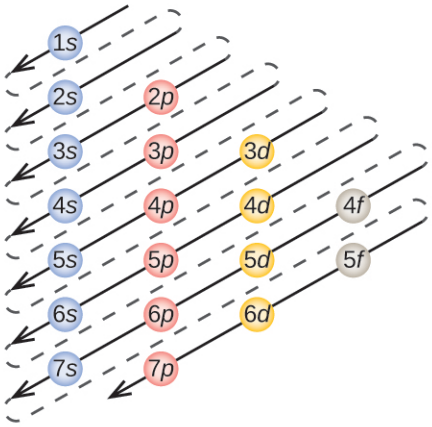


FIGURA 6.26 Este diagrama representa el orden de energía de los orbitales atómicos y es útil para derivar las configuración de electrones del estado fundamental.

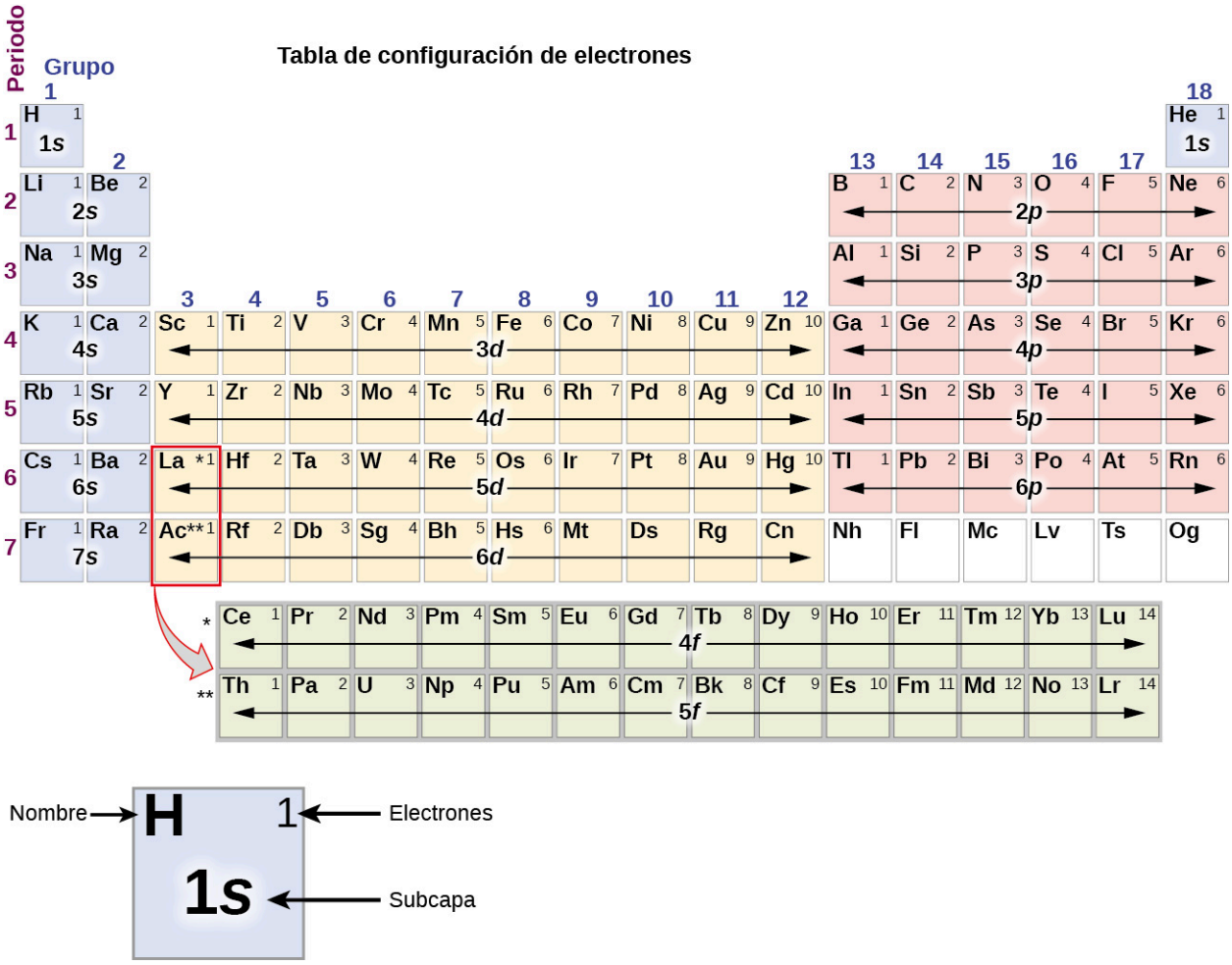
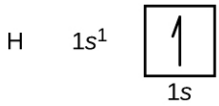
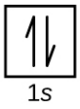


FIGURA 6.27 Esta tabla periódica parcial muestra las configuraciones electrónicas de las subcapas de valencia de los átomos. Al "construir" a partir del hidrógeno, esta tabla puede utilizarse para determinar la configuración de electrones de los átomos de la mayoría de los elementos de la tabla periódica (las configuraciones de electrones de los lantánidos y los actínidos no se pueden predecir con exactitud mediante este sencillo enfoque. Consulte la Figura 6.29).

A continuación construiremos la configuración de electrones del estado fundamental y el diagrama de orbitales para una selección de átomos del primer y segundo periodos de la tabla periódica. Los **diagramas de orbitales** son representaciones pictóricas de la configuración de electrones, mostrando los orbitales individuales y la disposición de los pares de electrones. Empezamos con un único átomo de hidrógeno (número atómico 1), que consta de un protón y un electrón. Haciendo referencia a la Figura 6.26 o la Figura 6.27, esperaríamos encontrar el electrón en el orbital 1*s*. Por convención, el valor $m_s = +\frac{1}{2}$ se suele rellenar primero. La configuración de electrones y el diagrama orbital son:

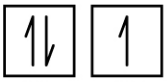


Después del hidrógeno se encuentra el gas noble helio, que tiene un número atómico de 2. El átomo de helio contiene dos protones y dos electrones. El primer electrón tiene los mismos cuatro números cuánticos que el electrón del átomo de hidrógeno ($n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = +\frac{1}{2}$). El segundo electrón también entra en el orbital 1*s* y llena ese orbital. El segundo electrón tiene los mismos números cuánticos *n*, *l* y m_l, pero debe tener el número cuántico de espín opuesto, $m_s = -\frac{1}{2}$. Esto está de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli: no hay dos electrones en el mismo átomo que puedan tener el mismo conjunto de cuatro números cuánticos. Para los diagramas orbitales, esto significa que dos flechas van en cada cuadrado (representando dos electrones en cada orbital) y las flechas deben apuntar en direcciones opuestas (representando espines emparejados). La configuración de electrones y el diagrama orbital del helio son:

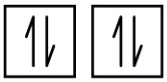
He $1s^2$ 

La capa $n = 1$ está completamente llena en un átomo de helio.

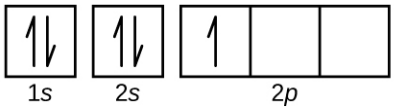
El siguiente átomo es el metal alcalino litio con un número atómico de 3. Los dos primeros electrones del litio ocupan el orbital 1*s* y tienen los mismos conjuntos de cuatro números cuánticos que los dos electrones del helio. El electrón restante debe ocupar el orbital de menor energía siguiente, el orbital 2*s* (Figura 6.26 o Figura 6.27). Así, la configuración de electrones y el diagrama orbital del litio son:

Li $1s^2 2s^1$ 

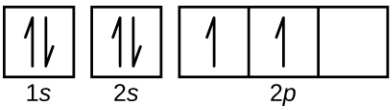
Un átomo del metal alcalinotérreo berilio, de número atómico 4, contiene cuatro protones en el núcleo y cuatro electrones que lo rodean. El cuarto electrón llena el espacio restante en el orbital 2*s*.

Be $1s^2 2s^2$ 

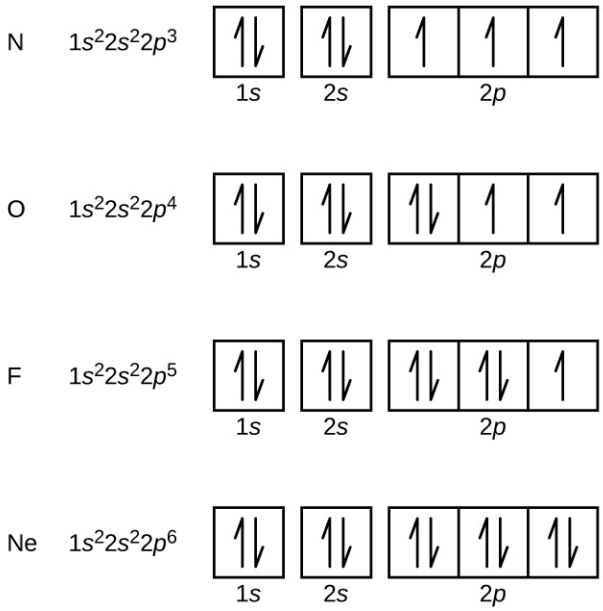
Un átomo de boro (número atómico 5) contiene cinco electrones. La capa $n = 1$ se llena con dos electrones y tres electrones ocuparán la capa $n = 2$. Dado que cualquier subcapa *s* solo puede contener dos electrones, el quinto electrón debe ocupar el siguiente nivel de energía, que será un orbital 2*p*. Hay tres orbitales 2*p* degenerados (m_l = -1, 0, +1) y el electrón puede ocupar cualquiera de estos orbitales *p*. Al dibujar los diagramas de orbitales, incluimos cajas vacías para representar cualquier orbital vacío en el mismo subespacio que estamos llenando.

B $1s^2 2s^2 2p^1$ 

El carbono (número atómico 6) tiene seis electrones. Cuatro de ellos llenan los orbitales 1*s* y 2*s*. Los dos electrones restantes ocupan la subcapa 2*p*. Ahora tenemos la opción de llenar uno de los orbitales 2*p* y emparejar los electrones o dejar los electrones sin emparejar en dos orbitales *p* diferentes, pero degenerados. Los orbitales se llenan según la **regla de Hund**: la configuración de menor energía para un átomo con electrones dentro de un conjunto de orbitales degenerados es la que tiene el máximo número de electrones no emparejados. Así, los dos electrones de los orbitales 2*p* del carbono tienen idénticos números cuánticos *n*, *l* y m_s y difieren en su número cuántico m_l (de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli). La configuración de electrones y el diagrama de orbitales del carbono son:

C $1s^2 2s^2 2p^2$ 

El nitrógeno (número atómico 7) llena las subcapas 1*s* y 2*s* y tiene un electrón en cada uno de los tres orbitales 2*p*, de acuerdo con la regla de Hund. Estos tres electrones tienen espines no emparejados. El oxígeno (número atómico 8) tiene un par de electrones en cualquiera de los orbitales 2*p* (los electrones tienen espines opuestos) y un solo electrón en cada uno de los otros dos. El flúor (número atómico 9) solo tiene un orbital 2*p* que contiene un electrón no emparejado. Todos los electrones del gas noble neón (número atómico 10) están emparejados y todos los orbitales de las capas $n = 1$ y $n = 2$ están llenos. La configuración de electrones y los diagramas orbitales de estos cuatro elementos son:



El metal alcalino sodio (número atómico 11) tiene un electrón más que el átomo de neón. Este electrón debe ir a la subcapa de menor energía disponible, el orbital 3*s*, dando una configuración $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Los electrones que ocupan los orbitales más externos de la capa (valor más alto de *n*) se llaman **electrones de valencia**, y los que ocupan los orbitales de la capa interna se llaman **electrones centrales** (Figura 6.28). Dado que las capas de electrones centrales corresponden a la configuración de electrones de los gases nobles, podemos abreviar la configuración de electrones escribiendo el gas noble que coincide con la configuración de electrones centrales junto con los electrones de valencia en un formato condensado. Para nuestro ejemplo del sodio, el símbolo [Ne] representa los electrones centrales, ($1s^2 2s^2 2p^6$) y nuestra configuración abreviada o condensada es [Ne]$3s^1$.



FIGURA 6.28 Una configuración de electrones abreviada del núcleo (derecha) sustituye los electrones centrales por el símbolo del gas noble cuya configuración coincide con la configuración de electrones centrales del otro elemento.

Del mismo modo, la configuración abreviada del litio puede representarse como [He]$2s^1$, donde [He] representa la configuración del átomo de helio, que es idéntica a la de la capa interna llena del litio. Al escribir las configuraciones de esta manera se destaca la similitud de las configuraciones del litio y del sodio. Ambos átomos, que pertenecen a la familia de los metales alcalinos, tienen un solo electrón en una subcapa de valencia *s* fuera de un conjunto lleno de capas internas.

$$\text{Li: } [\text{He}]\,2s^1$$
$$\text{Na: } [\text{Ne}]\,3s^1$$

El metal alcalinotérreo magnesio (número atómico 12), con sus 12 electrones en una configuración [Ne]$3s^2$, es análogo al miembro de su familia, el berilio, [He]$2s^2$. Ambos átomos tienen una subcapa *s* llena fuera de sus capas interiores llenas. El aluminio (número atómico 13), con 13 electrones y la configuración de electrones [Ne]$3s^2 3p^1$, es análogo a su pariente, el boro, [He]$2s^2 2p^1$.

La configuración de electrones del silicio (14 electrones), el fósforo (15 electrones), el azufre (16 electrones), el cloro (17 electrones) y el argón (18 electrones) son análogas en cuanto a la configuración de electrones de sus capas exteriores, a las de sus correspondientes miembros de la familia, el carbono, el nitrógeno, el oxígeno, el flúor y el neón, respectivamente, con la salvedad de que el número cuántico principal de la capa exterior de los elementos más pesados se ha incrementado en uno, pasando a ser $n = 3$. En la Figura 6.29 se muestra la configuración de electrones de menor energía, o de estado fundamental, de estos elementos, así como la de los átomos de cada uno de los elementos conocidos.

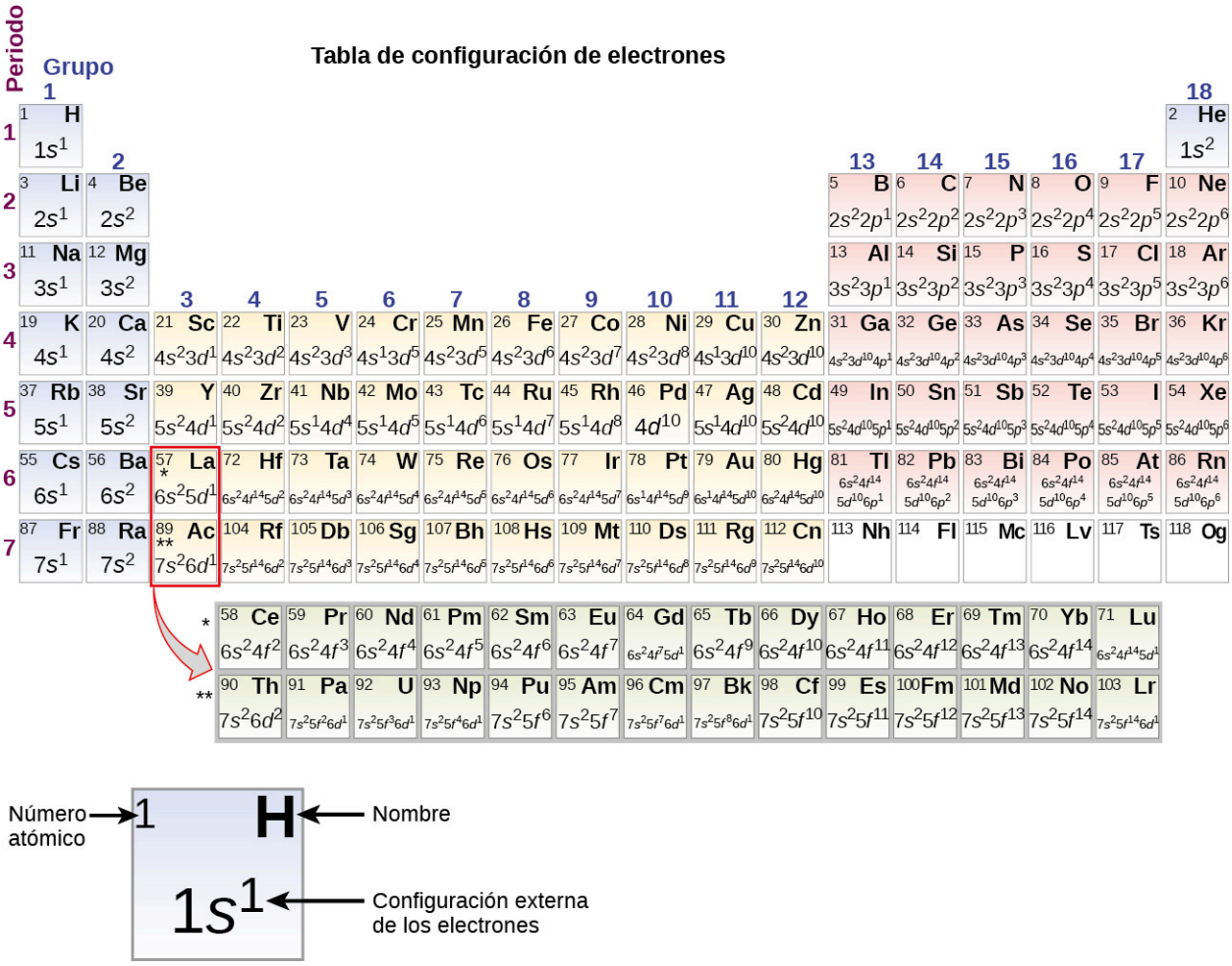


FIGURA 6.29 Esta versión de la tabla periódica muestra la configuración de electrones de la capa externa de cada elemento. Tenga en cuenta que, en cada grupo, la configuración suele ser similar.

Cuando llegamos al siguiente elemento de la tabla periódica, el metal alcalino potasio (número atómico 19), cabría esperar que empezáramos a añadir electrones al subcapa 3*d*. Sin embargo, todas las pruebas químicas y físicas disponibles indican que el potasio es como el litio y el sodio, y que el siguiente electrón no se añade al nivel 3*d* sino que, en cambio, se añade al nivel 4*s* (Figura 6.29). Como se ha comentado anteriormente, el orbital 3*d* sin nodos radiales tiene mayor energía porque es menos penetrante y está más protegido del núcleo que el 4*s*, que tiene tres nodos radiales. Así, el potasio tiene una configuración de electrones de $[Ar]4s^1$. Por lo tanto, el potasio se corresponde con el Li y el Na en su configuración de capa de valencia. El siguiente electrón se añade para completar la subcapa 4*s* y el calcio tiene una configuración de electrones de $[Ar]4s^2$. Esto da al calcio una configuración de electrones de la capa externa correspondiente a la del berilio y el magnesio.

Empezando por el metal de transición escandio (número atómico 21), se añaden sucesivamente electrones adicionales a la subcapa 3*d*. Este subcapa se llena hasta su capacidad con 10 electrones (recuerde que para $l = 2$ [orbitales *d*], hay $2l + 1 = 5$ valores de m_l, lo que significa que hay cinco orbitales *d* que tienen una capacidad combinada de 10 electrones). La subcapa 4*p* es la siguiente en llenarse. Observe que para tres series de elementos, desde el escandio (Sc) hasta el cobre (Cu), desde el itrio (Y) hasta la plata (Ag), y desde el lutecio (Lu) hasta el oro (Au), se añaden sucesivamente un total de 10 electrones *d* a la capa $(n - 1)$ junto a la capa *n* para llevar esa capa $(n - 1)$ de 8 a 18 electrones. Para dos series, del lantano (La) al lutecio (Lu) y del actinio (Ac) al lawrencio (Lr), se añaden sucesivamente 14 electrones *f* ($l = 3$, $2l + 1 = 7$ valores m_l; por lo tanto, siete orbitales con una capacidad combinada de 14 electrones) a la capa $(n - 2)$ para llevar esa capa de 18 electrones a un total de 32 electrones.

EJEMPLO 6.10

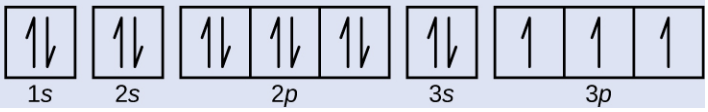
Números cuánticos y configuraciones de electrones

¿Cuál es la configuración de electrones y el diagrama orbital de un átomo de fósforo? ¿Cuáles son los cuatro números cuánticos del último electrón añadido?

Solución

El número atómico del fósforo es 15. Así, un átomo de fósforo contiene 15 electrones. El orden de llenado de los niveles de energía es 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*, 4*s*,... Los 15 electrones del átomo de fósforo se llenarán hasta el orbital 3*p*, que contendrá tres electrones:

P $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$



El último electrón añadido es un electrón 3*p*. Por lo tanto, $n = 3$ y, para un orbital de tipo *p*, $l = 1$. El valor m_l puede ser -1, 0 o +1. Los tres orbitales *p* son degenerados, por lo que cualquiera de estos valores m_l es correcto. Para los electrones no emparejados, la convención asigna el valor de $+\frac{1}{2}$ para el número cuántico de espín; así, $m_s = +\frac{1}{2}$.

Compruebe lo aprendido

Identifique los átomos a partir de la configuración de electrones dada:

(a) $[Ar]4s^2 3d^5$

(b) $[Kr]5s^2 4d^{10} 5p^6$

Respuesta:
(a) Mn (b) Xe

La tabla periódica puede ser una poderosa herramienta para predecir la configuración de electrones de un elemento. Sin embargo, encontramos excepciones al orden de llenado de los orbitales que se muestran en la Figura 6.26 o la Figura 6.27. Por ejemplo, la configuración de electrones (mostradas en la Figura 6.29) de los metales de transición cromo (Cr; número atómico 24) y cobre (Cu; número atómico 29), entre otros, no son las que esperaríamos. En general, estas excepciones implican subcapas con energía muy similar, y pequeños efectos pueden conducir a cambios en el orden de llenado.

En el caso del Cr y el Cu, encontramos que las subcapas semillenas y completamente llenas representan aparentemente condiciones de estabilidad preferida. Esta estabilidad es tal que un electrón se desplaza del orbital 4*s* al 3*d* para obtener la estabilidad extra de una subcapa 3*d* semillena (en Cr) o una subcapa 3*d* llena (en Cu). También se dan otras excepciones. Por ejemplo, se predice que el niobio (Nb, número atómico 41) tiene la configuración de electrones $[Kr]5s^2 4d^3$. Experimentalmente, observamos que su configuración de electrones en estado fundamental es realmente $[Kr]5s^1 4d^4$. Podemos racionalizar esta observación diciendo que las repulsiones electrón-electrón experimentadas al emparejar los electrones en el orbital 5*s* son mayores que la brecha de energía entre los orbitales 5*s* y 4*d*. No existe un método sencillo para predecir las excepciones para los átomos en los que la magnitud de las repulsiones entre los electrones es mayor que las pequeñas diferencias de energía entre las subcapas.

Configuración de electrones y la tabla periódica

Como se ha descrito anteriormente, la tabla periódica ordena los átomos en función de su número atómico creciente, de modo que los elementos con las mismas propiedades químicas se repiten periódicamente. Cuando se añaden sus configuraciones de electrones a la tabla (Figura 6.29), también vemos una recurrencia periódica de configuraciones de electrones similares en las capas exteriores de estos elementos. Como se encuentran en las capas exteriores de un átomo, los electrones de valencia desempeñan el papel más importante en las reacciones químicas. Los electrones exteriores tienen la mayor energía de los electrones de un átomo y se pierden o comparten más fácilmente que los electrones centrales. Los electrones de valencia son también el factor determinante de

algunas propiedades físicas de los elementos.

Los elementos de cualquier grupo (o columna) tienen el mismo número de electrones de valencia; los metales alcalinos, litio y sodio, tienen un solo electrón de valencia cada uno, los metales alcalinotérreos, berilio y magnesio, tienen dos cada uno, y los halógenos, flúor y cloro, tienen siete electrones de valencia cada uno. La similitud de las propiedades químicas entre los elementos del mismo grupo se debe a que tienen el mismo número de electrones de valencia. La pérdida, la ganancia o el reparto de electrones de valencia es lo que define la reacción de los elementos.

Es importante recordar que la tabla periódica se elaboró a partir del comportamiento químico de los elementos, mucho antes de que se tuviera una idea de su estructura atómica. Ahora podemos entender por qué la tabla periódica tiene la disposición que tiene: la disposición pone en el mismo grupo los elementos cuyos átomos tienen el mismo número de electrones de valencia. Esta disposición se enfatiza en la Figura 6.29, que muestra en forma de tabla periódica la configuración de electrones de la última subcapa que se llena por el principio de Aufbau. Las secciones coloreadas de la Figura 6.29 muestran las tres categorías de elementos clasificadas por los orbitales que se llenan: grupo principal, transición y elementos de transición interna. Estas clasificaciones determinan qué orbitales se cuentan en la **capa de valencia**, o en los orbitales del nivel de energía más alto de un átomo.

1. Los **elementos del grupo principal** (a veces denominados **elementos representativos**) son aquellos en los que el último electrón añadido entra en un orbital *s* o *p* en la capa más externa, mostrados en azul y rojo en la Figura 6.29. Esta categoría incluye todos los elementos no metálicos, así como muchos metales y los metaloides. Los electrones de valencia de los elementos del grupo principal son los que tienen el nivel *n* más alto. Por ejemplo, el galio (Ga, número atómico 31) tiene la configuración de electrones [Ar]$\underline{4s}^2 3d^{10} \underline{4p}^1$, que contiene tres electrones de valencia (subrayados). Los orbitales *d* completamente llenos cuentan como electrones centrales, no de valencia.
2. **Elementos de transición o metales de transición**. Son elementos metálicos en los que el último electrón añadido entra en un orbital *d*. Los electrones de valencia (los que se añaden después de la última configuración de gases nobles) incluyen en estos elementos los electrones *ns* y (*n* - 1) *d*. La definición oficial de la IUPAC de los elementos de transición especifica los que tienen orbitales *d* parcialmente llenos. Así, los elementos con orbitales completamente llenos (Zn, Cd, Hg, así como Cu, Ag y Au en la Figura 6.29) no son técnicamente elementos de transición. Sin embargo, el término se utiliza con frecuencia para referirse a todo el bloque *d* (coloreado en amarillo en la Figura 6.29), y adoptaremos este uso en este libro de texto.
3. Los **elementos de transición interna** son elementos metálicos en los que el último electrón añadido ocupa un orbital *f*. Se muestran en verde en la Figura 6.29. Las capas de valencia de los elementos de transición interna consiste en las subcapas (*n* - 2)*f*, (*n* - 1)*d* y *ns*. Hay dos series de transición interna:

a. La serie de los lantánidos: del lantano (La) al lutecio (Lu)
b. Las series de los actínidos: del actinio (Ac) al laurencio (Lr)

El lantano y el actinio, debido a sus similitudes con los demás miembros de la serie, se incluyen y se utilizan para nombrar la serie, aunque sean metales de transición sin electrones *f*.

Configuración de electrones de los iones

Los iones se forman cuando los átomos ganan o pierden electrones. Un catión (ion con carga positiva) se forma cuando se eliminan uno o más electrones de un átomo padre. En el caso de los elementos del grupo principal, los electrones que se añadieron en último lugar son los primeros electrones eliminados. Sin embargo, para los metales de transición y los metales de transición interna, los electrones del orbital *s* son más fáciles de eliminar que los electrones *d* o *f*, por lo que se pierden los electrones *ns* más altos y luego se eliminan los electrones (*n* - 1)*d* o (*n* - 2)*f*. Un anión (ion con carga negativa) se forma cuando se añaden uno o más electrones a un átomo padre. Los electrones añadidos completan el orden previsto por el principio de Aufbau.

EJEMPLO 6.11

Predicción de la configuración de electrones de los iones

Cuál es la configuración de electrones de:

(a) Na^+

(b) P^{3-}

(c) Al^{2+}

(d) Fe^{2+}

(e) Sm^{3+}

Solución

En primer lugar, escriba la configuración de electrones de cada átomo padre. Hemos optado por mostrar las configuraciones completas, no abreviadas, para proporcionar más práctica a los estudiantes que lo deseen, pero también es aceptable enumerar la configuración de electrones abreviadas del núcleo.

A continuación, determine si se gana o se pierde un electrón. Recuerde que los electrones tienen carga negativa, por lo que los iones con carga positiva han *perdido* un electrón. Para los elementos del grupo principal, el último orbital gana o pierde el electrón. En los metales de transición, el último orbital *s* pierde un electrón antes que los orbitales *d*.

(a) Na: $1s^22s^22p^63s^1$. El catión sodio pierde un electrón, por lo que Na^+: $1s^22s^22p^63s^1 = Na^+$: $1s^22s^22p^6$.

(b) P: $1s^22s^22p^63s^23p^3$. El trianión de fósforo gana tres electrones, por lo que P^{3-}: $1s^22s^22p^63s^23p^6$.

(c) Al: $1s^22s^22p^63s^23p^1$. El dicatión de aluminio pierde dos electrones Al^{2+}: $1s^22s^22p^63s^23p^1 =$

Al^{2+}: $1s^22s^22p^63s^1$.

(d) Fe: $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^6$. El hierro(II) pierde dos electrones y, al ser un metal de transición, se retiran del orbital 4*s* Fe^{2+}: $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^6 = 1s^22s^22p^63s^23p^63d^6$.

(e). Sm: $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^24f^6$. La tricación de samario pierde tres electrones. Los dos primeros se pierden del orbital 6*s*, y el último se elimina del orbital 4*f*. Sm^{3+}:
$1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^24f^6 = 1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^64f^5$.

Compruebe lo aprendido

¿Qué ion con carga +2 tiene la configuración de electrones $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^5$? ¿Qué ion con carga +3 tiene esta configuración?

Respuesta:

Tc^{2+}, Ru^{3+}

6.5 Variaciones periódicas de las propiedades de los elementos

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir y explicar las tendencias observadas en el tamaño atómico, la energía de ionización y la afinidad electrónica de los elementos

Los elementos de los grupos (columnas verticales) de la tabla periódica presentan un comportamiento químico similar. Esta similitud se produce porque los miembros de un grupo tienen el mismo número y distribución de electrones en sus capas de valencia. Sin embargo, también existen otros patrones en las propiedades químicas de la tabla periódica. Por ejemplo, a medida que descendemos en un grupo, el carácter metálico de los átomos aumenta. El oxígeno, en la parte superior del grupo 16 (6A), es un gas incoloro; en el centro del grupo, el selenio es un sólido semiconductor; y, hacia el fondo, el polonio es un sólido gris plateado que conduce la electricidad.

A medida que atravesamos un periodo de izquierda a derecha, añadimos un protón al núcleo y un electrón a la capa de valencia con cada elemento sucesivo. A medida que descendemos por los elementos de un grupo, el número de electrones de la capa de valencia permanece constante, pero el número cuántico principal aumenta en uno cada vez. La comprensión de la estructura de los electrones de los elementos nos permite examinar algunas de las propiedades que rigen su comportamiento químico. Estas propiedades varían periódicamente al cambiar la

estructura de los electrones de los elementos. Son (1) el tamaño (radio) de los átomos e iones, (2) las energías de ionización y (3) las afinidades de los electrones.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Explore las visualizaciones (http://openstax.org/l/16pertrends) de las tendencias periódicas comentadas en esta sección (y muchas más tendencias). Con pocas presiones, puede crear versiones tridimensionales de la tabla periódica que muestren el tamaño atómico o gráficos de energías de ionización de todos los elementos medidos.

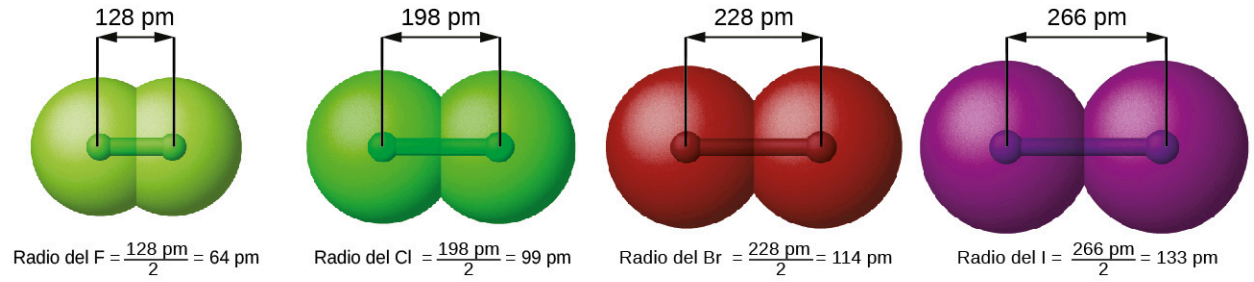
Variación del radio covalente

La imagen mecánica cuántica hace difícil establecer un tamaño definitivo de un átomo. Sin embargo, hay varias formas prácticas de definir el radio de los átomos y, por tanto, de determinar sus tamaños relativos que dan valores aproximadamente similares. Utilizaremos el **radio covalente** (Figura 6.30), que se define como la mitad de la distancia entre los núcleos de dos átomos idénticos cuando están unidos por un enlace covalente (esta medida es posible porque los átomos dentro de las moléculas siguen conservando gran parte de su identidad atómica). Sabemos que a medida que recorremos un grupo, el número cuántico principal, *n*, aumenta en uno para cada elemento. Así, los electrones se van añadiendo a una región del espacio cada vez más alejada del núcleo. En consecuencia, el tamaño del átomo (y su radio covalente) debe aumentar a medida que aumentamos la distancia de los electrones más externos al núcleo. Esta tendencia se ilustra para los radios covalentes de los halógenos en la Tabla 6.2 y la Figura 6.30. Las tendencias de toda la tabla periódica pueden verse en la Figura 6.30.

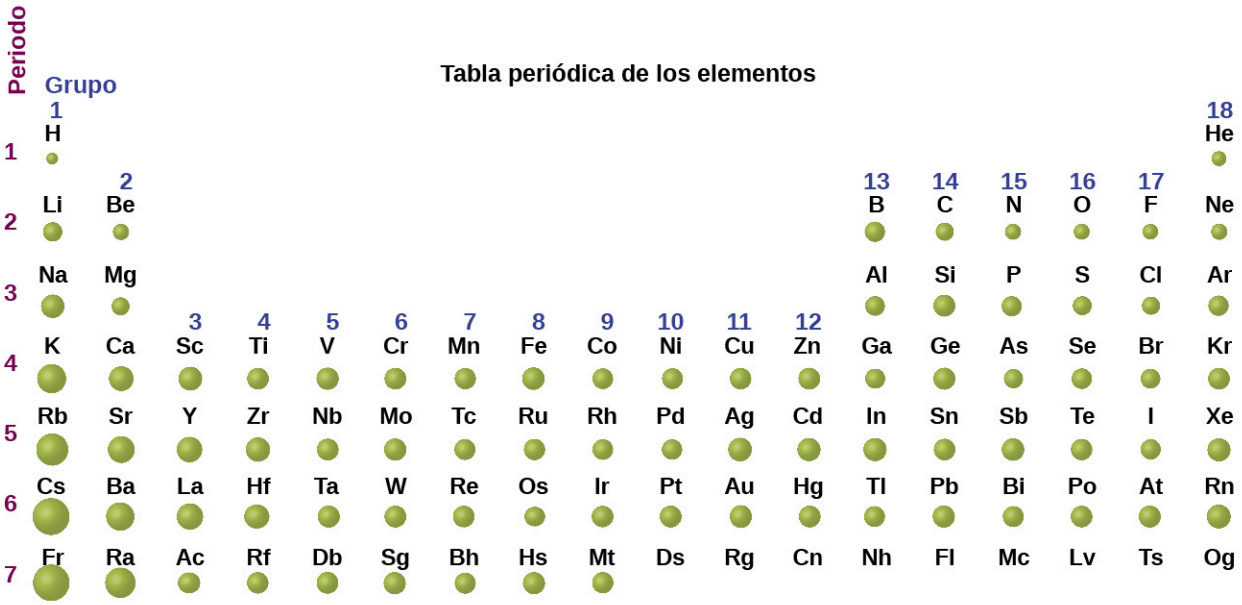
Radios covalentes de los elementos del grupo halógeno

Átomo	Radio covalente (pm)	Carga nuclear
F	64	+9
Cl	99	+17
Br	114	+35
I	133	+53
At	148	+85

TABLA 6.2



(a)



(b)

FIGURA 6.30 (a) El radio de un átomo se define como la mitad de la distancia entre los núcleos en una molécula formada por dos átomos idénticos unidos por un enlace covalente. El radio atómico de los halógenos aumenta en el grupo a medida que aumenta *n*. (b) Los radios covalentes de los elementos se muestran a escala. La tendencia general es que los radios aumentan a lo largo de un grupo y disminuyen a lo largo de un periodo.

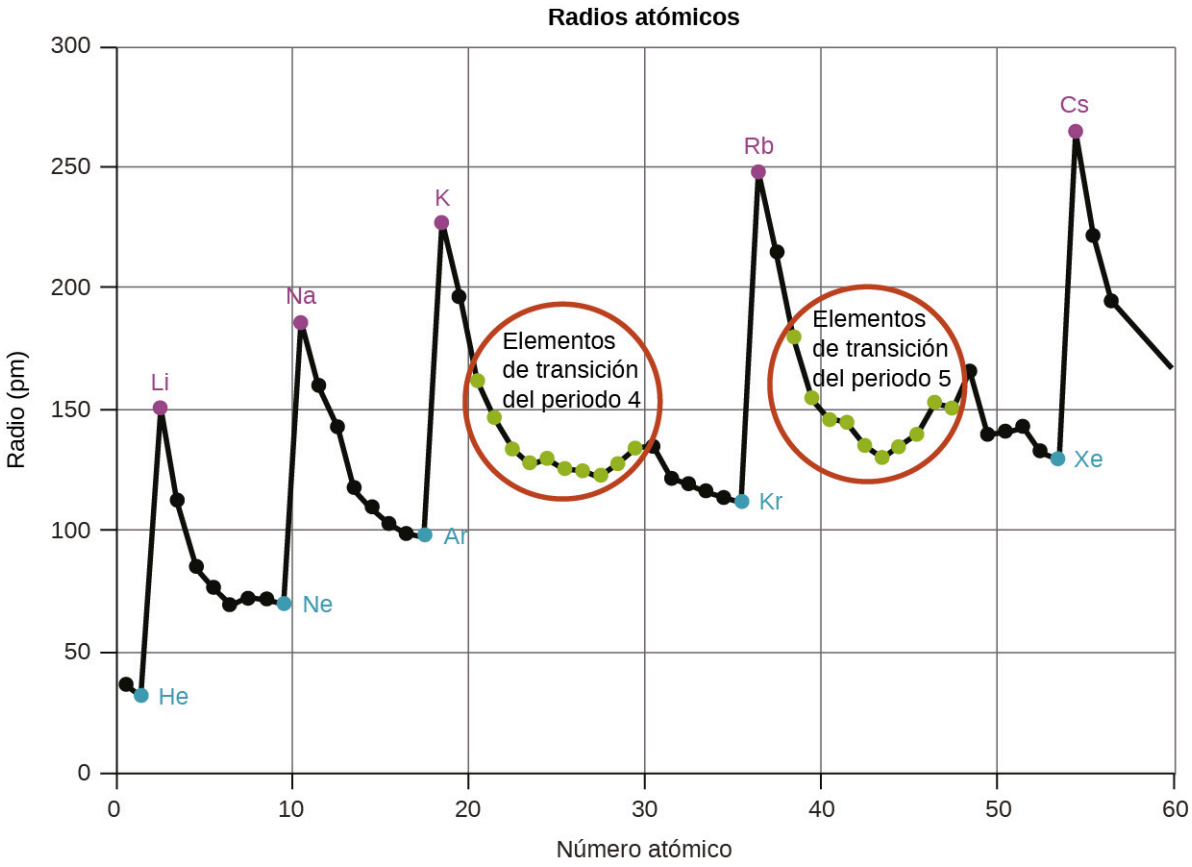


FIGURA 6.31 Dentro de cada periodo, la tendencia del radio atómico disminuye a medida que aumenta *Z*; por ejemplo, de K a Kr. Dentro de cada grupo (por ejemplo, los metales alcalinos mostrados en púrpura), la tendencia es que el radio atómico aumenta a medida que aumenta *Z*.

Como se muestra en la Figura 6.31, a medida que nos movemos a través de un periodo de izquierda a derecha, generalmente encontramos que cada elemento tiene un radio covalente más pequeño que el elemento que lo precede. Esto puede parecer contradictorio porque implica que los átomos con más electrones tienen un radio atómico menor. Esto se puede explicar con el concepto de **carga nuclear efectiva, o Z_{eff}**. Es la atracción que ejerce el núcleo sobre un electrón concreto, teniendo en cuenta las posibles repulsiones electrón-electrón. En el caso del hidrógeno, solo hay un electrón, por lo que la carga nuclear (Z) y la carga nuclear efectiva (Z_{eff}) son iguales. Para todos los demás átomos, los electrones internos *apantallan* parcialmente a los externos de la atracción del núcleo, y por tanto:

$$Z_{\text{eff}} = Z - \text{apantallamiento}$$

El apantallamiento viene determinado por la probabilidad de que otro electrón se encuentre entre el electrón de interés y el núcleo, así como por las repulsiones electrón-electrón que encuentra el electrón de interés. Los electrones centrales son expertos en el apantallamiento, mientras que los electrones de la misma capa de valencia no bloquean la atracción nuclear experimentada por los demás con tanta eficacia. Así, cada vez que pasamos de un elemento a otro a lo largo de un periodo, Z aumenta en uno, pero el apantallamiento solo aumenta ligeramente. Por lo tanto, Z_{eff} aumenta a medida que nos movemos de izquierda a derecha a través de un periodo. La mayor atracción (mayor carga nuclear efectiva) que experimentan los electrones del lado derecho de la tabla periódica los acerca al núcleo, haciendo que los radios covalentes sean más pequeños.

Así, como era de esperar, los electrones más externos o de valencia son los más fáciles de eliminar porque tienen las energías más altas, están más protegidos y están más alejados del núcleo. Por regla general, cuando los elementos representativos forman cationes, lo hacen por la pérdida de los electrones *ns* o *np* que se añadieron en último lugar en el proceso de Aufbau. Los elementos de transición, en cambio, pierden los electrones *ns* antes de empezar a perder los electrones $(n - 1)d$, aunque los electrones *ns* se añadan primero, según el principio de Aufbau.

EJEMPLO 6.12

Clasificación de radios atómicos

Prediga el orden de aumento del radio covalente para Ge, Fl, Br, Kr.

Solución

El radio aumenta a medida que descendemos en un grupo, por lo que Ge < Fl (Nota: Fl es el símbolo del flerovio, elemento 114, NO del flúor). El radio disminuye a medida que nos movemos a través de un periodo, por lo que Kr < Br < Ge. Uniendo las tendencias, obtenemos Kr < Br < Ge < Fl.

Compruebe lo aprendido

Mencione un ejemplo de un átomo cuyo tamaño es menor que el del flúor.

Respuesta:

Ne o He.

Variación de los radios iónicos

El radio iónico es la medida utilizada para describir el tamaño de un ion. Un catión siempre tiene menos electrones y el mismo número de protones que el átomo padre; es más pequeño que el átomo del que deriva (Figura 6.32). Por ejemplo, el radio covalente de un átomo de aluminio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$) es de 118 pm, mientras que el radio iónico de un Al^{3+} ($1s^2 2s^2 2p^6$) es de 68 pm. A medida que se eliminan los electrones de la capa de valencia exterior, los electrones centrales restantes que ocupan las capas más pequeñas experimentan una mayor carga nuclear efectiva Z_{eff} (como se ha comentado) y se acercan aún más al núcleo.



FIGURA 6.32 El radio de un catión es menor que el del átomo padre (Al), debido a los electrones perdidos; el radio de un anión es mayor que el del padre (S), debido a los electrones ganados.

Los cationes con cargas mayores son más pequeños que los cationes con cargas menores (por ejemplo, V^{2+} tiene un radio iónico de 79 pm, mientras que para los de V^{3+} es de 64 pm). Bajando por los grupos de la tabla periódica, encontramos que los cationes de elementos sucesivos con la misma carga tienen generalmente radios mayores, lo que corresponde a un aumento del número cuántico principal, *n*.

Un anión (ion negativo) se forma por la adición de uno o más electrones a la capa de valencia de un átomo. El resultado es una mayor repulsión entre los electrones y una disminución de la Z_{eff} por electrón. Ambos efectos (el aumento del número de electrones y la disminución de la Z_{eff}) hacen que el radio de un anión sea mayor que el del átomo padre (Figura 6.32). Por ejemplo, un átomo de azufre ($[Ne]3s^2 3p^4$) tiene un radio covalente de 104 pm, mientras que el radio iónico del anión sulfuro ($[Ne]3s^2 3p^6$) es de 170 pm. Para los elementos consecutivos que descienden en cualquier grupo, los aniones tienen números cuánticos principales más grandes y, por lo tanto, radios más grandes.

Los átomos e iones que tienen la misma configuración de electrones se dicen que son **isoelectrónicos**. Ejemplos de especies isoelectrónicas son N^{3-}, O^{2-}, F^-, Ne, Na^+, Mg^{2+} y Al^{3+} ($1s^2 2s^2 2p^6$). Otra serie isoelectrónica son P^{3-}, S^{2-}, Cl^-, Ar, K^+, Ca^{2+} y Sc^{3+} ($[Ne]3s^2 3p^6$). Para los átomos o iones que son isoelectrónicos, el número de protones determina el tamaño. Cuanto mayor sea la carga nuclear, menor será el radio en una serie de iones y átomos isoelectrónicos.

Variación de las energías de ionización

La cantidad de energía necesaria para eliminar el electrón más suelto de un átomo gaseoso en su estado fundamental se llama su primera **energía de ionización** (IE_1). La primera energía de ionización de un elemento, X es la energía necesaria para formar un catión con carga +1:

$$X(g) \longrightarrow X^+(g) + e^- \qquad IE_1$$

La energía necesaria para eliminar el segundo electrón más suelto se denomina energía de segunda ionización (IE_2).

$$X^+(g) \longrightarrow X^{2+}(g) + e^- \qquad IE_2$$

La energía necesaria para eliminar el tercer electrón es la tercera energía de ionización, y así sucesivamente. Siempre se requiere energía para eliminar los electrones de los átomos o iones, por lo que los procesos de ionización son endotérmicos y los valores del IE son siempre positivos. En el caso de los átomos más grandes, el electrón más suelto se encuentra más lejos del núcleo y, por tanto, es más fácil de eliminar. Por lo tanto, a medida que el tamaño (radio atómico) aumenta, la energía de ionización debería disminuir. Relacionando esta lógica con lo que acabamos de aprender sobre los radios, esperaríamos que las primeras energías de ionización disminuyeran a lo largo de un grupo y aumentaran a lo largo de un periodo.

La Figura 6.33 grafica la relación entre la primera energía de ionización y el número atómico de varios elementos. Los valores de la primera energía de ionización de los elementos se indican en la Figura 6.34. Dentro de un periodo, el IE_1 suele aumentar con el aumento de *Z*. Dentro de un grupo, el valor del IE_1 suele disminuir con el aumento de *Z*. Sin embargo, hay algunas desviaciones sistemáticas de esta tendencia. Observe que la energía de ionización del boro (número atómico 5) es menor que la del berilio (número atómico 4) aunque la carga nuclear del boro es mayor en un protón. Esto se explica porque la energía de las subcapas aumenta a medida que aumenta *l*, debido a la penetración y al apantallamiento (como se ha comentado anteriormente en este capítulo). Dentro de cualquier capa, los electrones *s* son más bajos en energía que los electrones *p*. Esto significa que un electrón *s* es más difícil de eliminar de un átomo que un electrón *p* en la misma capa. El electrón eliminado durante la ionización del berilio ([He]$2s^2$) es un electrón *s*, mientras que el electrón eliminado durante la ionización del boro ([He]$2s^2 2p^1$) es un electrón *p*; esto resulta en una primera energía de ionización más baja para el boro, aunque su carga nuclear es mayor en un protón. Así, vemos una pequeña desviación de la tendencia prevista que se produce cada vez que se inicia una nueva subcapa.

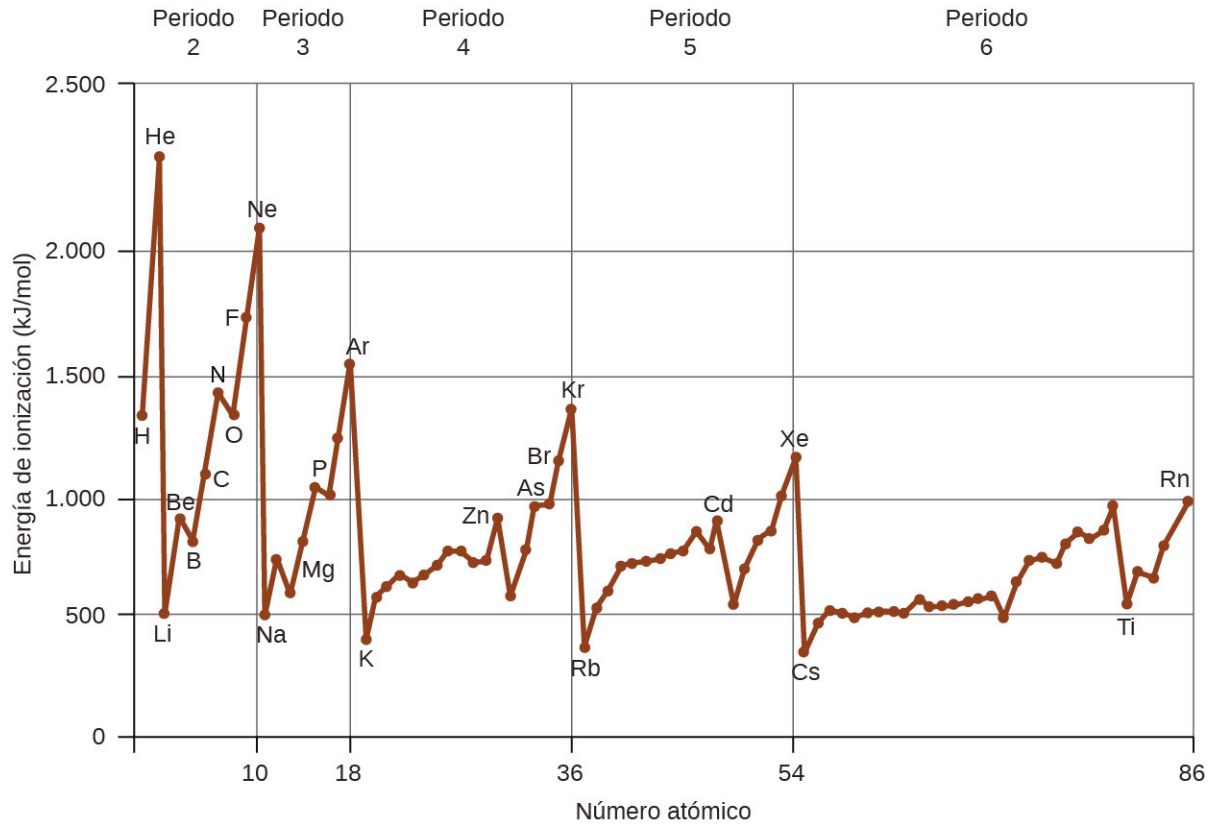


FIGURA 6.33 La energía de primera ionización de los elementos de los cinco primeros periodos se representa en función de su número atómico.

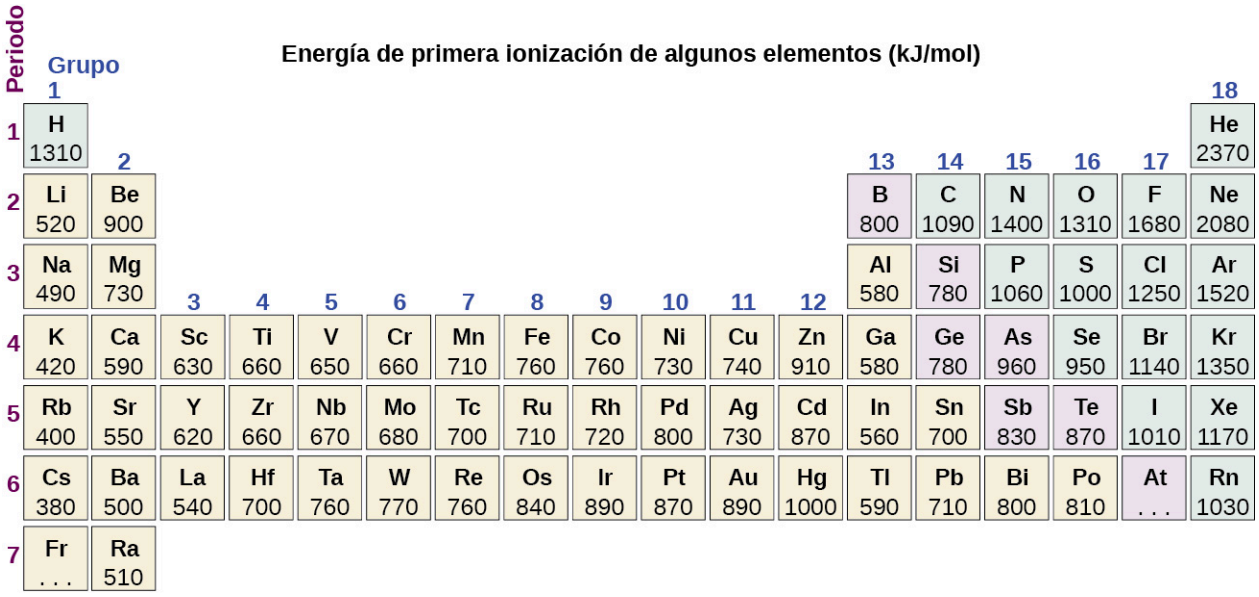
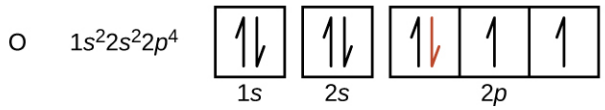


FIGURA 6.34 Esta versión de la tabla periódica muestra la primera energía de ionización (IE_1), en kJ/mol, de elementos seleccionados.

Otra desviación se produce cuando los orbitales se llenan más de la mitad. La primera energía de ionización para el oxígeno es ligeramente inferior a la del nitrógeno, a pesar de la tendencia al aumento de los valores de IE_1 a lo largo de un periodo. Observando el diagrama orbital del oxígeno, podemos ver que la eliminación de un electrón eliminará la repulsión electrón-electrón causada por el emparejamiento de los electrones en el orbital 2*p* y dará lugar a un orbital medio lleno (que es energéticamente favorable). En los periodos siguientes se producen cambios análogos (note el descenso del azufre después del fósforo en la Figura 6.34).



Eliminar un electrón de un catión es más difícil que eliminar un electrón de un átomo neutro debido a la mayor atracción electrostática hacia el catión. Del mismo modo, eliminar un electrón de un catión con una carga positiva más alta es más difícil que eliminar un electrón de un ion con una carga más baja. Así, las energías de ionización sucesivas para un elemento siempre aumentan. Como se ve en la Tabla 6.3, hay un gran aumento de las energías de ionización para cada elemento. Este salto corresponde a la eliminación de los electrones centrales, que son más difíciles de eliminar que los de valencia. Por ejemplo, el Sc y el Ga tienen tres electrones de valencia, por lo que el rápido aumento de la energía de ionización se produce después de la tercera ionización.

Energías de ionización sucesivas para elementos seleccionados (kJ/mol)

Elemento	IE_1	IE_2	IE_3	IE_4	IE_5	IE_6	IE_7
K	418,8	3.051,8	4.419,6	5.876,9	7.975,5	9.590,6	11.343
Ca	589,8	1.145,4	4.912,4	6.490,6	8.153,0	10.495,7	12.272,9
Sc	633,1	1.235,0	2.388,7	7.090,6	8.842,9	10.679,0	13.315,0
Ga	578,8	1.979,4	2.964,6	6.180	8.298,7	10.873,9	13.594,8

TABLA 6.3

Elemento	IE_1	IE_2	IE_3	IE_4	IE_5	IE_6	IE_7
Ge	762,2	1.537,5	3.302,1	4.410,6	9.021,4	No disponible	No disponible
As	944,5	1.793,6	2.735,5	4.836,8	6.042,9	12.311,5	No disponible

TABLA 6.3

EJEMPLO 6.13

Clasificación de las energías de ionización

Prediga del orden de aumento de energía para los siguientes procesos: IE_1 para Al, IE_1 para Tl, IE_2 para Na, IE_3 para Al.

Solución

Quitar el electrón $6p^1$ de Tl es más fácil que quitar el electrón $3p^1$ de Al porque el orbital *n* más alto está más lejos del núcleo, así que $IE_1(Tl) < IE_1(Al)$. Ionizar el tercer electrón de Al $(Al^{2+} \longrightarrow Al^{3+} + e^-)$ requiere más energía porque el catión Al^{2+} ejerce una mayor atracción sobre el electrón que el átomo neutro de Al, por lo que $IE_1(Al) < IE_3(Al)$. La segunda energía de ionización del sodio elimina un electrón del núcleo, que es un proceso mucho más energético que la eliminación de electrones de valencia. Uniendo todo esto, obtenemos: $IE_1(Tl) < IE_1(Al) < IE_3(Al) < IE_2(Na)$.

Compruebe lo aprendido

¿Cuál tiene el valor más bajo para IE_1: O, Po, Pb o Ba?

Respuesta:

Ba

Variación de las afinidades de los electrones

La **afinidad electrónica** (Electron Affinity, EA) es el cambio de energía para el proceso de adición de un electrón a un átomo gaseoso para formar un anión (ion negativo).

$$X(g) + e^- \longrightarrow X^-(g) \qquad EA_1$$

Este proceso puede ser endotérmico o exotérmico, dependiendo del elemento. La EA de algunos de los elementos figura en la Figura 6.35. Puede ver que muchos de estos elementos tienen valores negativos de EA, lo que significa que se libera energía cuando el átomo gaseoso acepta un electrón. Sin embargo, para algunos elementos, se requiere energía para que el átomo se cargue negativamente y el valor de su EA es positivo. Al igual que en el caso de la energía de ionización, los valores posteriores de EA están asociados a la formación de iones con más carga. La segunda EA es la energía asociada a la adición de un electrón a un anión para formar un ion -2, y así sucesivamente.

Como podríamos predecir, es más fácil añadir un electrón a través de una serie de átomos a medida que la carga nuclear efectiva de los átomos aumenta. A medida que avanzamos de izquierda a derecha a lo largo de un periodo, las EA tienden a ser más negativas. Las excepciones encontradas entre los elementos del grupo 2 (2A), el grupo 15 (5A) y el grupo 18 (8A) pueden entenderse en base a la estructura electrónica de estos grupos. Los gases nobles, del grupo 18 (8A), tienen una capa completamente llena y el electrón entrante debe añadirse a un nivel *n* superior, lo que es más difícil de hacer. El grupo 2 (2A) tiene una subcapa *ns* llena, por lo que el siguiente electrón añadido va a la *np* de mayor energía, por lo que, de nuevo, el valor de la EA observado no es como la tendencia predeciría. Por último, el grupo 15 (5A) tiene una subcapa *np* semillena y el siguiente electrón debe emparejarse con un electrón *np* existente. En todos estos casos, la estabilidad relativa inicial de la configuración de electrones altera la tendencia de la EA.

También podríamos esperar que el átomo situado en la parte superior de cada grupo tenga la EA más negativa; sus primeros potenciales de ionización sugieren que estos átomos tienen las mayores cargas nucleares efectivas. Sin

embargo, a medida que descendemos en un grupo, vemos que el *segundo* elemento del grupo es el que más veces tiene una EA negativa. Esto puede atribuirse al pequeño tamaño de la capa $n = 2$ y a las grandes repulsiones electrón-electrón resultantes. Por ejemplo, el cloro, con un valor EA de -348 kJ/mol, tiene el valor más alto de cualquier elemento de la tabla periódica. La EA del flúor es de -322 kJ/mol. Cuando añadimos un electrón a un átomo de flúor para formar un anión fluoruro (F^-), añadimos un electrón a la capa $n = 2$. El electrón es atraído por el núcleo, pero también hay una repulsión significativa de los otros electrones ya presentes en esta pequeña capa de valencia. El átomo de cloro tiene la misma configuración de electrones en la capa de valencia, pero como el electrón que entra va a la capa $n = 3$, ocupa una región de espacio considerablemente mayor y las repulsiones electrón-electrón se reducen. El electrón que entra no experimenta tanta repulsión y el átomo de cloro acepta más fácilmente un electrón adicional, lo que resulta en una EA más negativa.

Valores de afinidad de electrones para determinados elementos (kJ/mol)

Periodo \ Grupo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H –72																	He +20*
2	Li –60	Be +240*											B –23	C –123	N 0	O –141	F –322	Ne –30
3	Na –53	Mg +230*											Al –44	Si –120	P –74	S –20	Cl –348	Ar +35*
4	K –48	Ca +150*	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga –40*	Ge –115	As –7	Se –195	Br –324	Kr +40*
5	Rb –46	Sr +160*	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In –40*	Sn –121	Sb –101	Te –190	I –295	Xe +40*
6	Cs –45	Ba +50*	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl –50	Pb –101	Bi –101	Po –170	At –270*	Rn +40*
7	Fr	Ra																

* Valor calculado

FIGURA 6.35 Esta versión de la tabla periódica muestra los valores de afinidad electrónica (en kJ/mol) para los elementos seleccionados.

Las propiedades analizadas en esta sección (tamaño de los átomos e iones, carga nuclear efectiva, energías de ionización y afinidades electrónicas) son fundamentales para comprender la reactividad química. Por ejemplo, como el flúor tiene una EA energéticamente favorable y una gran barrera energética a la ionización (IE), es mucho más fácil formar aniones de flúor que cationes. Las propiedades metálicas, como la conductividad y la maleabilidad (la capacidad de formarse en láminas), dependen de que los electrones se puedan eliminar fácilmente. Así, el carácter metálico aumenta a medida que descendemos en un grupo y disminuye a lo largo de un periodo en la misma tendencia observada para el tamaño atómico, porque es más fácil extraer un electrón que está más lejos del núcleo.

Términos clave

afinidad electrónica cambio de energía asociado a la adición de un electrón a un átomo o ion gaseoso

amplitud extensión del desplazamiento causado por una onda.

capa orbitales atómicos con el mismo número cuántico principal, *n*

capa de valencia la(s) capa(s) exterior(es) de alta energía de un átomo

carga nuclear efectiva carga que conduce a la fuerza de Coulomb ejercida por el núcleo sobre un electrón, calculada como la carga nuclear menos el apantallamiento

configuración de electrones listado que identifica la ubicación de los electrones de las capas y subcapas de un átomo

configuración electrónica una medida de la probabilidad de localizar un electrón en una región concreta del espacio, es igual al valor absoluto al cuadrado de la función de onda ψ

cuantización limitación de alguna propiedad a valores discretos específicos, no continuos.

cuerpo negro absorbente perfecto idealizado de toda la radiación electromagnética incidente; tales cuerpos emiten radiación electromagnética en espectros continuos característicos llamados radiación de cuerpo negro.

diagrama orbital representación pictórica de la configuración de electrones mostrando cada orbital como un cuadrado y cada electrón como una flecha

dualidad onda-partícula la observación de que las partículas elementales pueden presentar propiedades tanto ondulatorias como de partículas.

electrón de núcleo electrón en un átomo que ocupa los orbitales de las capas internas

electrones de valencia electrones en la(s) capa(s) exterior(es) de alta energía de un átomo

energía de ionización energía necesaria para extraer un electrón de un átomo o ion gaseoso

espectro continuo radiación electromagnética que se emite en una serie ininterrumpida de longitudes de onda (por ejemplo, la luz blanca del Sol).

espectro de líneas radiación electromagnética emitida en longitudes de onda discretas por un átomo (o átomos) específico en un estado excitado.

espectro electromagnético rango de energías que puede comprender la radiación electromagnética, incluyendo radio, microondas, infrarrojos, visible, ultravioleta, rayos X y rayos gamma.

estado de excitación estado que tiene una energía mayor que la energía del estado fundamental

estado fundamental estado en el que los electrones de un átomo, ion o molécula tienen la menor energía posible

fotón paquete más pequeño de radiación electromagnética, una partícula de luz.

frecuencia (ν) número de ciclos de ondas (picos o valles) que pasan por un punto determinado del espacio por unidad de tiempo.

función de onda (ψ) descripción matemática de un orbital atómico que describe la forma del orbital; puede utilizarse para calcular la probabilidad de encontrar el electrón en cualquier lugar del orbital, así como variables dinámicas como la energía y el momento angular

hercio (Hz) unidad de frecuencia, que es el número de ciclos por segundo, s^{-1}.

intensidad propiedad de la energía propagada por la onda relacionada con su amplitud, como el brillo de la luz o el volumen del sonido

isoelectrónica grupo de iones o átomos que tienen configuración de electrones idénticas

longitud de onda (λ) distancia entre dos picos o valles consecutivos de una onda.

mecánica cuántica campo de estudio que incluye la cuantización de la energía, la dualidad onda-partícula y el principio de incertidumbre de Heisenberg para describir la materia

modelo de Bohr del átomo de hidrógeno modelo estructural en el que un electrón se mueve alrededor del núcleo solo en órbitas circulares, cada una con un radio específico permitido

nodo cualquier punto de una onda estacionaria con amplitud cero.

número cuántico número que solo tiene valores específicos permitidos y que se utiliza para caracterizar la disposición de los electrones en un átomo

número cuántico de espín (m_s) número que especifica la dirección del espín del electrón, ya sea $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$

número cuántico magnético (m_l) número cuántico que indica la orientación de un orbital atómico alrededor del núcleo

número cuántico principal (n) número cuántico que especifica la capa que ocupa un electrón en un átomo

número cuántico secundario (momento angular) (l) número cuántico que distingue las diferentes formas de los orbitales; también es una medida del momento angular orbital

onda oscilación de una propiedad en el tiempo o en el espacio; puede transportar energía de un punto a otro.

onda estacionaria fenómeno ondulatorio localizado caracterizado por longitudes de onda discretas determinadas por las condiciones de frontera utilizadas para generar las ondas; las ondas estacionarias están inherentemente cuantizadas.

orbital atómico función matemática que describe el comportamiento de un electrón en un átomo (también llamada función de onda)

orbital *d* región del espacio con alta configuración electrónica que tiene cuatro lóbulos o contiene una forma de mancuerna y de toro; describe orbitales con $l = 2$.

orbital *f* región multilobular del espacio con alta configuración electrónica, describe orbitales con $l = 3$

orbital *p* región del espacio en forma de campana con alta configuración electrónica, describe orbitales con $l = 1$

orbital *s* región esférica del espacio con alta configuración electrónica, describe orbitales con $l = 0$

orbitales degenerados orbitales que tienen la misma energía

patrón de interferencia patrón que consiste típicamente en la alternancia de franjas brillantes y oscuras; resulta de la interferencia constructiva y destructiva de las ondas.

principio de Aufbau procedimiento por el que se determina la configuración de electrones de los elementos "construyéndolos" por orden de número atómico, añadiendo un protón al núcleo y un electrón a la subcapa adecuada cada vez

principio de exclusión de Pauli especifica que no hay dos electrones en un átomo que puedan tener el mismo valor para los cuatro números cuánticos

Principio de incertidumbre de Heisenberg regla que establece que es imposible determinar exactamente ciertas propiedades dinámicas conjugadas al mismo tiempo, como el momento y la posición de una partícula. El principio de incertidumbre es una consecuencia de que las partículas cuánticas presentan la dualidad onda-partícula

radiación electromagnética energía transmitida por las ondas que tienen un componente de campo eléctrico y un componente de campo magnético.

radio covalente la mitad de la distancia entre los núcleos de dos átomos idénticos cuando están unidos por un enlace covalente

regla de Hund cada orbital de una subcapa está ocupado individualmente con un electrón antes de que cualquier orbital esté ocupado doblemente, y todos los electrones de los orbitales ocupados individualmente tienen el mismo espín

subcapa orbitales atómicos con los mismos valores de n y l

Ecuaciones clave

$c = \lambda\nu$

$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, donde $h = 6{,}626 \times 10^{-34}$ J s

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$E_n = -\frac{kZ^2}{n^2},\ n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots$$

$$\Delta E = kZ^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$r = \frac{n^2}{Z}a_0$$

Resumen

6.1 Energía electromagnética

La luz y otras formas de radiación electromagnética se mueven en el vacío con una velocidad constante, c, de $2{,}998 \times 10^8$ m s^{-1}. Esta radiación tiene un comportamiento ondulatorio, que puede caracterizarse por una frecuencia, ν, y una longitud de onda, λ, de forma que $c = \lambda\nu$. La luz es un ejemplo de onda viajera. Otros fenómenos ondulatorios importantes son las ondas estacionarias, las oscilaciones periódicas y las vibraciones. Las ondas estacionarias presentan cuantización, ya que sus longitudes de onda están limitadas a múltiplos enteros discretos de algunas longitudes características. La radiación electromagnética que pasa a través de dos rendijas estrechamente espaciadas que tienen dimensiones aproximadamente similares a la longitud de onda mostrará un patrón de interferencia que es el resultado de la interferencia constructiva y destructiva de las ondas. La radiación electromagnética también muestra las propiedades de las partículas llamadas fotones. La

energía de un fotón está relacionada con la frecuencia (o alternativamente, la longitud de onda) de la radiación como $E = h\nu$ (o $E = \frac{hc}{\lambda}$), donde h es la constante de Planck. El hecho de que la luz tenga un comportamiento tanto de onda como de partícula se conoce como dualidad onda-partícula. Todas las formas de radiación electromagnética comparten estas propiedades, aunque varias formas, como los rayos X, la luz visible, las microondas y las ondas de radio, interactúan de forma diferente con la materia y tienen aplicaciones prácticas muy distintas. La radiación electromagnética puede generarse excitando la materia a energías más altas, por ejemplo, calentándola. La luz emitida puede ser continua (fuentes incandescentes como el Sol) o discreta (de tipos específicos de átomos excitados). Los espectros continuos suelen tener distribuciones que pueden aproximarse a la radiación de cuerpo negro a una temperatura adecuada. El espectro de líneas del hidrógeno se obtiene al hacer pasar la luz de un tubo electrificado de gas hidrógeno a través de un prisma. Este espectro de líneas era lo suficientemente sencillo como para poder deducir del mismo una fórmula empírica denominada fórmula de Rydberg. Tres paradojas históricamente importantes de finales del siglo XIX y principios del XX que no podían explicarse dentro del marco existente de la mecánica clásica y el electromagnetismo clásico eran el problema del cuerpo negro, el efecto fotoeléctrico y los espectros discretos de los átomos. La resolución de estas paradojas condujo finalmente a las teorías cuánticas que sustituyeron a las clásicas.

6.2 El modelo de Bohr

Bohr incorporó las ideas de cuantización de Planck y Einstein en un modelo del átomo de hidrógeno que resolvía la paradoja de la estabilidad del átomo y los espectros discretos. El modelo de Bohr del átomo de hidrógeno explica la conexión entre la cuantización de los fotones y la emisión cuantizada de los átomos. Bohr describió el átomo de hidrógeno en términos de un electrón que se mueve en una órbita circular alrededor de un núcleo. Postuló que el electrón estaba restringido a ciertas órbitas caracterizadas por energías discretas. Las transiciones entre estas órbitas permitidas dan lugar a la absorción o emisión de fotones. Cuando un electrón pasa de una órbita de mayor energía a otra más estable, se emite energía en forma de fotón. Para que un electrón pase de una órbita estable a otra más excitada, hay que absorber un fotón de energía. Utilizando el modelo de Bohr, podemos calcular la energía de un electrón y el radio de su órbita en cualquier sistema de un electrón.

6.3 Desarrollo de la teoría cuántica

Los objetos macroscópicos actúan como partículas. Los objetos microscópicos (como los electrones) tienen propiedades tanto de partícula como de onda. No se puede determinar su trayectoria exacta. El modelo mecánico cuántico de los átomos describe la posición tridimensional del electrón de forma *probabilística* según una función matemática llamada función de onda, a menudo denotada como ψ. Las funciones de onda atómicas también se denominan orbitales. La magnitud al cuadrado de la función de onda describe la distribución de la probabilidad de encontrar el electrón en una región concreta del espacio. Por lo tanto, los orbitales atómicos describen las zonas de un átomo donde es más probable que se encuentren los electrones.

Un orbital atómico se caracteriza por tres números cuánticos. El número cuántico principal, n, puede ser cualquier número entero positivo. La región general para el valor de la energía del orbital y la distancia media de un electrón al núcleo están relacionadas con n. Los orbitales que tienen el mismo valor de n se dice que están en la misma capa. El número cuántico secundario (momento angular), l, puede tener cualquier valor entero de 0 a n - 1. Este número cuántico describe la forma o el tipo de orbital. Los orbitales con el mismo número cuántico principal y el mismo valor l pertenecen a la misma subcapa. El número cuántico magnético, m_l, con valores $2l + 1$ que van de $-l$ a $+l$, describe la orientación del orbital en el espacio. Además, cada electrón tiene un número cuántico de espín, m_s, que puede ser igual a $\pm \frac{1}{2}$. No hay dos electrones en el mismo átomo que puedan tener el mismo conjunto de valores para los cuatro números cuánticos.

6.4 Estructura electrónica de los átomos (configuraciones de electrones)

La energía relativa de las subcapas determina el orden en que se llenan los orbitales atómicos (1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*, 4*s*, 3*d*, 4*p*, etc.). Las configuración de electrones y los diagramas orbitales pueden determinarse aplicando el principio de exclusión de Pauli (no hay dos electrones que puedan tener el mismo conjunto de cuatro números cuánticos) y la regla de Hund (siempre que sea posible, los electrones conservan los espines no emparejados en orbitales degenerados).

Los electrones de los orbitales más externos, llamados electrones de valencia, son los responsables de la mayor parte del comportamiento químico de los elementos. En la tabla periódica, los elementos con

configuraciones de electrones de valencia análogas suelen aparecer dentro del mismo grupo. Hay algunas excepciones al orden de llenado previsto, especialmente cuando se pueden formar orbitales semillenos o completamente llenos. La tabla periódica puede dividirse en tres categorías en función del orbital en el que se coloca el último electrón que se añade: elementos del grupo principal (orbitales *s* y *p*), elementos de transición (orbitales *d*) y elementos de transición interna (orbitales *f*).

6.5 Variaciones periódicas de las propiedades de los elementos

Las configuraciones de electrones nos permiten comprender muchas tendencias periódicas. El radio covalente aumenta a medida que descendemos en un grupo porque el nivel *n* (tamaño del orbital) aumenta. El radio covalente disminuye en su mayor parte a medida que nos movemos de izquierda a derecha a través de un periodo porque la carga nuclear efectiva experimentada por los electrones aumenta y los electrones son atraídos más estrechamente hacia el núcleo. Los radios aniónicos son mayores que los del átomo padre, mientras que los radios catiónicos son menores, porque el número de electrones de valencia ha cambiado mientras que la carga nuclear ha permanecido constante. La energía de ionización (la energía asociada a la formación de un catión) disminuye a lo largo de un grupo y aumenta sobre todo a lo largo de un periodo, ya que es más fácil retirar un electrón de un orbital más grande y de mayor energía. La afinidad electrónica (la energía asociada a la formación de un anión) es más favorable (exotérmica) cuando los electrones se colocan en orbitales de menor energía, más cerca del núcleo. Por lo tanto, la afinidad electrónica se vuelve cada vez más negativa a medida que nos movemos de izquierda a derecha a través de la tabla periódica y disminuye a medida que descendemos en un grupo. Tanto para los datos de EI como para los de afinidad electrónica, hay excepciones a las tendencias cuando se trata de subcapas completamente llenas o semillenas.

Ejercicios

6.1 Energía electromagnética

1. La luz producida por un letrero de neón rojo se debe a la emisión de luz por átomos de neón excitados. Describa cualitativamente el espectro producido al hacer pasar la luz de una lámpara de neón a través de un prisma.

2. Una emisora de radio FM que se encuentra en el 103,1 del dial FM emite a una frecuencia de $1031 \times 10^8\ s^{-1}$ (103,1 MHz). ¿Cuál es la longitud de onda de estas ondas de radio en metros?

3. FM-95, una emisora de radio FM, emite a una frecuencia de $9{,}51 \times 10^7\ s^{-1}$ (95,1 MHz). ¿Cuál es la longitud de onda de estas ondas de radio en metros?

4. En el espectro de emisión del vapor de mercurio aparece una línea violeta brillante a 435,8 nm. ¿Qué cantidad de energía, en julios, debe liberar un electrón en un átomo de mercurio para producir un fotón de esta luz?

5. La luz con una longitud de onda de 614,5 nm se ve naranja. ¿Cuál es la energía, en julios, por fotón de esta luz naranja? ¿Cuál es la energía en eV (1 eV = $1{,}602 \times 10^{-19}$ J)?

6. Los átomos de litio calentados emiten fotones de luz con una energía de $2{,}961 \times 10^{-19}$ J. Calcule la frecuencia y la longitud de onda de uno de estos fotones. ¿Cuál es la energía total en 1 mol de estos fotones? ¿Cuál es el color de la luz emitida?

7. Un fotón de luz producido por un láser quirúrgico tiene una energía de $3{,}027 \times 10^{-19}$ J. Calcule la frecuencia y la longitud de onda del fotón. ¿Cuál es la energía total en 1 mol de fotones? ¿Cuál es el color de la luz emitida?

8. Cuando los iones de rubidio se calientan a una temperatura elevada, se observan dos líneas en su espectro de líneas a longitudes de onda (a) $7{,}9 \times 10^{-7}$ m y (b) $4{,}2 \times 10^{-7}$ m. ¿Cuáles son las frecuencias de las dos líneas? ¿Qué color vemos cuando calentamos un compuesto de rubidio?

9. El espectro de emisión del cesio contiene dos líneas cuyas frecuencias son (a) $3{,}45 \times 10^{14}$ Hz y (b) $6{,}53 \times 10^{14}$ Hz. ¿Cuáles son las longitudes de onda y las energías por fotón de las dos líneas? ¿De qué color son las líneas?

10. Los fotones de la radiación infrarroja son los responsables de gran parte del calor que sentimos al tener las manos delante del fuego. Estos fotones también calientan otros objetos. ¿Cuántos fotones infrarrojos con una longitud de onda de $1{,}5 \times 10^{-6}$ m deben ser absorbidos por el agua para calentar un vaso de agua (175 g) de 25,0 °C a 40 °C?

11. Uno de los aparatos radiográficos utilizados en la consulta del dentista emite una radiografía de longitud de onda $2{,}090 \times 10^{-11}$ m. ¿Cuál es la energía, en julios, y la frecuencia de estos rayos X?

12. Los ojos de algunos reptiles transmiten una única señal visual al cerebro cuando los receptores visuales son alcanzados por fotones de una longitud de onda de 850 nm. Si una energía total de $3{,}15 \times 10^{-14}$ se requiere para disparar la señal, ¿cuál es el número mínimo de fotones que deben golpear el receptor?

13. Los televisores y las computadoras en color RGB utilizan tubos de rayos catódicos que producen los colores mezclando luz roja, verde y azul. Si miramos la pantalla con una lupa, podemos ver cómo se encienden y apagan los puntos individuales a medida que cambian los colores. Utilizando un espectro de luz visible, determine la longitud de onda aproximada de cada uno de estos colores. ¿Cuál es la frecuencia y la energía de un fotón de cada uno de estos colores?

14. Responda las siguientes preguntas sobre un láser de Blu-ray:
(a) El láser de un reproductor de Blu-ray tiene una longitud de onda de 405 nm. ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra esta radiación? ¿Cuál es su frecuencia?
(b) Un láser de Blu-ray tiene una potencia de 5 milivatios (1 vatio = 1 J s^{-1}). ¿Cuántos fotones de luz produce el láser en 1 hora?
(c) La resolución ideal de un reproductor que utiliza un láser (como un reproductor de Blu-ray), que determina lo cerca que pueden almacenarse los datos en un disco compacto, se determina mediante la siguiente fórmula: Resolución = $0{,}60(\lambda/\text{NA})$, donde λ es la longitud de onda del láser y NA es la abertura numérica. La abertura numérica es una medida del tamaño del punto de luz en el disco; cuanto mayor sea la NA, menor será el punto. En un sistema típico de Blu-ray, NA = 0,95. Si el láser de 405 nm se utiliza en un reproductor de Blu-ray, ¿cuán cerca se puede almacenar la información en un disco Blu-ray?
(d) La densidad de datos de un disco Blu-ray con un láser de 405 nm es de $1{,}5 \times 10^7$ bits mm^{-2}. Los discos tienen un diámetro exterior de 120 mm y un agujero de 15 mm de diámetro. ¿Cuántos bits de datos puede contener el disco? Si un disco Blu-ray puede contener 9 400 000 páginas de texto, ¿cuántos bits de datos se necesitan para una página escrita? (Pista: Determine el área del disco disponible para contener datos. El área dentro de un círculo viene dada por $A = \pi r^2$, donde el radio r es la mitad del diámetro)

15. ¿Cuál es la frecuencia umbral del sodio metálico si un fotón con frecuencia $6{,}66 \times 10^{14}$ s^{-1} expulsa un electrón con $7{,}74 \times 10^{-20}$ J de energía cinética? ¿Se observará el efecto fotoeléctrico si se expone el sodio a la luz naranja?

6.2 El modelo de Bohr

16. ¿Por qué el electrón de un átomo de hidrógeno de Bohr está menos unido cuando tiene un número cuántico de 3 que cuando tiene un número cuántico de 1?

17. ¿Qué significa decir que la energía de los electrones de un átomo está cuantizada?

18. Utilizando el modelo de Bohr, determine la energía necesaria en julios para ionizar un átomo de hidrógeno en estado fundamental. Muestre sus cálculos.

19. El electrovoltio (eV) es una unidad de energía conveniente para expresar las energías a escala atómica. Es la cantidad de energía que gana un electrón cuando se somete a un potencial de 1 voltio; 1 eV = $1{,}602 \times 10^{-19}$ J. Utilizando el modelo de Bohr, determine la energía en electronvoltios del fotón producido cuando un electrón de un átomo de hidrógeno se mueve desde la órbita con $n = 5$ a la órbita con $n = 2$. Muestre sus cálculos.

20. Utilizando el modelo de Bohr, determine la menor energía posible en julios para el electrón del ion Li^{2+}.

21. Utilizando el modelo de Bohr, determine la menor energía posible para el electrón en el ion He^+.

22. Utilizando el modelo de Bohr, determine la energía de un electrón con $n = 6$ en un átomo de hidrógeno.

23. Utilizando el modelo de Bohr, determine la energía de un electrón con $n = 8$ en un átomo de hidrógeno.

24. ¿A qué distancia del núcleo en angstroms (1 angstrom = 1×10^{-10} m) está el electrón de un átomo de hidrógeno si tiene una energía de $-8{,}72 \times 10^{-20}$ J?

25. ¿Cuál es el radio, en angstroms, del orbital de un electrón con $n = 8$ en un átomo de hidrógeno?

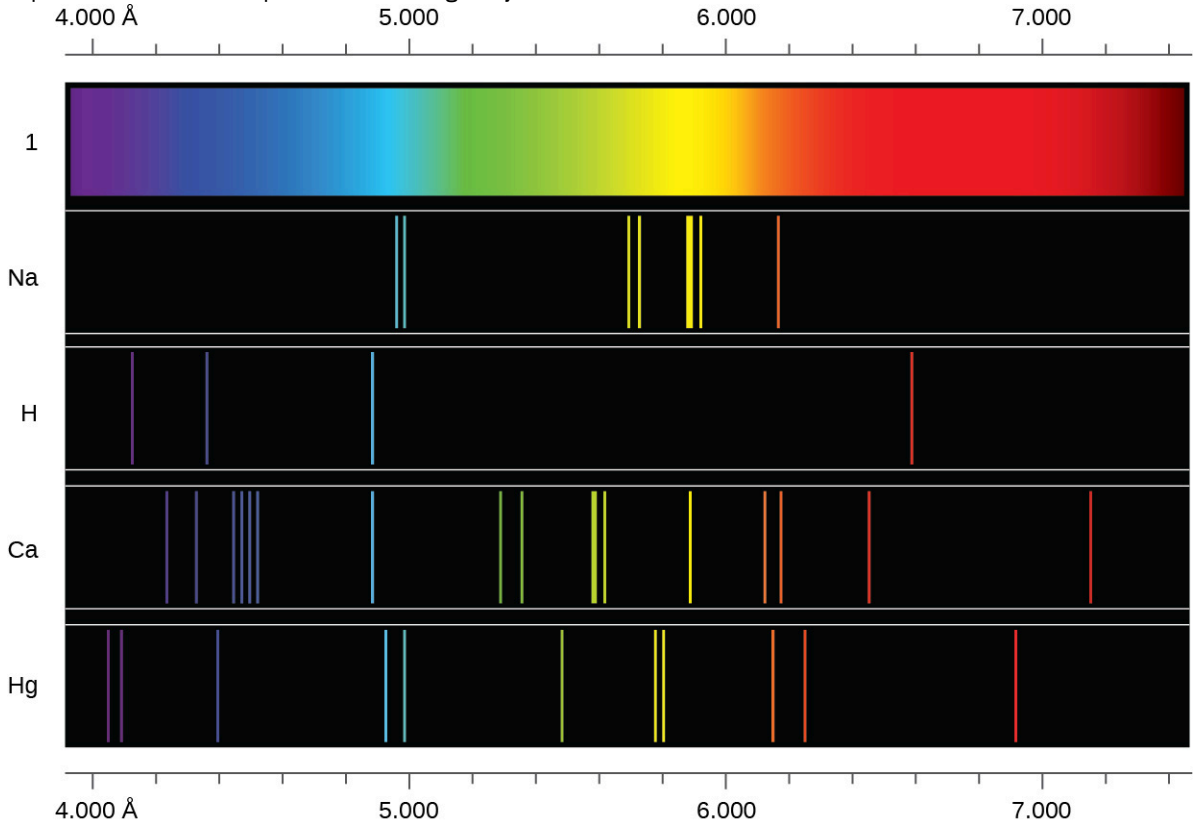
26. Utilizando el modelo de Bohr, determine la energía en julios del fotón producido cuando un electrón en un ion He^+ se mueve desde la órbita con $n = 5$ a la órbita con $n = 2$.

27. Utilizando el modelo de Bohr, determine la energía en julios del fotón producido cuando un electrón de un ion Li^{2+} se mueve de la órbita con $n = 2$ a la órbita con $n = 1$.

28. Considere un gran número de átomos de hidrógeno con electrones distribuidos aleatoriamente en las órbitas n = 1, 2, 3 y 4.
(a) ¿Cuántas longitudes de onda diferentes emiten estos átomos cuando los electrones caen en órbitas de menor energía?
(b) Calcule las energías mínima y máxima de la luz producida por las transiciones descritas en la parte (a).
(c) Calcule las frecuencias y longitudes de onda de la luz producida por las transiciones descritas en la parte (b).

29. ¿En qué se parecen el modelo de Bohr y el modelo de Rutherford del átomo? ¿En qué se diferencian?

30. Aquí se muestran los espectros del hidrógeno y del calcio.



¿Qué causa las líneas en estos espectros? ¿Por qué los colores de las líneas son diferentes? Sugiera una razón para la observación de que el espectro del calcio es más complicado que el del hidrógeno.

6.3 Desarrollo de la teoría cuántica

31. ¿En qué se parecen el modelo de Bohr y el modelo mecánico cuántico del átomo de hidrógeno? ¿En qué se diferencian?

32. ¿Cuáles son los valores permitidos para cada uno de los cuatro números cuánticos: n, l, m_l, y m_s?

33. Describa las propiedades de un electrón asociadas a cada uno de los cuatro números cuánticos siguientes: n, l, m_l, y m_s.

34. Responda las siguientes preguntas:
(a) Sin utilizar los números cuánticos, describa las diferencias entre las capas, las subcapas y los orbitales de un átomo.
(b) ¿En qué se diferencian los números cuánticos de las capas, subcapas y orbitales de un átomo?

35. Identifique la subcapa en la que se encuentran los electrones con los siguientes números cuánticos:
(a) $n = 2$, $l = 1$
(b) $n = 4$, $l = 2$
(c) $n = 6$, $l = 0$

36. ¿Cuál de las subcapas descritas en la pregunta anterior contiene orbitales degenerados? ¿Cuántos orbitales degenerados hay en cada una?

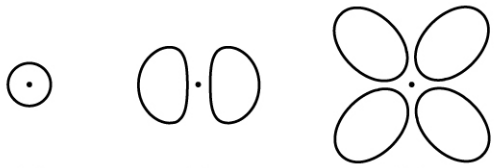
37. Identifique la subcapa en la que se encuentran los electrones con los siguientes números cuánticos:
(a) $n = 3$, $l = 2$
(b) $n = 1$, $l = 0$
(c) $n = 4$, $l = 3$

38. ¿Cuál de las subcapas descritas en la pregunta anterior contiene orbitales degenerados? ¿Cuántos orbitales degenerados hay en cada una?

39. Dibuje la superficie límite de un orbital $d_{x^2-y^2}$ y un orbital p_y. Asegúrese de mostrar y etiquetar los ejes.

40. Haga un croquis de los orbitales p_x y d_{xz}. Asegúrese de mostrar y etiquetar las coordenadas.

41. Considere los orbitales que se muestran aquí en forma de esquema.



(a) ¿Cuál es el número máximo de electrones que contiene un orbital de tipo (x)? ¿De tipo (y)? ¿De tipo (z)?
(b) ¿Cuántos orbitales del tipo (x) se encuentran en una capa con $n = 2$? ¿Cuántos del tipo (y)? ¿Cuántos del tipo (z)?
(c) Escriba un conjunto de números cuánticos para un electrón en un orbital de tipo (x) en una capa con $n = 4$. De un orbital de tipo (y) en una capa con $n = 2$. De un orbital de tipo (z) en una capa con $n = 3$.
(d) ¿Cuál es el menor valor posible de n para un orbital de tipo (x)? ¿De tipo (y)? ¿De tipo (z)?
(e) ¿Cuáles son los posibles valores de l y m_l para un orbital de tipo (x)? ¿De tipo (y)? ¿De tipo (z)?

42. Enuncie el principio de incertidumbre de Heisenberg. Describa brevemente lo que implica este principio.

43. ¿Cuántos electrones podrían estar en la segunda capa de un átomo si el número cuántico de espín m_s pudiera tener tres valores en lugar de solo dos? (Pista: Considere el principio de exclusión de Pauli).

44. ¿Cuál de las siguientes ecuaciones describe el comportamiento de las partículas? ¿Cuáles describen un comportamiento ondulatorio? ¿Hay alguna que implique ambos tipos de comportamiento? Describa los motivos de su elección.
(a) $c = \lambda v$
(b) $E = \frac{mv^2}{2}$
(c) $r = \frac{n^2 a_0}{Z}$
(d) $E = hv$
(e) $\lambda = \frac{h}{mv}$

45. Escriba un conjunto de números cuánticos para cada uno de los electrones con un n de 4 en un átomo de Se.

6.4 Estructura electrónica de los átomos (configuraciones de electrones)

46. Lea las etiquetas de varios productos comerciales e identifique los iones monatómicos de al menos cuatro elementos de transición contenidos en los productos. Escriba la configuración de electrones completas de estos cationes.

47. Lea las etiquetas de varios productos comerciales e identifique los iones monatómicos de al menos seis elementos del grupo principal que contienen los productos. Escriba la configuración de electrones completas de estos cationes y aniones.

48. Utilizando la notación completa de subcapas (no abreviaturas, $1s^2 2s^2 2p^6$, etc.), prediga la configuración de electrones de cada uno de los siguientes átomos:
(a) C
(b) P
(c) V
(d) Sb
(e) Sm

49. Utilizando la notación completa de subcapas ($1s^2 2s^2 2p^6$, etc.), prediga la configuración de electrones de cada uno de los siguientes átomos:
(a) N
(b) Si
(c) Fe
(d) Te
(e) Tb

50. ¿Es $1s^2 2s^2 2p^6$ el símbolo de una propiedad macroscópica o de una propiedad microscópica de un elemento? Explique su respuesta.

51. ¿Qué información adicional necesitamos para responder la pregunta sobre qué ion tiene la configuración de electrones $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$?

52. Dibuje el diagrama orbital de la capa de valencia de cada uno de los siguientes átomos:
(a) C
(b) P
(c) V
(d) Sb
(e) Ru

53. Utilice un diagrama de orbitales para describir la configuración de electrones de la capa de valencia de cada uno de los siguientes átomos:
(a) N
(b) Si
(c) Fe
(d) Te
(e) Mo

54. Utilizando la notación completa de subcapas ($1s^2 2s^2 2p^6$, etc.), prediga la configuración de electrones de los siguientes iones.
(a) N^{3-}
(b) Ca^{2+}
(c) S^{-}
(d) Cs^{2+}
(e) Cr^{2+}
(f) Gd^{3+}

55. ¿Qué átomo tiene la configuración de electrones $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$?

56. ¿Qué átomo tiene la configuración de electrones $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$?

57. ¿Qué ion con carga +1 tiene la configuración de electrones $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$? ¿Qué ion con carga -2 tiene esta configuración?

58. ¿Cuál de los siguientes átomos contiene solo tres electrones de valencia: Li, B, N, F, Ne?

59. ¿Cuál de los siguientes tiene dos electrones no emparejados?
(a) Mg
(b) Si
(c) S
(d) Tanto el Mg como el S
(e) Tanto Si como S.

60. ¿Qué átomo se espera que tenga un subcapa $6p$ medio llena?

61. ¿Qué átomo se espera que tenga un subcapa $4s$ medio llena?

62. En una zona de Australia, el ganado no prosperó a pesar de la presencia de forraje adecuado. Una investigación demostró que la causa era la ausencia de suficiente cobalto en el suelo. El cobalto forma cationes en dos estados de oxidación, Co^{2+} y Co^{3+}. Escriba la estructura de electrones de los dos cationes.

63. El talio se utilizó como veneno en el relato de misterio de Agatha Christie "El misterio de Pale Horse". El talio tiene dos formas catiónicas posibles, +1 y +3. Los compuestos +1 son los más estables. Escriba la estructura electrónica del catión +1 del talio.

64. Escribe la configuración de electrones de los siguientes átomos o iones:
(a) B^{3+}
(b) O^{-}
(c) Cl^{3+}
(d) Ca^{2+}
(e) Ti

65. El cobalto-60 y el yodo-131 son isótopos radiactivos utilizados habitualmente en medicina nuclear. ¿Cuántos protones, neutrones y electrones hay en los átomos de estos isótopos? Escriba la configuración de electrones completa de cada isótopo.

66. Escriba un conjunto de números cuánticos para cada uno de los electrones con *n* de 3 en un átomo de Sc.

6.5 Variaciones periódicas de las propiedades de los elementos

67. Basándote en sus posiciones en la tabla periódica, prediga cuál tiene el menor radio atómico: Mg, Sr, Si, Cl, I.

68. Basándose en sus posiciones en la tabla periódica, prediga cuál tiene el mayor radio atómico: Li, Rb, N, F, I.

69. Basándose en sus posiciones en la tabla periódica, prediga cuál tiene la mayor energía de primera ionización: Mg, Ba, B, O, Te.

70. Basándose en sus posiciones en la tabla periódica, prediga cuál tiene la menor energía de primera ionización: Li, Cs, N, F, I.

71. Basándose en sus posiciones en la tabla periódica, clasifique los siguientes átomos en orden de aumento de la primera energía de ionización: F, Li, N, Rb.

72. Basándose en sus posiciones en la tabla periódica, clasifique los siguientes átomos en orden de aumento de la primera energía de ionización: Mg, O, S, Si.

73. ¿Qué átomos del grupo de la tabla periódica tienen una configuración de electrones de la capa de valencia de ns^2np^3?

74. ¿Qué átomos del grupo de la tabla periódica tienen una configuración de electrones de la capa de valencia de ns^2?

75. Según su posición en la tabla periódica, enumere los siguientes átomos en orden de radio creciente: Mg, Ca, Rb, Cs.

76. Según su posición en la tabla periódica, enumere los siguientes átomos en orden de radio creciente: Sr, Ca, Si, Cl.

77. Según su posición en la tabla periódica, enumere los siguientes iones en orden de radio creciente: K^{+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, Si^{4+}.

78. Enumere los siguientes iones en orden de radio creciente: Li^{+}, Mg^{2+}, Br^{-}, Te^{2-}.

79. ¿Qué átomo e/o ion es (son) isoelectrónico con el Br^{+}: Se^{2+}, Se, As^{-}, Kr, Ga^{3+}, Cl^{-}?

80. ¿Cuál de los siguientes átomos e iones es (son) isoelectrónico con S^{2+}: Si^{4+}, Cl^{3+}, Ar, As^{3+}, Si, Al^{3+}?

81. Compare el número de protones y electrones presentes en cada uno de ellos para clasificar los siguientes iones en orden de radio creciente: As^{3-}, Br^{-}, K^{+}, Mg^{2+}.

82. De los cinco elementos Al, Cl, I, Na, Rb, ¿cuál tiene la reacción más exotérmica? (E representa un átomo). ¿Qué nombre recibe la energía de la reacción? Pista: Note que el proceso representado *no* corresponde a la afinidad electrónica).

$$E^{+}(g) + e^{-} \longrightarrow E(g)$$

83. De los cinco elementos Sn, Si, Sb, O, Te, ¿cuál tiene la reacción más endotérmica? (E representa un átomo). ¿Qué nombre recibe la energía de la reacción?

$$E(g) \longrightarrow E^{+}(g) + e^{-}$$

84. Los radios iónicos de los iones S^{2-}, Cl^{-} y K^{+} son 184, 181 y 138 pm respectivamente. Explique por qué estos iones tienen tamaños diferentes aunque contengan el mismo número de electrones.

85. ¿Qué átomo del grupo principal se espera que tenga la menor energía de segunda ionización?

86. Explique por qué Al pertenece al grupo 13 y no al grupo 3.

CAPÍTULO 7
Enlace químico y geometría molecular



FIGURA 7.1 Apodadas "buckybolas" o "futboleno", las moléculas de buckminsterfullereno (C_{60}) contienen solo átomos de carbono (izquierda) dispuestos para formar un entramado geométrico de hexágonos y pentágonos, similar al patrón de un balón de fútbol (centro). Esta estructura molecular debe su nombre al arquitecto R. Buckminster Fuller, cuyos innovadores diseños combinaban formas geométricas sencillas para crear estructuras grandes y resistentes, como esta cúpula de radar meteorológico cerca de Tucson, Arizona (derecha) (créditos: central: modificación del trabajo de "Petey21"/Wikimedia Commons; derecho: modificación del trabajo de Bill Morrow).

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

7.1 Enlace iónico
7.2 Enlace covalente
7.3 Símbolos y estructuras de Lewis
7.4 Cargas formales y resonancia
7.5 Fuerza de los enlaces iónicos y covalentes
7.6 Estructura molecular y polaridad

INTRODUCCIÓN Desde hace tiempo se sabe que el carbono puro se presenta en diferentes formas (alótropos), como el grafito y los diamantes. Pero no fue hasta 1985 cuando se reconoció una nueva forma de carbono: el buckminsterfullereno. Esta molécula debe su nombre al arquitecto e inventor R. Buckminster Fuller (1895–1983), cuyo diseño arquitectónico emblemático era la cúpula geodésica, caracterizada por una estructura de celosía que sostiene una superficie esférica. Las pruebas experimentales revelaron la fórmula, C_{60}, y luego los científicos determinaron cómo 60 átomos de carbono podían formar una molécula simétrica y estable. Se guiaron por la teoría de los enlaces (el tema de este capítulo) que explica cómo los átomos individuales se conectan para formar estructuras más complejas.

7.1 Enlace iónico

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Explicar la formación de cationes, aniones y compuestos iónicos
- Predecir la carga de los elementos comunes metálicos y no metálicos, y escribir su configuración de electrones

Como ha aprendido, los iones son átomos o moléculas con carga eléctrica. Un catión (un ion positivo) se forma cuando un átomo neutro pierde uno o más electrones de su capa de valencia, y un anión (un ion negativo) se forma cuando un átomo neutro gana uno o más electrones en su capa de valencia.

Los compuestos formados por iones se denominan compuestos iónicos (o sales), y sus iones constituyentes se mantienen unidos por **enlaces iónicos**: fuerzas electrostáticas de atracción entre cationes y aniones de carga

opuesta. Las propiedades de los compuestos iónicos arrojan algo de luz sobre la naturaleza de los enlaces iónicos. Los sólidos iónicos presentan una estructura cristalina y tienden a ser rígidos y quebradizos; también suelen tener puntos de fusión y ebullición elevados, lo que sugiere que los enlaces iónicos son muy fuertes. Los sólidos iónicos también son malos conductores de la electricidad por la misma razón: la fuerza de los enlaces iónicos impide que los iones se muevan libremente en el estado sólido. Sin embargo, la mayoría de los sólidos iónicos se disuelven fácilmente en el agua. Una vez disueltos o fundidos, los compuestos iónicos son excelentes conductores de la electricidad y el calor porque los iones pueden moverse libremente.

Los átomos neutros y sus iones asociados tienen propiedades físicas y químicas muy diferentes. Los *átomos* de sodio forman el sodio metal, un metal blando de color blanco plateado que arde vigorosamente en el aire y reacciona de forma explosiva con el agua. Los *átomos* de cloro forman el gas cloro, Cl_2, un gas amarillo-verde que es extremadamente corrosivo para la mayoría de los metales y muy venenoso para los animales y las plantas. La vigorosa reacción entre los elementos sodio y cloro forma el compuesto blanco y cristalino, cloruro de sodio, la sal de mesa común, que contiene *cationes* de sodio y *aniones* de cloruro (Figura 7.2). El compuesto formado por estos iones presenta propiedades totalmente diferentes a las de los elementos sodio y cloro. El cloro es venenoso, pero el cloruro de sodio es esencial para la vida; los átomos de sodio reaccionan vigorosamente con el agua, pero el cloruro de sodio simplemente se disuelve en el agua.



(a) (b) (c)

FIGURA 7.2 (a) El sodio es un metal blando que debe almacenarse en aceite mineral para evitar la reacción con el aire o el agua. (b) El cloro es un gas de color amarillo-verde pálido. (c) Cuando se combinan, forman cristales blancos de cloruro de sodio (sal de mesa) (créditos a: modificación del trabajo de "Jurii"/Wikimedia Commons).

Formación de compuestos iónicos

Los compuestos iónicos binarios están compuestos por solo dos elementos: un metal (que forma los cationes) y un no metal (que forma los aniones). Por ejemplo, el NaCl es un compuesto iónico binario. Podemos pensar en la formación de tales compuestos en términos de las propiedades periódicas de los elementos. Muchos elementos metálicos tienen potenciales de ionización relativamente bajos y pierden electrones con facilidad. Estos elementos se sitúan a la izquierda en un periodo o cerca de la parte inferior de un grupo en la tabla periódica. Los átomos no metálicos tienen afinidades electrónicas relativamente altas y, por lo tanto, ganan fácilmente los electrones perdidos por los átomos metálicos, llenando así sus capas de valencia. Los elementos no metálicos se encuentran en la esquina superior derecha de la tabla periódica.

Como todas las sustancias deben ser eléctricamente neutras, el número total de cargas positivas de los cationes de un compuesto iónico debe ser igual al número total de cargas negativas de sus aniones. La fórmula de un compuesto iónico representa el cociente más sencillo entre el número de iones necesarios para dar un número idéntico de cargas positivas y negativas. Por ejemplo, la fórmula del óxido de aluminio, Al_2O_3, indica que este compuesto iónico contiene dos cationes de aluminio, Al^{3+}, por cada tres aniones de óxido, O^{2-} [así, $(2 \times +3) + (3 \times -2) = 0$].

Sin embargo, es importante señalar que la fórmula de un compuesto iónico *no* representa la disposición física de sus iones. Es incorrecto referirse a una "molécula" de cloruro de sodio (NaCl) porque no hay un solo enlace iónico, per se, entre ningún par específico de iones de sodio y cloruro. Las fuerzas de atracción entre los iones son isotrópicas, es decir, son iguales en todas las direcciones, lo que significa que cualquier ion particular es atraído por

igual por todos los iones cercanos de carga opuesta. Esto hace que los iones se organicen en una estructura de red tridimensional fuertemente unida. El cloruro de sodio, por ejemplo, está formado por una disposición regular de igual número de cationes Na^+ y aniones Cl^- (Figura 7.3).

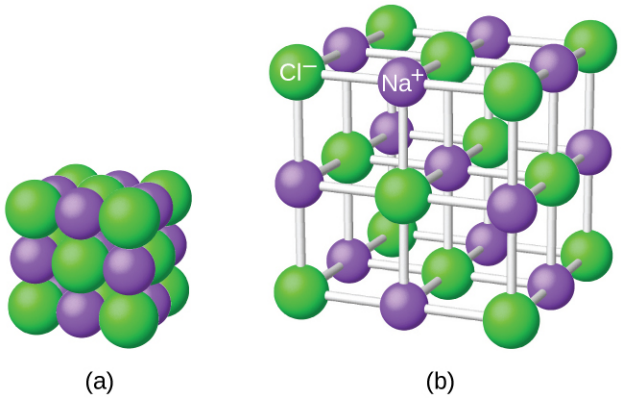


FIGURA 7.3 Los átomos del cloruro de sodio (sal de mesa común) están dispuestos para (a) maximizar la interacción de cargas opuestas. Las esferas más pequeñas representan iones de sodio, las más grandes representan iones de cloruro. En la vista ampliada (b), la geometría puede verse más claramente. Observe que cada ion está "unido" a todos los iones circundantes, seis en este caso.

La fuerte atracción electrostática entre los iones Na^+ y Cl^- los mantiene fuertemente unidos en el NaCl sólido. Se necesitan 769 kJ de energía para disociar un mol de NaCl sólido en iones gaseosos separados de Na^+ y Cl^-:

$$\mathrm{NaCl}(s) \longrightarrow \mathrm{Na}^+(g) + \mathrm{Cl}^-(g) \qquad \Delta H = 769\ \mathrm{kJ}$$

Estructuras electrónicas de los cationes

Al formar un catión, un átomo de un elemento del grupo principal tiende a perder todos sus electrones de valencia, asumiendo así la estructura electrónica del gas noble que le precede en la tabla periódica. En los grupos 1 (los metales alcalinos) y 2 (los metales alcalinotérreos), los números de grupo son iguales a los números de electrones de la capa de valencia y, en consecuencia, a las cargas de los cationes formados a partir de átomos de estos elementos cuando se eliminan todos los electrones de la capa de valencia. Por ejemplo, el calcio es un elemento del grupo 2 cuyos átomos neutros tienen 20 electrones y una configuración de electrones en estado fundamental de $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. Cuando un átomo de Ca pierde sus dos electrones de valencia, el resultado es un catión con 18 electrones, una carga 2+ y una configuración electrónica de $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Por lo tanto, el ion Ca^{2+} es isoelectrónico con el gas noble Ar.

Para los grupos 13–17, los números de grupo superan en 10 el número de electrones de valencia (teniendo en cuenta la posibilidad de subcapas *d* completas en los átomos de los elementos del cuarto periodo y superiores). Así, la carga de un catión formado por la pérdida de todos los electrones de valencia es igual al número de grupo menos 10. Por ejemplo, el aluminio (en el grupo 13) forma iones 3+ (Al^{3+}).

Las excepciones al comportamiento esperado afectan a los elementos situados en la parte inferior de los grupos. Además de los iones esperados Tl^{3+}, Sn^{4+}, Pb^{4+}, y Bi^{5+}, una pérdida parcial de los electrones de la capa de valencia de estos átomos también puede conducir a la formación de iones Tl^+, Sn^{2+}, Pb^{2+}, y Bi^{3+}. La formación de estos cationes 1+, 2+ y 3+, se atribuye al **efecto de par inerte**, que refleja la energía relativamente baja del par de electrones de valencia *s* en los átomos de los elementos pesados de los grupos 13, 14 y 15. El mercurio (grupo 12) también presenta un comportamiento inesperado: forma un ion diatómico, Hg_2^{2+} (un ion formado por dos átomos de mercurio, con un enlace Hg-Hg), además del esperado ion monatómico Hg^{2+} (formado por un solo átomo de mercurio).

Los elementos metálicos de transición y de transición interna se comportan de manera diferente a los elementos del grupo principal. La mayoría de los cationes de los metales de transición tienen cargas 2+ o 3+ que resultan de la pérdida de sus electrones *s* más externos en primer lugar, a veces seguido de la pérdida de uno o dos electrones *d* de la capa más próxima. Por ejemplo, el hierro ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$) forma el ion Fe^{2+} ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$) por la pérdida de los electrones 4*s* y el ion Fe^{3+} ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$) por la pérdida de los electrones 4*s* y uno de los 3*d*. Aunque los orbitales *d* de los elementos de transición son (según el principio de Aufbau) los últimos en llenarse al construir la configuración de electrones, los electrones *s* más externos son los primeros en perderse

cuando estos átomos se ionizan. Cuando los metales de transición interna forman iones, suelen tener una carga 3+, resultado de la pérdida de sus electrones *s* más externos y de un electrón *d* o *f*.

EJEMPLO 7.1

Determinación de las estructuras electrónicas de los cationes

Hay al menos 14 elementos clasificados como "oligoelementos esenciales" para el cuerpo humano. Se denominan "esenciales" porque son necesarios para las funciones corporales saludables, "trazas" porque se requieren solo en pequeñas cantidades y "elementos" a pesar de que son realmente iones. Dos de estos oligoelementos esenciales, el cromo y el zinc, se requieren como Cr^{3+} y Zn^{2+}. Escriba las configuraciones electrónicas de estos cationes.

Solución

En primer lugar, escriba la configuración electrónica de los átomos neutros:

Zn: $[Ar]3d^{10}4s^2$

Cr: $[Ar]3d^5 4s^1$

A continuación, se eliminan los electrones del orbital de mayor energía. En el caso de los metales de transición, los electrones se eliminan primero del orbital *s* y luego del *d*. En los elementos del bloque *p*, los electrones se eliminan de los orbitales *p* y luego del orbital *s*. El zinc es un miembro del grupo 12, por lo que debe tener una carga de 2+ y, por lo tanto, pierde solo los dos electrones en su orbital *s*. El cromo es un elemento de transición y debe perder sus electrones *s* y luego sus electrones *d* al formar un catión. Así, encontramos las siguientes configuraciones de electrones de los iones:

Zn^{2+}: $[Ar]3d^{10}$

Cr^{3+}: $[Ar]3d^3$

Compruebe sus conocimientos

El potasio y el magnesio son necesarios en nuestra dieta. Escriba las configuraciones electrónicas de los iones esperados de estos elementos.

Respuesta:

K^+: [Ar], Mg^{2+}: [Ne]

Estructuras de electrones de los aniones

La mayoría de los aniones monatómicos se forman cuando un átomo neutro no metálico gana suficientes electrones para llenar completamente sus orbitales exteriores *s* y *p*, alcanzando así la configuración de electrones del siguiente gas noble. Por lo tanto, es sencillo determinar la carga de dicho ion negativo: La carga es igual al número de electrones que hay que ganar para llenar los orbitales *s* y *p* del átomo padre. El oxígeno, por ejemplo, tiene la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^4$, mientras que el anión oxígeno tiene la configuración electrónica del gas noble neón (Ne), $1s^2 2s^2 2p^6$. Los dos electrones adicionales necesarios para llenar los orbitales de valencia dan al ion óxido la carga de 2– (O^{2-}).

EJEMPLO 7.2

Determinación de la estructura de electrones de los aniones

El selenio y el yodo son dos oligoelementos esenciales que forman aniones. Escriba las configuraciones de electrones de los aniones.

Solución

Se^{2-}: $[Ar]3d^{10}4s^2 4p^6$

I^-: $[Kr]4d^{10}5s^2 5p^6$

Compruebe lo aprendido

Escriba las configuraciones de electrones de un átomo de fósforo y su ion negativo. Indique la carga del anión.

Respuesta:

P: [Ne]$3s^2 3p^3$; P^{3-}: [Ne]$3s^2 3p^6$

7.2 Enlace covalente

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir la formación de enlaces covalentes
- Definir la electronegatividad y evaluar la polaridad de los enlaces covalentes

El enlace iónico es el resultado de la atracción electrostática de los iones con carga opuesta que se produce normalmente por la transferencia de electrones entre átomos metálicos y no metálicos. Un tipo diferente de enlace resulta de la atracción mutua de los átomos por un par de electrones "compartidos". Estos enlaces se denominan **enlaces covalentes**. Los enlaces covalentes se forman entre dos átomos cuando ambos tienen tendencias similares a atraer electrones hacia sí (es decir, cuando ambos átomos tienen energías de ionización y afinidades electrónicas idénticas o bastante similares). Por ejemplo, dos átomos de hidrógeno se unen covalentemente para formar una molécula de H_2; cada átomo de hidrógeno en la molécula de H_2 tiene dos electrones que lo estabilizan, lo que da a cada átomo el mismo número de electrones de valencia que el gas noble He.

Los compuestos que contienen enlaces covalentes presentan propiedades físicas diferentes a las de los compuestos iónicos. Como la atracción entre las moléculas, que son eléctricamente neutras, es más débil que la que existe entre los iones cargados eléctricamente, los compuestos covalentes suelen tener puntos de fusión y ebullición mucho más bajos que los iónicos. De hecho, muchos compuestos covalentes son líquidos o gases a temperatura ambiente y, en su estado sólido, suelen ser mucho más blandos que los sólidos iónicos. Además, mientras que los compuestos iónicos son buenos conductores de la electricidad cuando se disuelven en agua, la mayoría de los compuestos covalentes son insolubles en agua; como son eléctricamente neutros, son malos conductores de la electricidad en cualquier estado.

Formación de enlaces covalentes

Los átomos no metálicos suelen formar enlaces covalentes con otros átomos no metálicos. Por ejemplo, la molécula de hidrógeno, H_2, contiene un enlace covalente entre sus dos átomos de hidrógeno. La Figura 7.4 ilustra por qué se forma este enlace. Empezando por el extremo derecho, tenemos dos átomos de hidrógeno separados con una energía potencial particular, indicada por la línea roja. A lo largo del eje *x* está la distancia entre los dos átomos. A medida que los dos átomos se acercan (moviéndose hacia la izquierda a lo largo del eje *x*), sus orbitales de valencia (1*s*) comienzan a superponerse. Los electrones individuales de cada átomo de hidrógeno interactúan entonces con ambos núcleos atómicos, ocupando el espacio que rodea a ambos átomos. La fuerte atracción de cada electrón compartido a ambos núcleos estabiliza el sistema, y la energía potencial disminuye a medida que la longitud de enlace disminuye. Si los átomos siguen acercándose, las cargas positivas de los dos núcleos comienzan a repelerse y la energía potencial aumenta. La **longitud de enlace** se determina por la distancia a la que se alcanza la menor energía potencial.

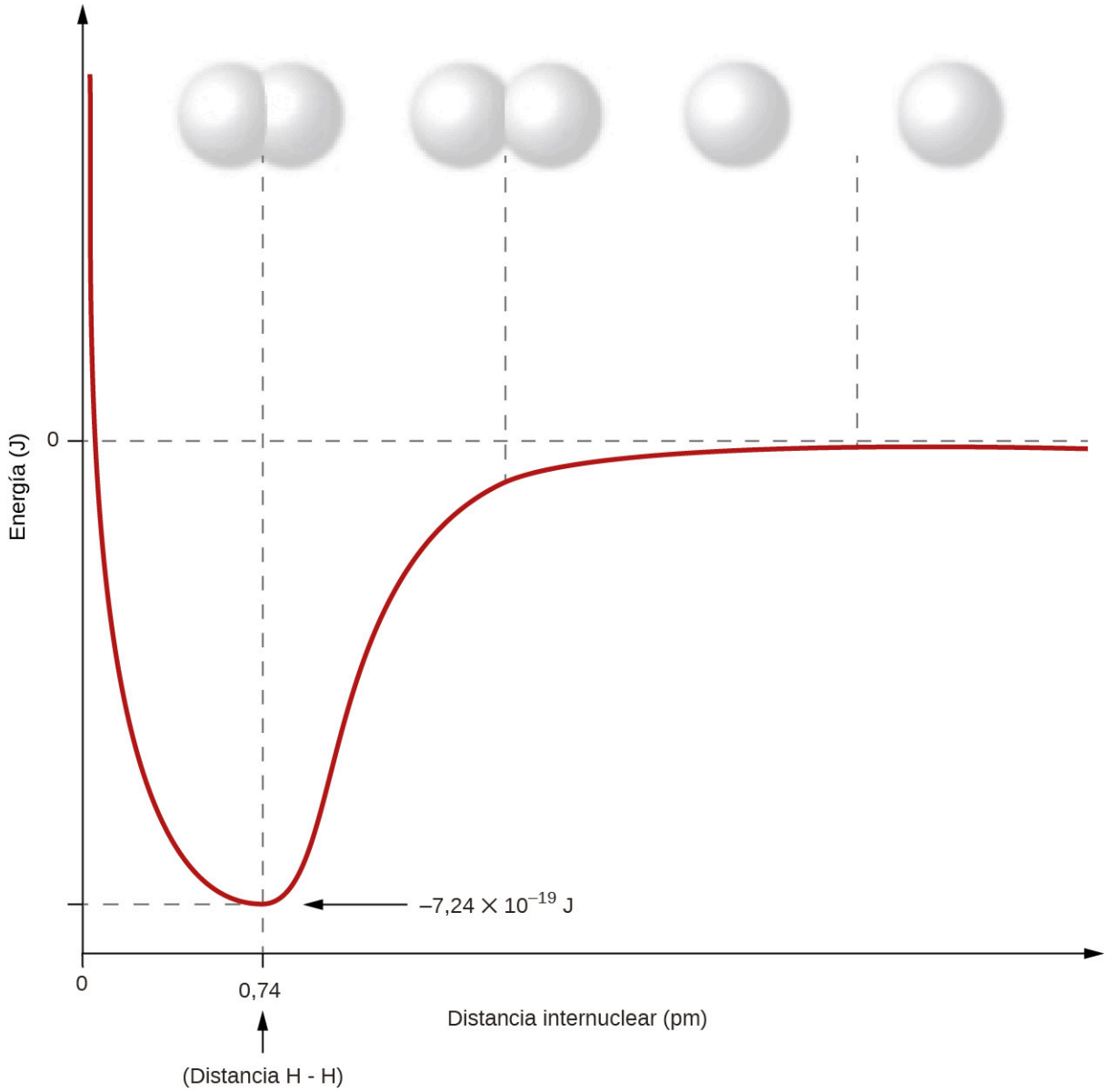


FIGURA 7.4 La energía potencial de dos átomos de hidrógeno separados (derecha) disminuye a medida que se acercan el uno al otro, y los electrones individuales de cada átomo se comparten para formar un enlace covalente. La longitud de enlace es la distancia internuclear a la que se alcanza la menor energía potencial.

Es esencial recordar que hay que añadir energía para romper los enlaces químicos (un proceso endotérmico), mientras que la formación de enlaces químicos libera energía (un proceso exotérmico). En el caso del H_2, el enlace covalente es muy fuerte; hay que añadir una gran cantidad de energía, 436 kJ, para romper los enlaces en un mol de moléculas de hidrógeno y hacer que los átomos se separen:

$$\mathrm{H_2}(g) \longrightarrow 2\mathrm{H}(g) \qquad \Delta H = 436\ \mathrm{kJ}$$

De manera inversa, se libera la misma cantidad de energía cuando se forma un mol de moléculas de H_2 a partir de dos moles de átomos de H:

$$2\mathrm{H}(g) \longrightarrow \mathrm{H_2}(g) \qquad \Delta H = -436\ \mathrm{kJ}$$

Enlaces covalentes puros y polares

Si los átomos que forman un enlace covalente son idénticos, como en el H_2, el Cl_2 y otras moléculas diatómicas, entonces los electrones del enlace deben compartirse por igual. Lo denominamos **enlace covalente puro**. Los electrones compartidos en los enlaces covalentes puros tienen la misma probabilidad de estar cerca de cada núcleo.

En el caso del Cl_2, cada átomo comienza con siete electrones de valencia y cada Cl comparte un electrón con el otro, formando un enlace covalente:

$$Cl + Cl \longrightarrow Cl_2$$

El número total de electrones alrededor de cada átomo consta de seis electrones no enlazantes y dos compartidos (es decir, enlazantes) para un total de ocho electrones, lo que coincide con el número de electrones de valencia del gas noble argón. Como los átomos de enlace son idénticos, el Cl_2 también presenta un enlace covalente puro.

Cuando los átomos unidos por un enlace covalente son diferentes, los electrones de enlace se comparten, pero ya no de forma equitativa. En cambio, los electrones de enlace son más atraídos por un átomo que por el otro, dando lugar a un desplazamiento de la configuración electrónica hacia ese átomo. Esta distribución desigual de electrones se conoce como **enlace covalente polar**, caracterizado por una carga positiva parcial en un átomo y una carga negativa parcial en el otro. El átomo que atrae los electrones con más fuerza adquiere la carga parcial negativa y viceversa. Por ejemplo, los electrones del enlace H-Cl de una molécula de cloruro de hidrógeno pasan más tiempo cerca del átomo de cloro que del de hidrógeno. Así, en una molécula de HCl, el átomo de cloro tiene una carga parcial negativa y el átomo de hidrógeno tiene una carga parcial positiva. La Figura 7.5 muestra la distribución de electrones en el enlace H-Cl. Observe que el área sombreada alrededor del de Cl es mucho más grande que alrededor del de H. Compare con la Figura 7.4, que muestra la distribución uniforme de electrones en el enlace no polar del H_2.

A veces designamos los átomos positivos y negativos de un enlace covalente polar utilizando una letra griega minúscula "delta", δ, con un signo más o un signo menos para indicar si el átomo tiene una carga positiva parcial (δ+) o una carga negativa parcial (δ-). Esta simbología se muestra para la molécula H-Cl en la Figura 7.5.

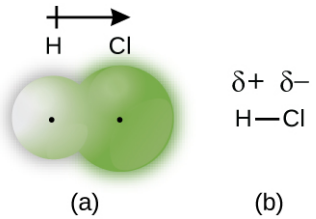


FIGURA 7.5 (a) La distribución de la configuración electrónica en la molécula de HCl es desigual. La configuración electrónica es mayor alrededor del núcleo del cloro. Los pequeños puntos negros indican la ubicación de los núcleos de hidrógeno y cloro en la molécula. (b) Los símbolos δ+ y δ- indican la polaridad del enlace H-Cl.

Electronegatividad

El hecho de que un enlace sea covalente no polar o polar viene determinado por una propiedad de los átomos enlazados llamada **electronegatividad**. La electronegatividad es una medida de la tendencia de un átomo a atraer electrones (o configuración electrónica) hacia sí mismo. Determina cómo se distribuyen los electrones compartidos entre los dos átomos de un enlace. Cuanto más fuertemente atraiga un átomo los electrones de sus enlaces, mayor será su electronegatividad. Los electrones de un enlace covalente polar se desplazan hacia el átomo más electronegativo; así, el átomo más electronegativo es el que tiene la carga negativa parcial. Cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividad, más polarizada estará la distribución de electrones y mayores serán las cargas parciales de los átomos.

La Figura 7.6 muestra los valores de electronegatividad de los elementos según la propuesta de uno de los químicos más famosos del siglo XX: Linus Pauling (Figura 7.7). En general, la electronegatividad aumenta de izquierda a derecha a través de un periodo en la tabla periódica y disminuye hacia abajo en un grupo. Así, los no metales, que se encuentran en la parte superior derecha, tienden a tener las mayores electronegatividades, siendo el flúor el elemento más electronegativo de todos (EN = 4,0). Los metales tienden a ser elementos menos electronegativos, y los metales del grupo 1 tienen las electronegatividades más bajas. Note que los gases nobles están excluidos de esta figura porque estos átomos no suelen compartir electrones con otros átomos ya que tienen una capa de valencia completa. (Aunque existen compuestos de gases nobles como el XeO_2, solo pueden formarse en condiciones extremas, por lo que no encajan perfectamente en el modelo general de electronegatividad).

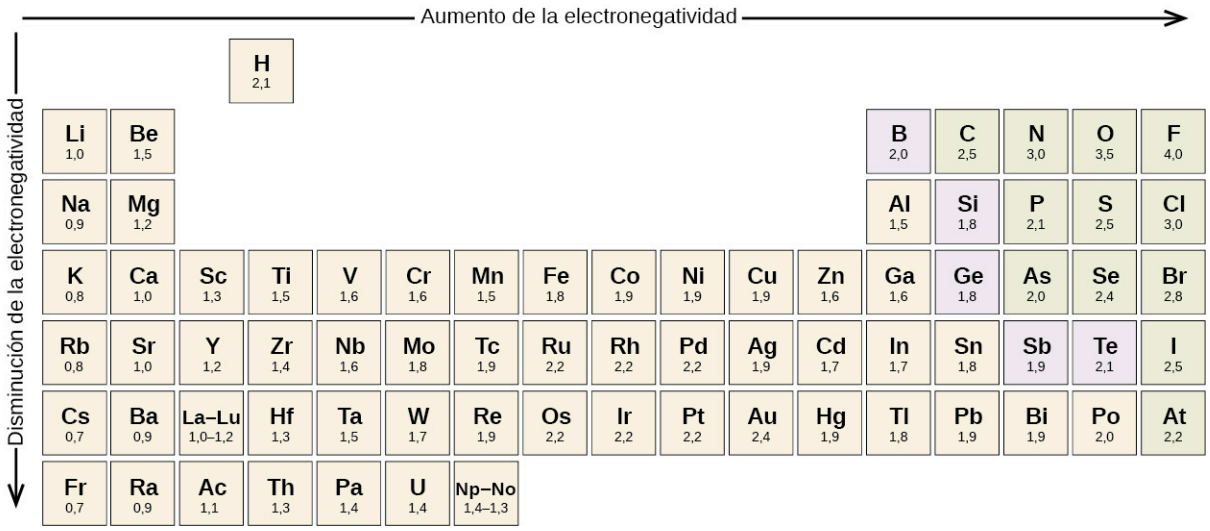


FIGURA 7.6 Los valores de electronegatividad derivados por Pauling siguen tendencias periódicas predecibles, con las electronegatividades más altas hacia la parte superior derecha de la tabla periódica.

Electronegatividad frente a la afinidad electrónica

Debemos tener cuidado de no confundir la electronegatividad y la afinidad electrónica. La afinidad electrónica de un elemento es una cantidad física medible, es decir, la energía liberada o absorbida cuando un átomo aislado en fase gaseosa adquiere un electrón, medida en kJ/mol. La electronegatividad, por su parte, describe la fuerza con la que un átomo atrae los electrones en un enlace. Es una cantidad adimensional que se calcula, no se mide. Pauling obtuvo los primeros valores de electronegatividad comparando las cantidades de energía necesarias para romper diferentes tipos de enlaces. Eligió una escala relativa arbitraria que va de 0 a 4.

Retrato de un químico

Linus Pauling

Linus Pauling, que aparece en la Figura 7.7, es la única persona que ha recibido dos premios Nobel no compartidos (individuales): uno de química en 1954 por su trabajo sobre la naturaleza de los enlaces químicos y otro de la paz en 1962 por su oposición a las armas de destrucción masiva. Desarrolló muchas de las teorías y conceptos que son fundamentales para nuestra actual comprensión de la química, como la electronegatividad y las estructuras de resonancia.

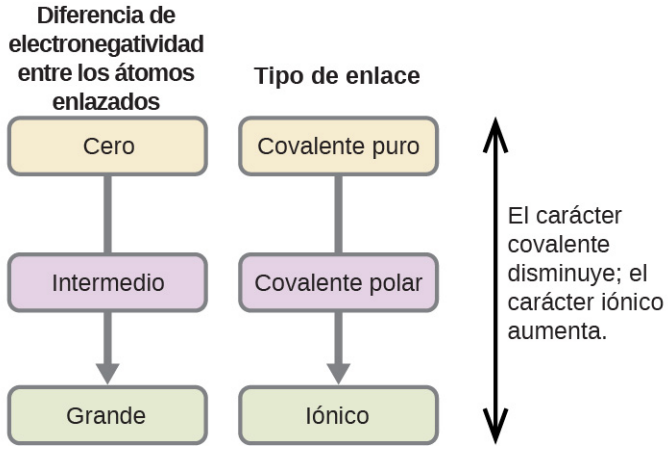


FIGURA 7.7 Linus Pauling (1901-1994) hizo muchas e importantes contribuciones al campo de la química. También fue un destacado activista, dando a conocer temas relacionados con la salud y las armas nucleares.

Pauling también contribuyó a muchos otros campos además de la química. Sus investigaciones sobre la anemia falciforme revelaron la causa de la enfermedad (la presencia de una proteína anormal heredada genéticamente en la sangre) y allanaron el camino para el campo de la genética molecular. Su trabajo también fue fundamental para frenar las pruebas de armas nucleares; demostró que la lluvia radioactiva de las pruebas nucleares suponía un riesgo para la salud pública.

Electronegatividad y tipo de enlace

El valor absoluto de la diferencia de electronegatividad (ΔEN) de dos átomos enlazados proporciona una medida aproximada de la polaridad que cabe esperar en el enlace y, por tanto, del tipo de enlace. Cuando la diferencia es muy pequeña o nula, el enlace es covalente y no polar. Cuando es grande, el enlace es polar covalente o iónico. Los valores absolutos de las diferencias de electronegatividad entre los átomos de los enlaces H-H, H-Cl y Na-Cl son 0 (no polar), 0,9 (polar covalente) y 2,1 (iónico), respectivamente. El grado en que los electrones se comparten entre los átomos varía desde completamente igual (enlace covalente puro) hasta nada (enlace iónico). La Figura 7.8 muestra la relación entre la diferencia de electronegatividad y el tipo de enlace.



Tipo de enlace	Diferencia de electronegatividad
covalente puro	< 0,4
covalente polar	entre 0,4 y 1,8
iónico	> 1,8

FIGURA 7.8 A medida que aumenta la diferencia de electronegatividad entre dos átomos, el enlace se vuelve más iónico.

Una aproximación a las diferencias de electronegatividad asociadas a los enlaces covalentes, covalentes polares e iónicos se muestra en la Figura 7.8. Sin embargo, esta tabla es solo una guía general, con muchas excepciones. Por ejemplo, los átomos de H y F en el HF tienen una diferencia de electronegatividad de 1,9, y los átomos de N y H en el NH_3 una diferencia de 0,9, y sin embargo ambos compuestos forman enlaces que se consideran covalentes polares. Así mismo, los átomos de Na y Cl en el NaCl tienen una diferencia de electronegatividad de 2,1, y los átomos de Mn e I en el MnI_2 tienen una diferencia de 1,0, y sin embargo ambas sustancias forman compuestos iónicos.

La mejor guía para determinar el carácter covalente o iónico de un enlace es considerar los tipos de átomos implicados y sus posiciones relativas en la tabla periódica. Los enlaces entre dos no metales suelen ser covalentes; los enlaces entre un metal y un no metal suelen ser iónicos.

Algunos compuestos contienen tanto enlaces covalentes como iónicos. Los átomos de los iones poliatómicos, como el OH^-, NO_3^-, y NH_4^+, se mantienen unidos por enlaces covalentes polares. Sin embargo, estos iones poliatómicos forman compuestos iónicos al combinarse con iones de carga opuesta. Por ejemplo, el nitrato de potasio, KNO_3, contiene el catión K^+ y el anión poliatómico NO_3^-. Por lo tanto, el enlace en el nitrato de potasio es iónico, resultado de la atracción electrostática entre los iones K^+ y NO_3^-, así como covalente entre los átomos de nitrógeno y oxígeno en NO_3^-.

EJEMPLO 7.3

Electronegatividad y polaridad de los enlaces

Las polaridades de los enlaces desempeñan un papel importante en la determinación de la estructura de las proteínas. Utilizando los valores de electronegatividad en la Figura 7.6, ordene los siguientes enlaces covalentes (todos comúnmente encontrados en los aminoácidos) en orden de polaridad creciente. A continuación, designe los átomos positivos y negativos con los símbolos δ+ y δ-:

C–H, C–N, C–O, N–H, O–H, S–H

Solución

La polaridad de estos enlaces aumenta a medida que aumenta el valor absoluto de la diferencia de

electronegatividad. El átomo con la designación δ- es el más electronegativo de los dos. La Tabla 7.1 muestra estos enlaces en orden de polaridad creciente.

Polaridad de enlace y diferencia de electronegatividad

Enlace	ΔEN	Polaridad
C–H	0,4	$\overset{\delta-}{\mathrm{C}}–\overset{\delta+}{\mathrm{H}}$
S–H	0,4	$\overset{\delta-}{\mathrm{S}}–\overset{\delta+}{\mathrm{H}}$
C–N	0,5	$\overset{\delta+}{\mathrm{C}}–\overset{\delta-}{\mathrm{N}}$
N–H	0,9	$\overset{\delta-}{\mathrm{N}}–\overset{\delta+}{\mathrm{H}}$
C–O	1,0	$\overset{\delta+}{\mathrm{C}}–\overset{\delta-}{\mathrm{O}}$
O–H	1,4	$\overset{\delta-}{\mathrm{O}}–\overset{\delta+}{\mathrm{H}}$

TABLA 7.1

Compruebe lo aprendido

Las siliconas son compuestos poliméricos que contienen, entre otros, los siguientes tipos de enlaces covalentes: Si-O, Si-C, C-H y C-C. Utilizando los valores de electronegatividad en la Figura 7.6, organice los enlaces en orden de polaridad creciente y designe los átomos positivos y negativos utilizando los símbolos δ+ y δ-.

Respuesta:

Enlace	Diferencia de electronegatividad	Polaridad
C–C	0,0	no polar
C–H	0,4	$\overset{\delta-}{\mathrm{C}}–\overset{\delta+}{\mathrm{H}}$
Si–C	0,7	$\overset{\delta+}{\mathrm{Si}}–\overset{\delta-}{\mathrm{C}}$
Si–O	1,7	$\overset{\delta+}{\mathrm{Si}}–\overset{\delta-}{\mathrm{O}}$

7.3 Símbolos y estructuras de Lewis

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Escribir los símbolos de Lewis para los átomos e iones neutros.
- Dibujar estructuras de Lewis que representen el enlace en moléculas sencillas.

Hasta ahora, en este capítulo, hemos hablado de los distintos tipos de enlaces que se forman entre átomos o iones. En todos los casos, estos enlaces implican el intercambio o la transferencia de electrones de la capa de valencia entre los átomos. En esta sección, exploraremos el método típico para representar los electrones de la capa de valencia y los enlaces químicos, es decir, los símbolos de Lewis y las estructuras de Lewis.

Símbolos de Lewis

Utilizamos los símbolos de Lewis para describir las configuraciones de los electrones de valencia de los átomos e iones monoatómicos. Un **símbolo de Lewis** consiste en un símbolo elemental rodeado de un punto por cada uno de sus electrones de valencia:



La Figura 7.9 muestra los símbolos de Lewis para los elementos del tercer periodo de la tabla periódica.

Átomos	Configuración electrónica	Símbolo de Lewis
sodio	$[Ne]3s^1$	
magnesio	$[Ne]3s^2$	
aluminio	$[Ne]3s^23p^1$	
silicio	$[Ne]3s^23p^2$	
fósforo	$[Ne]3s^23p^3$	
azufre	$[Ne]3s^23p^4$	
cloro	$[Ne]3s^23p^5$	
argón	$[Ne]3s^23p^6$	

FIGURA 7.9 Símbolos de Lewis que ilustran el número de electrones de valencia de cada elemento del tercer periodo de la tabla periódica.

Los símbolos de Lewis también pueden utilizarse para ilustrar la formación de cationes a partir de átomos, como se muestra aquí para el sodio y el calcio:



Asimismo, pueden utilizarse para mostrar la formación de aniones a partir de átomos, como se muestra aquí para el cloro y el azufre:



La Figura 7.10 demuestra el uso de los símbolos de Lewis para mostrar la transferencia de electrones durante la formación de compuestos iónicos.

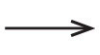
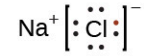
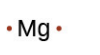
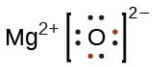
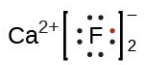
Metal		No metal		Compuesto iónico
	+			
átomo de sodio		átomo de cloro		cloruro de sodio (ion de sodio e ion de cloruro)
	+			
átomo de magnesio		átomo de oxígeno		óxido de magnesio (ion de magnesio e ion de óxido)
	+			
átomo de calcio		átomos de flúor		fluoruro de calcio (ion de calcio y dos iones de fluoruro)

FIGURA 7.10 Los cationes se forman cuando los átomos pierden electrones, representados por menos puntos de Lewis, mientras que los aniones se forman cuando los átomos ganan electrones. El número total de electrones no cambia.

Estructuras de Lewis

También utilizamos los símbolos de Lewis para indicar la formación de enlaces covalentes, que se muestran en **las estructuras de Lewis**, dibujos que describen el enlace en moléculas e iones poliatómicos. Por ejemplo, cuando dos átomos de cloro forman una molécula de cloro, comparten un par de electrones:



átomos de cloro — molécula de cloro

La estructura de Lewis indica que cada átomo de Cl tiene tres pares de electrones que no se utilizan en el enlace (llamados **pares solitarios**) y un par de electrones compartido (escrito entre los átomos). A veces se utiliza un guion (o línea) para indicar un par de electrones compartido:

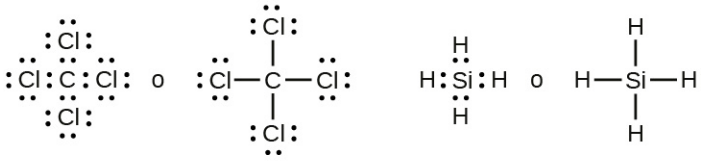


Un único par de electrones compartido se denomina **enlace simple**. Cada átomo de Cl interactúa con ocho electrones de valencia: los seis de los pares solitarios y los dos del enlace simple.

La regla del octeto

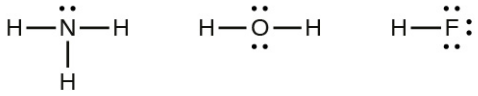
Las otras moléculas de halógeno (F_2, Br_2, I_2, y At_2) forman enlaces como los de la molécula de cloro: un enlace simple entre átomos y tres pares solitarios de electrones por átomo. Esto permite que cada átomo de halógeno tenga una configuración electrónica de gas noble. La tendencia de los átomos del grupo principal a formar suficientes enlaces para obtener ocho electrones de valencia se conoce como la **regla del octeto**.

El número de enlaces que puede formar un átomo puede predecirse a menudo a partir del número de electrones necesarios para alcanzar un octeto (ocho electrones de valencia); esto es especialmente cierto en el caso de los no metales del segundo periodo de la tabla periódica (C, N, O y F). Por ejemplo, cada átomo de un elemento del grupo 14 tiene cuatro electrones en su capa más externa y, por tanto, necesita cuatro electrones más para alcanzar un octeto. Estos cuatro electrones se obtienen al formar cuatro enlaces covalentes, como se ilustra aquí con el carbono en CCl_4 (tetracloruro de carbono) y el silicio en SiH_4 (silano). Como el hidrógeno solo necesita dos electrones para llenar su capa de valencia, es una excepción a la regla del octeto. Los elementos de transición y los elementos de transición internos tampoco siguen la regla del octeto:



tetracloruro de carbono silano

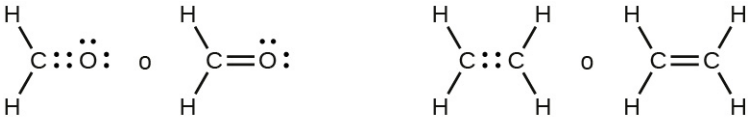
Los elementos del grupo 15, como el nitrógeno, tienen cinco electrones de valencia en el símbolo atómico de Lewis: un par solitario y tres electrones no apareados. Para obtener un octeto, estos átomos forman tres enlaces covalentes, como en el NH_3 (amoníaco). El oxígeno y otros átomos del grupo 16 obtienen un octeto formando dos enlaces covalentes:



amoníaco agua fluoruro de hidrógeno

Enlaces dobles y triples

Como se mencionó anteriormente, cuando un par de átomos comparte un par de electrones, lo llamamos enlace simple. Sin embargo, un par de átomos puede necesitar compartir más de un par de electrones para conseguir el octeto necesario. Un **doble enlace** se forma cuando se comparten dos pares de electrones entre un par de átomos, como ocurre entre los átomos de carbono y oxígeno del CH_2O (formaldehído) y entre los dos átomos de carbono del C_2H_4 (etileno):



formaldehído etileno

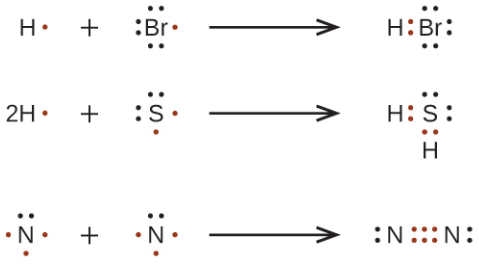
Un **triple enlace** se forma cuando un par de átomos comparten tres pares de electrones, como en el monóxido de carbono (CO) y el ion cianuro (CN^-):



monóxido de carbono ion de cianuro

Escribir estructuras de Lewis con la regla del octeto

En moléculas e iones moleculares muy simples, podemos escribir las estructuras de Lewis simplemente emparejando los electrones no pareados de los átomos que las componen. Vea estos ejemplos:



En moléculas e iones moleculares más complicados, es útil seguir el procedimiento paso a paso que se describe aquí:

1. Determine el número total de electrones de valencia (capa externa). Para los cationes, reste un electrón por cada carga positiva. Para los aniones, añada un electrón por cada carga negativa.
2. Dibuje una estructura de esqueleto de la molécula o del ion, disponiendo los átomos alrededor de un átomo central. (Por lo general, el elemento menos electronegativo se colocar en el centro). Conecte cada átomo al

átomo central con un enlace simple (un par de electrones).
3. Distribuya los electrones restantes como pares solitarios en los átomos terminales (excepto el hidrógeno), completando un octeto alrededor de cada átomo.
4. Coloque todos los electrones restantes en el átomo central.
5. Reordene los electrones de los átomos exteriores para hacer enlaces múltiples con el átomo central a fin de obtener octetos cuando sea posible.

Determinemos las estructuras de Lewis del SiH_4, CHO_2^-, NO^+, y OF_2 como ejemplos al seguir este procedimiento:

1. Determine el número total de electrones de valencia (capa externa) en la molécula o el ion
   - En una molécula, sumamos el número de electrones de valencia de cada uno de sus átomos:

$$\begin{aligned} &SiH_4 \\ &\text{Si: 4 electrones de valencia/átomo} \times 1 \text{ átomo} = 4 \\ +\ &\text{H: 1 electrón de valencia/átomo} \times 4 \text{ átomos} = 4 \\ &= 8 \text{ electrones de valencia} \end{aligned}$$

   - En un *ion negativo*, como CHO_2^-, sumamos el número de electrones de valencia de los átomos al número de cargas negativas del ion (se gana un electrón por cada carga negativa):

$$\begin{aligned} &CHO_2^- \\ &\text{C: 4 electrones de valencia/átomo} \times 1 \text{ átomo} = 4 \\ &\text{H: 1 electrón de valencia/átomo} \times 1 \text{ átomo} = 1 \\ &\text{O: 6 electrones de valencia/átomo} \times 2 \text{ átomos} = 12 \\ +\ &1 \text{ electrón adicional} = 1 \\ &= 18 \text{ electrones de valencia} \end{aligned}$$

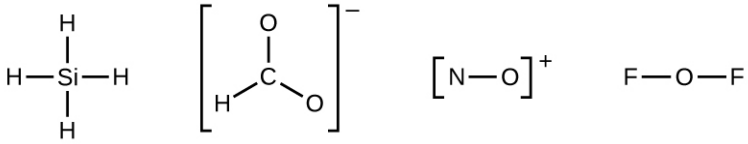
   - En un *ion positivo*, como el NO^+, sumamos el número de electrones de valencia de los átomos del ion y luego restamos el número de cargas positivas del ion (se pierde un electrón por cada carga positiva) del número total de electrones de valencia

$$\begin{aligned} &NO^+ \\ &\text{N: 5 electrones de valencia/átomo} \times 1 \text{ átomo} = 5 \\ &\text{O: 6 electrones de valencia/átomo} \times 1 \text{ átomo} = 6 \\ +\ &-1 \text{ electrón (carga positiva)} = -1 \\ &= 10 \text{ electrones de valencia} \end{aligned}$$

   - Como OF_2 es una molécula neutra, simplemente sumamos el número de electrones de valencia

$$\begin{aligned} &OF_2 \\ &\text{O: 6 electrones de valencia/átomo} \times 1 \text{ átomo} = 6 \\ +\ &\text{F: 7 electrones de valencia/átomo} \times 2 \text{ átomos} = 14 \\ &= 20 \text{ electrones de valencia} \end{aligned}$$

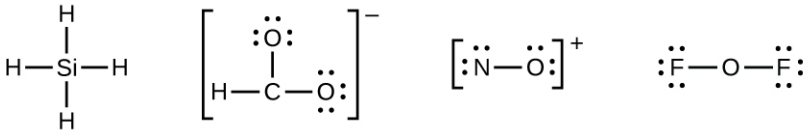
2. Dibuje una estructura de esqueleto de la molécula o del ion, disponiendo los átomos alrededor de un átomo central y conectando cada átomo al átomo central con un enlace simple (un par de electrones). (Note que denotamos los iones con corchetes alrededor de la estructura, indicando la carga fuera de los corchetes:)



Cuando son posibles varias disposiciones de los átomos, como en el caso de CHO_2^-, debemos utilizar las pruebas experimentales para elegir la correcta. En general, los elementos menos electronegativos tienen más probabilidades de ser átomos centrales. En CHO_2^-, el átomo de carbono menos electronegativo ocupa la posición central y lo rodean los átomos de oxígeno e hidrógeno. Otros ejemplos son el P en $POCl_3$, el S en SO_2 y el Cl en ClO_4^-. Una excepción es que el hidrógeno casi nunca es un átomo central. Al ser el elemento más electronegativo, el flúor tampoco puede ser un átomo central.

3. Distribuya los electrones restantes como pares solitarios en los átomos terminales (excepto el hidrógeno) para completar sus capas de valencia con un octeto de electrones.

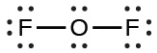
◦ No hay electrones restantes en el SiH_4, por lo que no se modifica:



4. Coloque todos los electrones restantes en el átomo central.

◦ En SiH_4, CHO_2^-, y NO^+, no hay electrones restantes; ya colocamos todos los electrones determinados en el Paso 1.

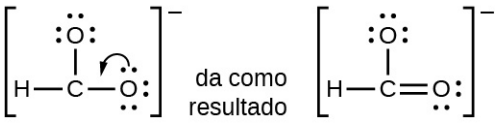
◦ En OF_2, teníamos 16 electrones restantes en el paso 3, y colocamos 12, dejando 4 para colocarlos en el átomo central:



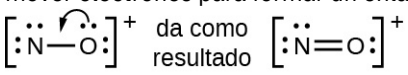
5. Reordene los electrones de los átomos exteriores para hacer enlaces múltiples con el átomo central a fin de obtener octetos siempre que sea posible.

◦ SiH_4: Si ya tiene un octeto no hay que hacer nada.

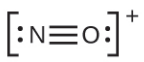
◦ CHO_2^- : Hemos distribuido los electrones de valencia como pares solitarios en los átomos de oxígeno, pero el átomo de carbono carece de octeto:



◦ NO^+: A este ion le añadimos ocho electrones de valencia, pero ningún átomo tiene un octeto. No podemos añadir más electrones porque ya hemos utilizado el total que encontramos en el Paso 1, así que debemos mover electrones para formar un enlace múltiple:



Así todavía no se produce un octeto, así que debemos mover otro par, formando un triple enlace:



◦ En OF_2, cada átomo tiene un octeto como se ha dibujado, por lo que nada cambia.

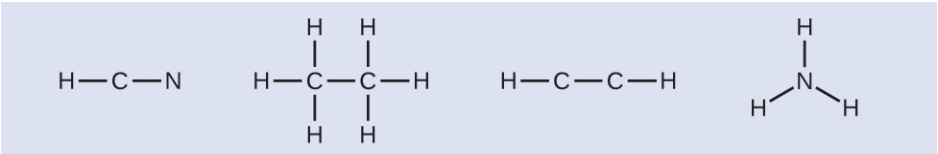
EJEMPLO 7.4

Escritura de las estructuras de Lewis

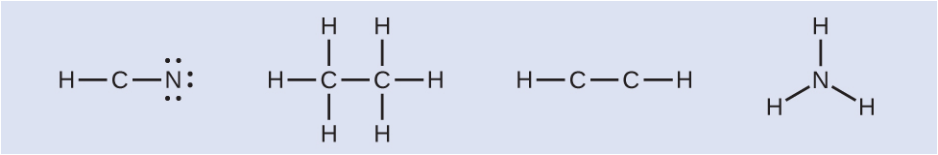
La misión Cassini-Huygens de la NASA detectó una gran nube de cianuro de hidrógeno (HCN) tóxico en Titán, una de las lunas de Saturno. Titán también contiene etano (H_3CCH_3), acetileno (HCCH) y amoníaco (NH_3). ¿Cuáles son las estructuras de Lewis de estas moléculas?

Solución

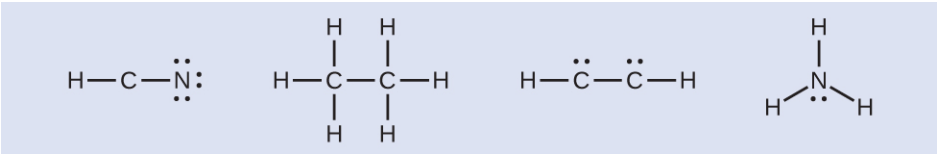
Paso 1. *Calcule el número de electrones de valencia.*
HCN: $(1 \times 1) + (4 \times 1) + (5 \times 1) = 10$
H_3CCH_3: $(1 \times 3) + (2 \times 4) + (1 \times 3) = 14$
HCCH: $(1 \times 1) + (2 \times 4) + (1 \times 1) = 10$
NH_3: $(5 \times 1) + (3 \times 1) = 8$
Paso 2. *Dibuje un esqueleto y conecte los átomos con enlaces simples.* Recuerda que el H nunca es un átomo central:



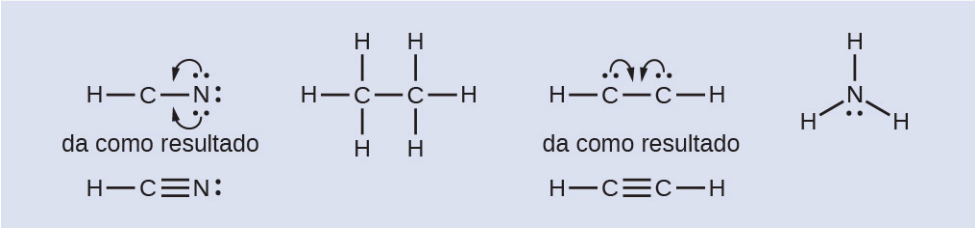
Paso 3. *Si es necesario, distribuya los electrones a los átomos terminales:*



HCN: seis electrones colocados en N
H_3CCH_3: no quedan electrones
HCCH: no hay átomos terminales capaces de aceptar electrones
NH_3: no hay átomos terminales capaces de aceptar electrones
Paso 4. *Si es necesario, coloque los electrones restantes en el átomo central:*



HCN: no quedan electrones
H_3CCH_3no quedan electrones
HCCH: cuatro electrones colocados en el carbono
NH_3: dos electrones colocados en el nitrógeno
Paso 5. *Cuando sea necesario, reorganice los electrones para formar enlaces múltiples con el fin de obtener un octeto en cada átomo:*
HCN: forma dos enlaces C–N más
H_3CCH_3: todos los átomos tienen el número correcto de electrones
HCCH: forma un triple enlace entre los dos átomos de carbono
NH_3: todos los átomos tienen el número correcto de electrones



Compruebe sus conocimientos

Tanto el monóxido de carbono, CO, como el dióxido de carbono, CO_2, son productos de la combustión de los combustibles fósiles. Ambos gases también causan problemas: El CO es tóxico y el CO_2 se ha relacionado con el cambio climático global. ¿Cuáles son las estructuras de Lewis de estas dos moléculas?

Respuesta:

:C≡O: :Ö=C=Ö:

CÓMO SE INTERCONECTAN LAS CIENCIAS

Química de fullerenos

El carbono, en diversas formas y compuestos, se conoce desde la prehistoria. El hollín se utilizó como pigmento (a menudo llamado negro carbón) durante miles de años. El carbón vegetal, con alto contenido en carbono, también fue decisivo para el desarrollo humano. El carbono es el aditivo clave del hierro en el proceso de fabricación del acero, y los diamantes ocupan un lugar único tanto en la cultura como en la industria. Con todo este uso surgieron importantes estudios, en particular con la aparición de la química orgánica. Incluso con todas las formas y funciones conocidas del elemento, los científicos comenzaron a descubrir el potencial de estructuras de carbono aún más variadas y extensas.

Ya en la década de 1960, los químicos empezaron a observar estructuras complejas de carbono, pero tenían pocas pruebas para respaldar sus conceptos, o su trabajo no llegaba al público en general. Eiji Osawa predijo una forma esférica basándose en observaciones de una estructura similar, pero su trabajo no fue muy conocido fuera de Japón. Del mismo modo, el avance más completo fue probablemente el de la química computacional Elena Galpern, que en 1973 predijo una molécula altamente estable de 60 carbonos; su trabajo también quedó aislado en su Rusia natal. Posteriormente, Harold Kroto, en colaboración con radioastrónomos canadienses, trató de desvelar la naturaleza de las largas cadenas de carbono que se descubrieron en el espacio interestelar.

Kroto trató de utilizar una máquina desarrollada por el equipo de Richard Smalley en la Universidad de Rice para conocer mejor estas estructuras. Junto con Robert Curl, que los presentó, y tres estudiantes de posgrado (James Heath, Sean O'Brien y Yuan Liu) realizaron una intensa serie de experimentos que condujeron a un importante descubrimiento.

En 1996, el Premio Nobel de Química fue concedido a Richard Smalley (Figura 7.11), Robert Curl y Harold Kroto por su trabajo en el descubrimiento de una nueva forma de carbono, la molécula de buckminsterfullereno C_{60} (Figura 7.1). A partir del C_{60} se descubrió toda una clase de compuestos, incluyendo esferas y tubos de diversas formas. Este tipo de moléculas, denominadas fullerenos, son prometedoras en diversas aplicaciones. Debido a su tamaño y forma, los fullerenos pueden encapsular otras moléculas, por lo que han demostrado su potencial en diversas aplicaciones, desde el almacenamiento de hidrógeno hasta los sistemas de administración dirigida de fármacos. También poseen propiedades electrónicas y ópticas únicas que se han aprovechado en dispositivos de energía solar y sensores químicos.

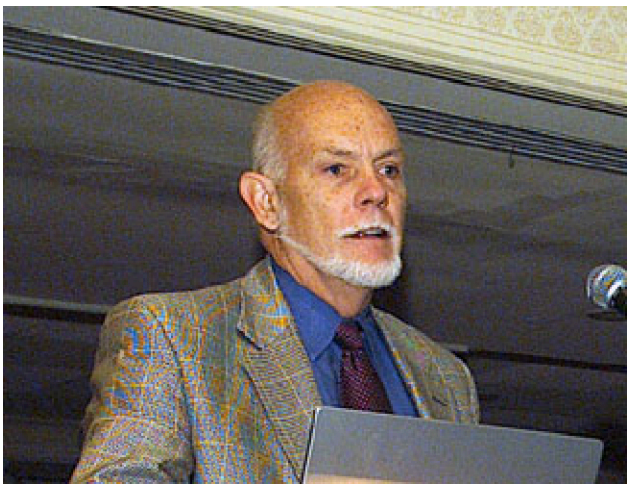


FIGURA 7.11 Richard Smalley (1943-2005), profesor de física, química y astronomía en la Universidad de Rice, fue uno de los principales defensores de la química de los fullerenos. A su muerte en 2005, el Senado de los EE. UU. lo honró como "Padre de la Nanotecnología" (créditos: Departamento de Energía de los Estados Unidos).

Excepciones a la regla del octeto

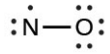
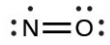
Muchas moléculas covalentes tienen átomos centrales que no tienen ocho electrones en sus estructuras de Lewis. Estas moléculas se dividen en tres categorías:

- Las moléculas de electrones impares tienen un número impar de electrones de valencia y, por tanto, un electrón no pareado.
- Las moléculas deficientes en electrones tienen un átomo central que tiene menos electrones de los necesarios para una configuración de gas noble.
- Las moléculas hipervalentes tienen un átomo central que tiene más electrones de los necesarios para una configuración de gas noble.

Moléculas de electrones impares

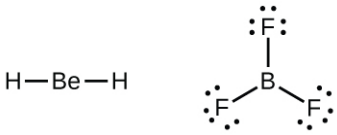
Llamamos **radicales libres** a las moléculas que contienen un número impar de electrones. El óxido nítrico, NO, es un ejemplo de molécula de electrones impares; se produce en los motores de combustión interna cuando el oxígeno y el nitrógeno reaccionan a altas temperaturas.

Para dibujar la estructura de Lewis de una molécula de electrones impares como el NO, seguimos los mismos cinco pasos que para otras moléculas, pero con algunos cambios menores:

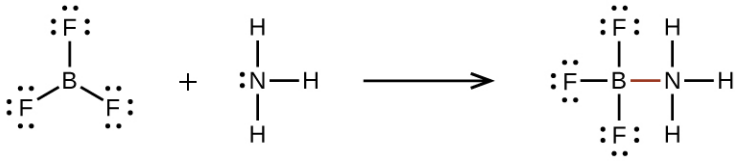
1. *Determine el número total de electrones de valencia (capa externa)*. La suma de los electrones de valencia es 5 (de N) + 6 (de O) = 11. El número impar nos indica inmediatamente que tenemos un radical libre, por lo que sabemos que no todos los átomos pueden tener ocho electrones en su capa de valencia.
2. *Dibuje una estructura de esqueleto de la molécula*. Podemos dibujar fácilmente un esqueleto con un enlace simple N-O:
   N-O
3. *Distribuir los electrones restantes como pares solitarios en los átomos terminales*. En este caso, no hay un átomo central, por lo que distribuimos los electrones alrededor de ambos átomos. En estas situaciones le damos ocho electrones al átomo más electronegativo, por lo que el oxígeno tiene la capa de valencia llena:
   
4. *Colocar todos los electrones restantes en el átomo central*. Como no hay electrones restantes, este paso no se aplica.
5. *Reordenar los electrones para hacer enlaces múltiples con el átomo central para obtener octetos siempre que sea posible.* Sabemos que una molécula de electrones impares no puede tener un octeto por cada átomo, pero queremos que cada átomo se acerque lo más posible a un octeto. En este caso, el nitrógeno solo tiene cinco electrones a su alrededor. Para acercarnos a un octeto para el nitrógeno, tomamos uno de los pares solitarios del oxígeno y lo utilizamos para formar un doble enlace NO. (No podemos tomar otro par solitario de electrones en el oxígeno y formar un triple enlace porque el nitrógeno tendría entonces nueve electrones:)
   

Moléculas deficientes en electrones

También encontraremos algunas moléculas que contienen átomos centrales que no tienen una capa de valencia llena. Por lo general, se trata de moléculas con átomos centrales de los grupos 2 y 13, átomos exteriores que son hidrógeno u otros átomos que no forman enlaces múltiples. Por ejemplo, en las estructuras de Lewis del dihidruro de berilio, BeH_2, y del trifluoruro de boro, BF_3, los átomos de berilio y de boro solo tienen cuatro y seis electrones respectivamente. Es posible dibujar una estructura con un doble enlace entre un átomo de boro y un átomo de flúor en el BF_3, satisfaciendo la regla del octeto, pero las pruebas experimentales indican que las longitudes de los enlaces se acercan más a las esperadas para los enlaces simples B-F. Esto sugiere que la mejor estructura de Lewis tiene tres enlaces simples B-F y un boro deficiente en electrones. La reactividad del compuesto también es consistente con un boro deficiente en electrones. Sin embargo, los enlaces B-F son ligeramente más cortos de lo que se espera en realidad para los enlaces simples B-F, lo que indica que se encuentra algún carácter de doble enlace en la molécula real.



Un átomo como el de boro en el BF_3, que no tiene ocho electrones, es muy reactivo. Se combina fácilmente con una molécula que contenga un átomo con un par solitario de electrones. Por ejemplo, el NH_3 reacciona con el BF_3 porque el par solitario del nitrógeno puede compartirse con el átomo de boro:



Moléculas hipervalentes

Los elementos del segundo periodo de la tabla periódica ($n = 2$) solo pueden albergar ocho electrones en sus orbitales de la capa de valencia porque solo tienen cuatro orbitales de valencia (un orbital 2*s* y tres 2*p*). Los elementos de los periodos tercero y superior ($n \geq 3$) tienen más de cuatro orbitales de valencia y pueden compartir más de cuatro pares de electrones con otros átomos porque tienen orbitales *d* vacíos en la misma capa. Las moléculas formadas a partir de estos elementos se denominan a veces **moléculas hipervalentes**. Figura 7.12 muestra las estructuras de Lewis de dos moléculas hipervalentes, PCl_5 y SF_6.

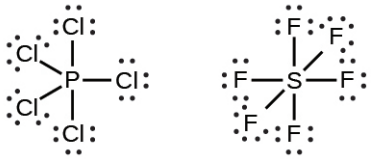
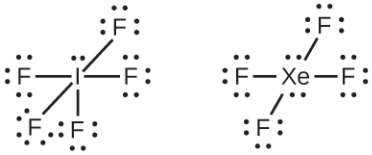


FIGURA 7.12 En el PCl_5, el átomo central de fósforo comparte cinco pares de electrones. En el SF_6, el azufre comparte seis pares de electrones.

En algunas moléculas hipervalentes, como el IF_5 y el XeF_4, algunos de los electrones de la capa exterior del átomo central son pares solitarios:



Cuando escribimos las estructuras de Lewis de estas moléculas, encontramos que nos sobran electrones después de llenar las capas de valencia de los átomos exteriores con ocho electrones. Estos electrones adicionales deben asignarse al átomo central.

EJEMPLO 7.5

Escribir las estructuras de Lewis: violaciones de la regla del octeto

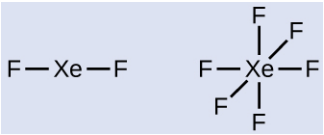
El xenón es un gas noble, pero forma una serie de compuestos estables. Ya examinamos el XeF_4. ¿Cuáles son las estructuras de Lewis del XeF_2 y del XeF_6?

Solución

Podemos dibujar la estructura de Lewis de cualquier molécula covalente siguiendo los seis pasos comentados anteriormente. En este caso, podemos condensar los últimos pasos, ya que no se aplican todos.

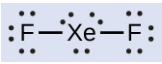
Paso 1. *Calcular el número de electrones de valencia:*
XeF_2: $8 + (2 \times 7) = 22$
XeF_6: $8 + (6 \times 7) = 50$
Paso 2. *Dibujar un esqueleto uniendo los átomos mediante enlaces simples.* El xenón será el átomo central

porque el flúor no puede ser un átomo central:

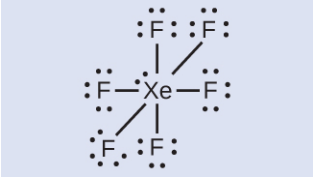


Paso 3. *Distribuir los electrones restantes.*

XeF_2: Colocamos tres pares solitarios de electrones alrededor de cada átomo de F, lo que supone 12 electrones y da a cada átomo de F 8 electrones. Así, quedan seis electrones (tres pares solitarios). Estos pares solitarios deben situarse en el átomo de Xe. Esto es aceptable porque los átomos de Xe tienen orbitales *d* de la capa de valencia vacíos y pueden acomodar más de ocho electrones. La estructura de Lewis del XeF_2 muestra dos pares de enlace y tres pares solitarios de electrones alrededor del átomo de Xe:



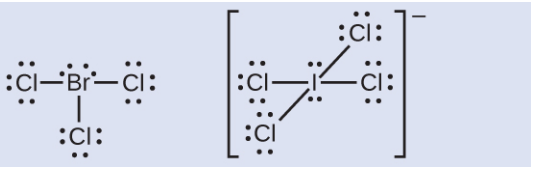
XeF_6: Colocamos tres pares solitarios de electrones alrededor de cada átomo de F, lo que supone 36 electrones. Quedan dos electrones, y este par solitario se coloca en el átomo de Xe:



Compruebe lo aprendido

Los halógenos forman una clase de compuestos llamados interhalógenos, en los que los átomos de halógeno tienen enlaces covalentes entre sí. Escriba las estructuras de Lewis para los interhalógenos $BrCl_3$ y ICl_4^-.

Respuesta:



7.4 Cargas formales y resonancia

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Calcular las cargas formales de los átomos en cualquier estructura de Lewis.
- Utilizar las cargas formales para identificar la estructura de Lewis más razonable para una molécula dada.
- Explicar el concepto de resonancia y dibujar estructuras de Lewis que representen las formas de resonancia de una molécula determinada.

En la sección anterior, discutimos cómo escribir estructuras de Lewis para moléculas e iones poliatómicos. Sin embargo, como hemos visto, en algunos casos parece haber más de una estructura válida para una molécula. Podemos utilizar el concepto de cargas formales para predecir la estructura de Lewis más apropiada cuando más de una es razonable.

Cálculo de la carga formal

La **carga formal** de un átomo en una molécula es la carga *hipotética* que tendría el átomo si pudiéramos redistribuir los electrones de los enlaces de manera uniforme entre los átomos. Otra forma de decir esto es que la carga formal es el resultado de tomar el número de electrones de valencia de un átomo neutro, restar los electrones no enlazantes y luego restar el número de enlaces conectados a ese átomo en la estructura de Lewis.

Así, calculamos la carga formal de la siguiente manera:

$$\text{carga formal} = \#\text{ electrones de la capa de valencia (átomo libre)} - \#\text{ electrones de par solitario} - \frac{1}{2}\text{ número de electrones de enlace}$$

Podemos volver a comprobar los cálculos de las cargas formales determinando la suma de las cargas formales de toda la estructura. La suma de las cargas formales de todos los átomos de una molécula debe ser cero; la suma de las cargas formales de un ion debe ser igual a la carga del ion.

Debemos recordar que la carga formal calculada en un átomo no es la carga *real* del átomo en la molécula. La carga formal es solo un procedimiento para contabilizar; no indica la presencia de cargas reales.

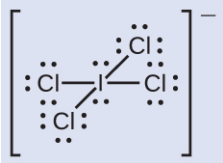
EJEMPLO 7.6

Cálculo de la carga formal a partir de las estructuras de Lewis

Asignar cargas formales a cada átomo del ion interhalógeno ICl_4^-.

Solución

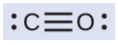
Paso 1. *Dividimos los pares de electrones de enlace por igual para todos los enlaces I-Cl:*



Paso 2. *Asignamos pares solitarios de electrones a sus átomos.* Cada átomo de Cl tiene ahora siete electrones asignados, y el átomo de I tiene ocho.
Paso 3. *Resta este número del número de electrones de valencia del átomo neutro:*
I: 7 - 8 = -1
Cl: 7 – 7 = 0
La suma de las cargas formales de todos los átomos es igual a –1, que es idéntica a la carga del ion (–1).

Compruebe sus conocimientos

Calcule la carga formal de cada átomo de la molécula de monóxido de carbono:



Respuesta:
C -1, O +1

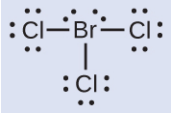
EJEMPLO 7.7

Cálculo de la carga formal a partir de las estructuras de Lewis

Asigne cargas formales a cada átomo de la molécula interhalógena $BrCl_3$.

Solución

Paso 1. *Asigne uno de los electrones de cada enlace Br-Cl al átomo de Br y otro al átomo de Cl en ese enlace:*



Paso 2. *Asigne los pares solitarios a su átomo.* Ahora cada átomo de Cl tiene siete electrones y el átomo de Br tiene siete electrones.
Paso 3. *Reste este número del número de electrones de valencia del átomo neutro.* Esto da la carga formal:
Br: 7 - 7 = 0
Cl: 7 - 7 = 0

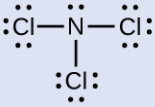
Todos los átomos del $BrCl_3$ tienen una carga formal de cero, y la suma de las cargas formales suma cero, como debe ser en una molécula neutra.

Compruebe sus conocimientos

Determine la carga formal de cada átomo en NCl_3.

Respuesta:

N: 0; los tres átomos de Cl: 0

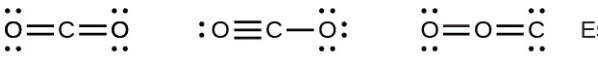


Uso de la carga formal para predecir la estructura molecular

La disposición de los átomos en una molécula o ion se denomina **estructura molecular**. En muchos casos, seguir los pasos para escribir las estructuras de Lewis puede conducir a más de una estructura molecular posible -diferentes colocaciones de enlaces múltiples y de electrones de un solo par o diferentes disposiciones de los átomos, por ejemplo. Unas cuantas pautas relacionadas con la carga formal pueden ser útiles para decidir cuál de las posibles estructuras es la más probable para una molécula o un ion en particular:

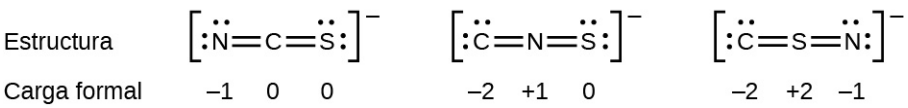
1. Una estructura molecular en la que todas las cargas formales son cero es preferible a otra en la que algunas cargas formales son diferentes a cero.
2. Si la estructura de Lewis debe tener cargas formales diferentes a cero, es preferible la disposición con las menores cargas formales diferentes a cero.
3. Las estructuras de Lewis son preferibles cuando las cargas formales adyacentes son cero o de signo contrario.
4. Cuando debemos elegir entre varias estructuras de Lewis con distribuciones similares de cargas formales, es preferible la estructura con las cargas formales negativas en los átomos más electronegativos.

Para ver cómo se aplican estas directrices, consideremos algunas estructuras posibles en el dióxido de carbono, CO_2. Por nuestro análisis anterior sabemos que el átomo menos electronegativo suele ocupar la posición central, pero las cargas formales nos permiten entender *por qué* ocurre esto. Podemos dibujar tres posibilidades para la estructura: carbono en el centro y dobles enlaces, carbono en el centro con un enlace simple y triple, y oxígeno en el centro con dobles enlaces:



Comparando las tres cargas formales, podemos identificar definitivamente la estructura de la izquierda como preferible porque solo tiene cargas formales de cero (directriz 1).

Otro ejemplo es el ion tiocianato, un ion formado por un átomo de carbono, un átomo de nitrógeno y un átomo de azufre, que puede tener tres estructuras moleculares diferentes: NCS^-, CNS^-, o CSN^-. Las cargas formales presentes en cada una de estas estructuras moleculares pueden ayudarnos a elegir la disposición más probable de los átomos. Aquí se muestran las posibles estructuras de Lewis y las cargas formales en cada una de las tres posibles estructuras del ion tiocianato:

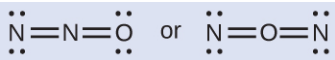


Note que la suma de las cargas formales en cada caso es igual a la carga del ion (–1). Sin embargo, es preferible la primera disposición de los átomos porque tiene el menor número de átomos con cargas formales no nulas (directriz 2). Además, esta disposición coloca el átomo menos electronegativo en el centro, y la carga negativa en el elemento más electronegativo (directriz 4).

EJEMPLO 7.8

Uso de la carga formal para determinar la estructura molecular

El óxido nitroso, N_2O, comúnmente conocido como gas de la risa, se utiliza como anestesia en cirugías menores, como la extracción rutinaria de las muelas del juicio. ¿Cuál es la estructura probable del óxido nitroso?

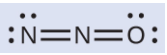


Solución

Al determinar la carga formal se obtiene lo siguiente:



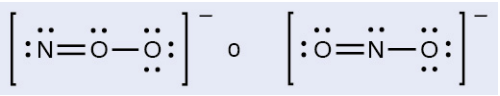
La estructura con un átomo de oxígeno terminal es la que mejor satisface los criterios de la distribución más estable de la carga formal:



Se minimiza el número de átomos con cargas formales (directriz 2), no hay ninguna carga formal con una magnitud superior a uno (directriz 2), la carga formal negativa está en el elemento más electronegativo (directriz 4) y el átomo menos electronegativo está en la posición central.

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es la estructura molecular más probable para el ion de nitrito (NO_2^-)?



Respuesta:

ONO^-

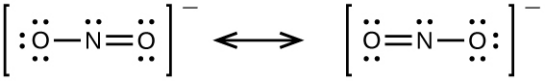
Resonancia

Observe que la estructura más probable para el anión nitrito en el Ejemplo 7.8 puede dibujarse en realidad de dos formas diferentes, que se distinguen por la ubicación de los enlaces N-O y N=O:



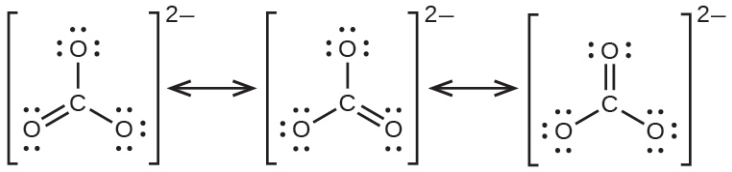
Si los iones de nitrito contienen efectivamente un enlace simple y uno doble, cabría esperar que las dos longitudes de enlace fueran diferentes. Un doble enlace entre dos átomos es más corto (y más fuerte) que un enlace simple entre los mismos dos átomos. Los experimentos muestran, sin embargo, que los dos enlaces N-O en NO_2^- tienen la misma resistencia y longitud, y son idénticos en todas las demás propiedades.

No es posible escribir una única estructura de Lewis para NO_2^- en el que el nitrógeno tiene un octeto y ambos enlaces son equivalentes. En su lugar, utilizamos el concepto de **resonancia**: si se pueden escribir dos o más estructuras de Lewis con la misma disposición de los átomos en una molécula o un ion, la distribución real de los electrones es una *media* de la que muestran las distintas estructuras de Lewis. La distribución real de electrones en cada uno de los enlaces nitrógeno-oxígeno en NO_2^- es la media de un doble enlace y un enlace simple. Llamamos a las estructuras individuales de Lewis **formas de resonancia**. La estructura electrónica real de la molécula (la media de las formas de resonancia) se denomina **híbrido de resonancia** de las formas de resonancia individuales. Una flecha de doble punta entre las estructuras de Lewis indica que son formas de resonancia.



Debemos recordar que una molécula descrita como un híbrido de resonancia *nunca* posee una estructura electrónica descrita por cualquiera de las dos formas de resonancia. No fluctúa entre las formas de resonancia, sino que la estructura electrónica real es *siempre* la media de la que muestran todas las formas de resonancia. George Wheland, uno de los pioneros de la teoría de la resonancia, utilizó una analogía histórica para describir la relación entre las formas de resonancia y los híbridos de resonancia. Un viajero medieval, que nunca había visto un rinoceronte, lo describió como un híbrido de dragón y unicornio porque tenía muchas características en común con ambos. Así como un rinoceronte no es un dragón a veces ni un unicornio en otras ocasiones, un híbrido de resonancia no es ninguna de sus formas de resonancia en un momento dado. Al igual que el rinoceronte, es una entidad real cuya existencia ha sido demostrada por pruebas experimentales. Tiene algunas características en común con sus formas de resonancia, pero las propias formas de resonancia son imágenes convenientes e imaginarias (como el unicornio y el dragón).

El anión carbonato, CO_3^{2-}, ofrece un segundo ejemplo de resonancia:



Un átomo de oxígeno debe tener un doble enlace con el carbono para completar el octeto en el átomo central. Sin embargo, todos los átomos de oxígeno son equivalentes, y el doble enlace podría formarse a partir de cualquiera de los tres átomos. Esto da lugar a tres formas de resonancia del ion carbonato. Como podemos escribir tres estructuras de resonancia idénticas, sabemos que la disposición real de los electrones en el ion carbonato es la media de las tres estructuras. De nuevo, los experimentos muestran que los tres enlaces C-O son exactamente iguales.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Utilice esta prueba rápida en línea (http://openstax.org/l/16LewisMake) para practicar sus habilidades en el dibujo de estructuras de resonancia y la estimación de cargas formales.

7.5 Fuerza de los enlaces iónicos y covalentes

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir la energía de la formación y ruptura de enlaces covalentes e iónicos.
- Utilizar el ciclo de Born-Haber para calcular las energías de red de los compuestos iónicos.
- Utilizar las energías medias de los enlaces covalentes para estimar las entalpías de reacción.

La fuerza de un enlace describe la fuerza con la que cada átomo está unido a otro átomo y, por tanto, cuánta energía se necesita para romper el enlace entre ambos. En esta sección, aprenderá sobre la fuerza de enlace de los enlaces covalentes, para luego compararla con la fuerza de los enlaces iónicos, que está relacionada con la energía de red de un compuesto.

Fuerza de adhesión: enlaces covalentes

Las moléculas estables existen porque los enlaces covalentes mantienen los átomos unidos. Medimos la fuerza de un enlace covalente por la energía necesaria para romperlo, es decir, la energía necesaria para separar los átomos enlazados. La separación de todo par de átomos enlazados requiere energía (consulte la Figura 7.4). Cuanto más fuerte sea un enlace, mayor será la energía necesaria para romperlo.

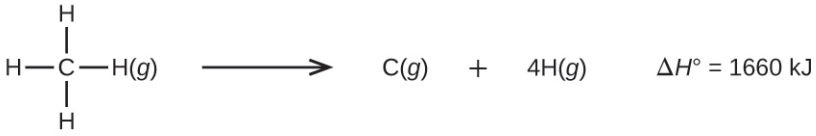
La energía necesaria para romper un enlace covalente específico en un mol de moléculas gaseosas se denomina energía de enlace o energía de disociación del enlace. La energía de enlace para una molécula diatómica, $D_{X–Y}$, se define como el cambio de entalpía estándar en la reacción endotérmica:

$$XY(g) \longrightarrow X(g) + Y(g) \qquad D_{X\text{-}Y} = \Delta H^\circ$$

Por ejemplo, la energía de enlace del enlace covalente puro H-H, $D_{H–H}$, es de 436 kJ por mol de enlaces H-H rotos:

$$H_2(g) \longrightarrow 2H(g) \qquad D_{H\text{-}H} = \Delta H^\circ = 436\ \text{kJ}$$

Las moléculas con tres o más átomos tienen dos o más enlaces. La suma de todas las energías de enlace en dicha molécula es igual al cambio de entalpía estándar para la reacción endotérmica que rompe todos los enlaces en la molécula. Por ejemplo, la suma de las cuatro energías de enlace C-H en el CH_4, 1660 kJ, es igual al cambio de entalpía estándar de la reacción:



La energía media del enlace C-H, D_{C-H}, es de 1660/4 = 415 kJ/mol porque hay cuatro moles de enlaces C-H rotos por mol de la reacción. Aunque los cuatro enlaces C-H son equivalentes en la molécula original, cada uno no requiere la misma energía para romperse; una vez que se rompe el primer enlace (que requiere 439 kJ/mol), los enlaces restantes son más fáciles de romper. El valor de 415 kJ/mol es la media, no el valor exacto necesario para romper un enlace cualquiera.

La fuerza de un enlace entre dos átomos aumenta a medida que aumenta el número de pares de electrones en el enlace. Por lo general, a medida que aumenta la resistencia del enlace, su longitud disminuye. Así, encontramos que los enlaces triples son más fuertes y más cortos que los enlaces dobles entre los mismos dos átomos; asimismo, los enlaces dobles son más fuertes y más cortos que los enlaces simples entre los mismos dos átomos. Las energías de enlace medias de algunos enlaces comunes aparecen en la Tabla 7.2, y una comparación de las longitudes y resistencias de enlace de algunos enlaces comunes aparece en la Tabla 7.3. Cuando un átomo se une a varios átomos de un grupo, la fuerza del enlace suele disminuir a medida que descendemos en el grupo. Por ejemplo, C-F es 439 kJ/mol, C-Cl es 330 kJ/mol y C-Br es 275 kJ/mol.

Energías de enlace (kJ/mol)

Enlace	Energía de enlace	Enlace	Energía de enlace	Enlace	Energía de enlace
H–H	436	C–S	260	F–Cl	255
H–C	415	C–Cl	330	F–Br	235
H–N	390	C–Br	275	Si–Si	230
H–O	464	C–I	240	Si–P	215
H–F	569	N–N	160	Si–S	225
H–Si	395	N = N	418	Si–Cl	359
H–P	320	N ≡ N	946	Si–Br	290
H–S	340	N–O	200	Si–I	215
H–Cl	432	N–F	270	P–P	215
H–Br	370	N–P	210	P–S	230
H–I	295	N–Cl	200	P–Cl	330

TABLA 7.2

Energías de enlace (kJ/mol)					
Enlace	**Energía de enlace**	**Enlace**	**Energía de enlace**	**Enlace**	**Energía de enlace**
C–C	345	N–Br	245	P–Br	270
$C = C$	611	O–O	140	P–I	215
$C \equiv C$	837	$O = O$	498	S–S	215
C–N	290	O–F	160	S–Cl	250
$C = N$	615	O–Si	370	S–Br	215
$C \equiv N$	891	O–P	350	Cl–Cl	243
C–O	350	O–Cl	205	Cl–Br	220
$C = O$	741	O–I	200	Cl–I	210
$C \equiv O$	1.080	F–F	160	Br–Br	190
C–F	439	F–Si	540	Br–I	180
C–Si	360	F–P	489	I–I	150
C–P	265	F–S	285		

TABLA 7.2

Longitudes de enlace y energías de enlace medias de algunos enlaces comunes

Enlace	**Longitud de enlace (Å)**	**Energía de enlace (kJ/mol)**
C-C	1,54	345
$C = C$	1,34	611
$C \equiv C$	1,20	837
C-N	1,43	290
$C = N$	1,38	615
$C \equiv N$	1,16	891
C-O	1,43	350

TABLA 7.3

Enlace	Longitud de enlace (Å)	Energía de enlace (kJ/mol)
$C=O$	1,23	741
$C\equiv O$	1,13	1.080

TABLA 7.3

Podemos utilizar las energías de enlace para calcular los cambios de entalpía aproximados para las reacciones en las que no se dispone de entalpías de formación. Los cálculos de este tipo también nos dirán si una reacción es exotérmica o endotérmica. Una reacción exotérmica (ΔH negativo, calor producido) resulta cuando los enlaces en los productos son más fuertes que los enlaces en los reactivos. Una reacción endotérmica (ΔH positivo, calor absorbido) se produce cuando los enlaces de los productos son más débiles que los de los reactivos.

El cambio de entalpía, ΔH, en una reacción química es aproximadamente igual a la suma de la energía necesaria para romper todos los enlaces en los reactivos (energía "dentro", signo positivo) más la energía liberada cuando se forman todos los enlaces en los productos (energía "fuera", signo negativo). Esto se puede expresar matemáticamente de la siguiente manera:

$$\Delta H = \Sigma \mathrm{D}_{\text{enlaces rotos}} - \Sigma \mathrm{D}_{\text{enlaces formados}}$$

En esta expresión, el símbolo Σ significa "la suma de" y D representa la energía de enlace en kilojulios por mol, que siempre es un número positivo. La energía de enlace se obtiene a partir de una tabla (como la Tabla 7.3) y dependerá de que el enlace sea simple, doble o triple. Por lo tanto, al calcular las entalpías de esta manera, es importante que tengamos en cuenta el enlace en todos los reactivos y productos. Como los valores de D suelen ser promedios para un tipo de enlace en muchas moléculas diferentes, este cálculo proporciona una estimación aproximada, no un valor exacto, de la entalpía de reacción.

Considere la siguiente reacción:

$$\mathrm{H_2}(g) + \mathrm{Cl_2}(g) \longrightarrow 2\mathrm{HCl}(g)$$

o

$$\mathrm{H\text{-}H}(g) + \mathrm{Cl\text{-}Cl}(g) \longrightarrow 2\mathrm{H\text{-}Cl}(g)$$

Para formar dos moles de HCl, hay que romper un mol de enlaces H-H y un mol de enlaces Cl-Cl. La energía necesaria para romper estos enlaces es la suma de la energía de enlace del enlace H-H (436 kJ/mol) y del enlace Cl-Cl (243 kJ/mol). Durante la reacción, se forman dos moles de enlaces H-Cl (energía de enlace = 432 kJ/mol), liberando 2×432 kJ; o 864 kJ. Como los enlaces de los productos son más fuertes que los de los reactivos, la reacción libera más energía de la que consume:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Sigma \mathrm{D}_{\text{enlaces rotos}} - \Sigma \mathrm{D}_{\text{enlaces formados}} \\ \Delta H &= \left[\mathrm{D_{H\text{-}H}} + \mathrm{D_{Cl\text{-}Cl}}\right] - 2\mathrm{D_{H\text{-}Cl}} \\ &= [436 + 243] - 2\,(432) = -185\ \mathrm{kJ}\end{aligned}$$

Este exceso de energía se libera en forma de calor, por lo que la reacción es exotérmica. El Apéndice G da un valor para la entalpía molar estándar de formación del HCl(g), $\Delta H_\mathrm{f}^\circ$, de −92,307 kJ/mol. El doble de ese valor es -184,6 kJ, lo que coincide con la respuesta que se obtuvo anteriormente para la formación de dos moles de HCl.

EJEMPLO 7.9

Uso de las energías de enlace para calcular los cambios aproximados de entalpía

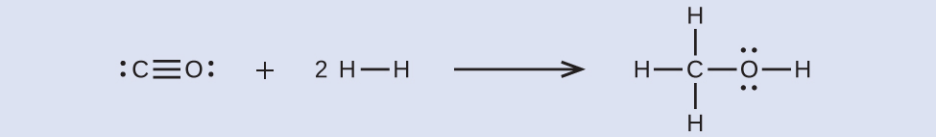
El metanol, CH_3OH, puede ser un excelente combustible alternativo. La reacción a alta temperatura del vapor y el carbono produce una mezcla de los gases monóxido de carbono, CO, e hidrógeno, H_2, a partir de la cual se puede producir metanol. Al usar las energías de enlace en la Tabla 7.3, calcule el cambio aproximado de entalpía, ΔH, para

esta reacción:

$$\mathrm{CO}\,(g) + 2\mathrm{H_2}\,(g) \longrightarrow \mathrm{CH_3OH}\,(g)$$

Solución

En primer lugar, tenemos que escribir las estructuras de Lewis de los reactivos y los productos:



A partir de esto, vemos que ΔH en esta reacción implica la energía necesaria para romper un triple enlace C-O y dos enlaces simples H-H, así como la energía producida por la formación de tres enlaces simples C-H, un enlace simple C-O y un enlace simple O-H. Podemos expresarlo como sigue:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Sigma \mathrm{D}_{\text{enlaces rotos}} - \Sigma \mathrm{D}_{\text{enlaces formados}} \\ \Delta H &= [\mathrm{D_{C\equiv O}} + 2\,(\mathrm{D_{H\text{-}H}})] - [3\,(\mathrm{D_{C\text{-}H}}) + \mathrm{D_{C\text{-}O}} + \mathrm{D_{O\text{-}H}}]\end{aligned}$$

Utilizando los valores de energía de enlace en la Tabla 7.3, obtenemos:

$$\begin{aligned}\Delta H &= [1.080 + 2\,(436)] - [3\,(415) + 350 + 464] \\ &= -107\ \mathrm{kJ}\end{aligned}$$

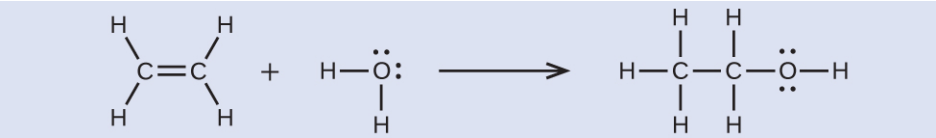
Podemos comparar este valor con el valor calculado con base en $\Delta H_\mathrm{f}^\circ$ datos del Apéndice G:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \left[\Delta H_\mathrm{f}^\circ \mathrm{CH_3OH}\,(g)\right] - \left[\Delta H_\mathrm{f}^\circ \mathrm{CO}\,(g) + 2 \times \Delta H_\mathrm{f}^\circ \mathrm{H_2}\right] \\ &= [-201{,}0] - [-110{,}52 + 2 \times 0] \\ &= -90{,}5\ \mathrm{kJ}\end{aligned}$$

Observe que hay una diferencia bastante importante entre los valores calculados con los dos métodos diferentes. Esto se debe a que los valores D son la *media* de diferentes resistencias de enlace; por lo tanto, a menudo solo ofrecen una concordancia aproximada con otros datos.

Compruebe sus conocimientos

El alcohol etílico, $\mathrm{CH_3CH_2OH}$, fue uno de los primeros productos químicos orgánicos sintetizados intencionalmente por el ser humano. Tiene muchos usos en la industria, y es el alcohol que contienen las bebidas alcohólicas. Puede obtenerse mediante la fermentación del azúcar o sintetizarse mediante la hidratación del etileno en la siguiente reacción:



Utilizando las energías de enlace en la Tabla 7.3, calcule un cambio de entalpía aproximado, ΔH, para esta reacción.

Respuesta:

-35 kJ

Fuerza de enlace iónico y energía de red

Un compuesto iónico es estable debido a la atracción electrostática entre sus iones positivos y negativos. La energía de red de un compuesto es una medida de la fuerza de esta atracción. La **energía de red (ΔH_red)** de un compuesto iónico se define como la energía necesaria para separar un mol del sólido en sus iones gaseosos componentes. En el sólido iónico MX, la energía de red es el cambio de entalpía del proceso:

$$\mathrm{MX}\,(s) \longrightarrow \mathrm{M}^{n+}(g) + \mathrm{X}^{n-}(g) \qquad \Delta H_\mathrm{red}$$

Tenga en cuenta que estamos utilizando la convención en la que el sólido iónico se separa en iones, por lo que

nuestras energías de red serán *endotérmicas* (valores positivos). Algunos textos utilizan la convención equivalente pero opuesta que la energía de red como la energía liberada cuando los iones separados se combinan para formar una red y dando valores negativos (exotérmicos). Por lo tanto, si busca energías de red en otra referencia, asegúrese de comprobar qué definición se utiliza. En ambos casos, una magnitud mayor para la energía de red indica un compuesto iónico más estable. En el cloruro de sodio, ΔH_{red} = 769 kJ. Así, se necesitan 769 kJ para separar un mol de NaCl sólido en iones gaseosos Na^+ y Cl^-. Cuando un mol de cada uno de los iones gaseosos Na^+ y Cl^- forman el NaCl sólido, se liberan 769 kJ de calor.

La energía de red ΔH_{red} de un cristal iónico puede expresarse mediante la siguiente ecuación (derivada de la ley de Coulomb, que rige las fuerzas entre cargas eléctricas):

$$\Delta H_{\text{red}} = \frac{C\left(Z^+\right)\left(Z^-\right)}{R_o}$$

en la que C es una constante que depende del tipo de estructura cristalina; Z^+ y Z^- son las cargas de los iones; y R_o es la distancia interiónica (la suma de los radios de los iones positivos y negativos). Así, la energía de red de un cristal iónico aumenta rápidamente a medida que las cargas de los iones aumentan y los tamaños de los iones disminuyen. Cuando todos los demás parámetros se mantienen constantes, duplicar la carga del catión y del anión cuadruplica la energía de la red. Por ejemplo, la energía de red del LiF (Z^+ y Z^- = 1) es de 1023 kJ/mol, mientras que la del MgO (Z^+ y Z^- = 2) es de 3900 kJ/mol el (R_{Ro} es casi el mismo, alrededor de 200 pm para ambos compuestos).

Diferentes distancias interatómicas producen diferentes energías de red. Por ejemplo, podemos comparar la energía de red del MgF_2 (2957 kJ/mol) con la del MgI_2 (2327 kJ/mol) para observar el efecto en la energía de red del menor tamaño iónico del F^- en comparación con el I^-.

EJEMPLO 7.10

Comparaciones de la energía de red

La gema preciosa rubí es óxido de aluminio, Al_2O_3, que contiene trazas de Cr^{3+}. El compuesto Al_2Se_3 se utiliza en la fabricación de algunos dispositivos semiconductores. ¿Cuál tiene mayor energía de red, Al_2O_3 o Al_2Se_3?

Solución

En estos dos compuestos iónicos, las cargas Z^+ y Z^- son iguales, por lo que la diferencia de energía de red dependerá de R_o. El ion O^{2-} es más pequeño que el ion Se^{2-}. Así, el Al_2O_3 tendría una distancia interiónica más corta que el Al_2Se_3, y el Al_2O_3 tendría la energía de red más grande.

Compruebe sus conocimientos

El óxido de zinc, ZnO, es un protector solar muy eficaz. ¿Cómo se compararía la energía de red del ZnO con la del NaCl?

Respuesta:

El ZnO tendría la mayor energía de red porque los valores Z del catión y del anión en el ZnO son mayores, y la distancia interiónica del ZnO es menor que la del NaCl.

El ciclo Born-Haber

No es posible medir directamente las energías de la red. Sin embargo, la energía de red puede calcularse utilizando la ecuación dada en la sección anterior o utilizando un ciclo termoquímico. El **ciclo de Born-Haber** es una aplicación de la ley de Hess que descompone la formación de un sólido iónico en una serie de pasos individuales:

- ΔH_f°, la entalpía estándar de formación del compuesto
- *IE*, la energía de ionización del metal
- *EA*, la afinidad electrónica del no metal
- ΔH_s°, la entalpía de sublimación del metal
- *D*, la energía de disociación del enlace del no metal
- ΔH_{red}, la energía de red del compuesto

La Figura 7.13 muestra un diagrama del ciclo de Born-Haber para la formación de fluoruro de cesio sólido.

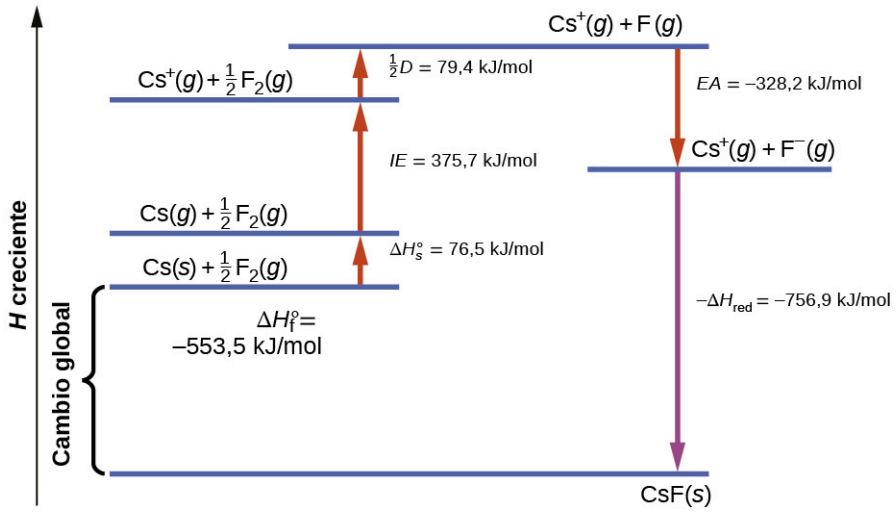


FIGURA 7.13 El ciclo de Born-Haber muestra las energías relativas de cada paso implicado en la formación de un sólido iónico a partir de los elementos necesarios en sus estados de referencia.

Comenzamos con los elementos en sus estados más comunes, Cs(*s*) y $F_2(g)$. El ΔH_s° representa la conversión del cesio sólido en gas, y luego la energía de ionización convierte los átomos de cesio gaseoso en cationes. En el siguiente paso, contabilizamos la energía necesaria para romper el enlace F-F y producir átomos de flúor. La conversión de un mol de átomos de flúor en iones de flúor es un proceso exotérmico, por lo que este paso desprende energía (la afinidad electrónica) y se muestra como decreciente a lo largo del eje *y*. Ahora tenemos un mol de cationes Cs y un mol de aniones F. Estos iones se combinan para producir fluoruro de cesio sólido. El cambio de entalpía en este paso es el negativo de la energía de red, por lo que también es una cantidad exotérmica. La energía total implicada en esta conversión es igual a la entalpía de formación determinada experimentalmente, ΔH_f°, del compuesto a partir de sus elementos. En este caso, el cambio global es exotérmico.

La ley de Hess también puede utilizarse para mostrar la relación entre las entalpías de los pasos individuales y la entalpía de formación. La Tabla 7.4 lo muestra para el fluoruro, CsF.

Entalpía de sublimación del Cs(*s*)	$Cs(s) \longrightarrow Cs(g)$	$\Delta H = \Delta H_s^\circ = 76{,}5\text{kJ/mol}$
La mitad de la energía de enlace del F_2	$\frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow F(g)$	$\Delta H = \frac{1}{2}D = 79{,}4\text{kJ/mol}$
Energía de ionización del Cs(*g*)	$Cs(g) \longrightarrow Cs^+(g) + e^-$	$\Delta H = IE = 375{,}7\text{kJ/mol}$
Afinidad electrónica de F	$F(g) + e^- \longrightarrow F^-(g)$	$\Delta H = EA = -328{,}2\text{kJ/mol}$

TABLA 7.4

Negativo de la energía de red de CsF(*s*)	$\mathrm{Cs}^{+}(g) + \mathrm{F}^{-}(g) \longrightarrow \mathrm{CsF}(s)$	$\Delta H = -\Delta H_{\text{red}}$ =con dígito d?
Entalpía de formación de CsF(*s*), añadir los pasos 1–5	$\Delta H = \Delta H_f^\circ = \Delta H_s^\circ + \frac{1}{2} D + IE + (EA) + (-\Delta H_{\text{red}})$ $\mathrm{Cs}(s) + \frac{1}{2}\mathrm{F}_2(g) \longrightarrow \mathrm{CsF}(s)$	$\Delta H = -553{,}5\ \text{kJ/mol}$

TABLA 7.4

Así, la energía de la red puede calcularse a partir de otros valores. Para el fluoruro de cesio, utilizando estos datos, la energía de red es:

$$\Delta H_{\text{red}} = 76{,}5 + 79{,}4 + 375{,}7 + (-328{,}2) - (-553{,}5) = 756{,}9\ \text{kJ/mol}$$

El ciclo de Born-Haber también puede utilizarse para calcular cualquiera de las otras cantidades de la ecuación de la energía de la red, siempre que se conozca el resto. Por ejemplo, si la entalpía de sublimación relevante ΔH_s°, la energía de ionización (IE), la entalpía de disociación de enlace (D), la energía de red ΔH_{red}, y la entalpía estándar de formación $\Delta H_{\text{f}}^\circ$ se conocen, el ciclo de Born-Haber puede utilizarse para determinar la afinidad electrónica de un átomo.

Las energías de red calculadas para los compuestos iónicos suelen ser mucho más altas que las energías de disociación de los enlaces medidos para los enlaces covalentes. Mientras que las energías de red suelen situarse en el rango de 600–4.000 kJ/mol (algunas incluso más altas), las energías de disociación de los enlaces covalentes suelen estar entre 150–400 kJ/mol para los enlaces simples. Sin embargo, hay que tener en cuenta que no son valores directamente comparables. En el caso de los compuestos iónicos, las energías de red están asociadas a muchas interacciones, ya que los cationes y los aniones se agrupan en una red extendida. En los enlaces covalentes, la energía de disociación del enlace está asociada a la interacción de solo dos átomos.

7.6 Estructura molecular y polaridad

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Predecir las estructuras de pequeñas moléculas utilizando la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (valence shell electron pair repulsion, VSEPR).
- Explicar los conceptos de enlace covalente polar y polaridad molecular.
- Evaluar la polaridad de una molécula con base en su enlace y estructura.

Hasta ahora, hemos utilizado estructuras bidimensionales de Lewis para representar moléculas. Sin embargo, la estructura molecular es en realidad tridimensional, y es importante poder describir los enlaces moleculares en términos de sus distancias, ángulos y disposiciones relativas en el espacio (Figura 7.14). Un **ángulo de enlace** es el ángulo entre dos enlaces cualesquiera que incluyen un átomo común, normalmente medido en grados. Una **distancia de enlace** (o longitud de enlace) es la distancia entre los núcleos de dos átomos enlazados a lo largo de la línea recta que une los núcleos. Las distancias de enlace se miden en Ångstroms (1 Å = 10^{-10} m) o picómetros (1 pm = 10^{-12} m, 100 pm = 1 Å).

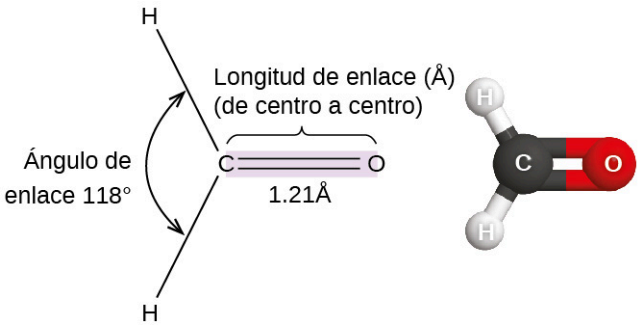


FIGURA 7.14 Se muestran las distancias de enlace (longitudes) y los ángulos para la molécula de formaldehído, H_2CO.

Teoría VSEPR

La **teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (teoría VSEPR)** nos permite predecir la estructura molecular, lo que incluye los ángulos de enlace aproximados alrededor de un átomo central de una molécula a partir de un examen del número de enlaces y pares solitarios de electrones en su estructura de Lewis. El modelo VSEPR asume que los pares de electrones en la capa de valencia de un átomo central adoptarán una disposición que minimice las repulsiones entre estos pares de electrones maximizando la distancia entre ellos. Los electrones de la capa de valencia de un átomo central forman pares de electrones enlazados, situados principalmente entre átomos enlazados, o pares solitarios. La repulsión electrostática de estos electrones se reduce cuando las distintas regiones de alta densidad electrónica asumen posiciones lo más alejadas posible entre sí.

La teoría VSEPR predice la disposición de los pares de electrones alrededor de cada átomo central y, normalmente, la disposición correcta de los átomos en una molécula. Sin embargo, debemos entender que la teoría solo considera las repulsiones de pares de electrones. Otras interacciones, como las repulsiones nuclear-nuclear y las atracciones nuclear-electrónica, también intervienen en la disposición final que adoptan los átomos en una determinada estructura molecular.

Como ejemplo sencillo de la teoría VSEPR, predigamos la estructura de una molécula gaseosa de BeF_2. La estructura de Lewis del BeF_2 (Figura 7.15) muestra solo dos pares de electrones alrededor del átomo central de berilio. Con dos enlaces y sin pares solitarios de electrones en el átomo central, los enlaces están lo más separados posible, y la repulsión electrostática entre estas regiones de alta densidad electrónica se reduce al mínimo cuando están en lados opuestos del átomo central. El ángulo de enlace es de 180° (Figura 7.15).

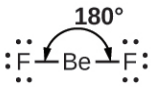


FIGURA 7.15 La molécula de BeF_2 adopta una estructura lineal en la que los dos enlaces están lo más separados posible, en lados opuestos del átomo de Be.

La Figura 7.16 ilustra esta y otras geometrías de pares de electrones que minimizan las repulsiones entre regiones de alta densidad de electrones (enlaces o pares solitarios). Dos regiones de densidad de electrones alrededor de un átomo central en una molécula forman una geometría **lineal**; tres regiones forman una geometría **trigonal plana**; cuatro regiones forman una geometría **tetraédrica**; cinco regiones forman una geometría **trigonal bipiramidal**; y seis regiones forman una geometría **octaédrica**.

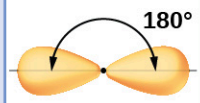
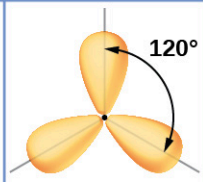
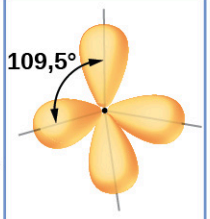
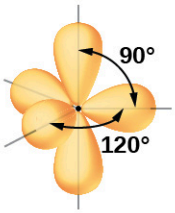
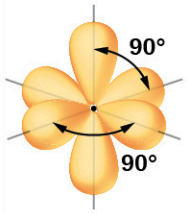
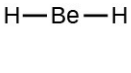
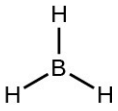
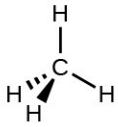
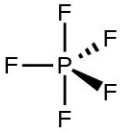
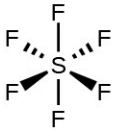
Número de regiones	Dos regiones de alta densidad de electrones (enlaces o pares no compartidos)	Tres regiones de alta densidad de electrones (enlaces o pares no compartidos)	Cuatro regiones de alta densidad de electrones (enlaces o pares no compartidos)	Cinco regiones de alta densidad de electrones (enlaces o pares no compartidos)	Seis regiones de alta densidad de electrones (enlaces o pares no compartidos)
Disposición espacial					
Notación línea-guion-borde					
Geometría del par de electrones	Lineal; ángulo 180°	Trigonal plana; todos los ángulos 120°	Tetraédrica; todos los ángulos 109,5°	Trigonal bipiramidal; ángulos de 90° o 120° Un átomo unido puede ser ecuatorial (en el plano del triángulo) o axial (por encima o por debajo del plano del triángulo).	Octaédrica; todos los ángulos 90° o 180°

FIGURA 7.16 Las geometrías básicas de pares de electrones predichas por la teoría VSEPR maximizan el espacio alrededor de cualquier región de densidad de electrones (enlaces o pares solitarios).

Geometría de pares de electrones frente a la estructura molecular

Es importante señalar que la geometría de pares de electrones alrededor de un átomo central *no* es lo mismo que su estructura molecular. Las geometrías de pares de electrones mostradas en la Figura 7.16 describen todas las regiones donde se encuentran los electrones, tanto los enlaces como los pares solitarios. La estructura molecular describe la ubicación de los *átomos*, no de los electrones.

Diferenciamos estas dos situaciones denominando la geometría que incluye *todos* los pares de electrones como **geometría de pares de electrones**. La estructura que incluye solo la colocación de los átomos en la molécula se llama **estructura molecular**. Las geometrías de los pares de electrones serán las mismas que las de las estructuras moleculares cuando no haya pares solitarios de electrones alrededor del átomo central, pero serán diferentes cuando haya pares solitarios presentes en el átomo central.

Por ejemplo, la molécula de metano, CH_4, que es el principal componente del gas natural, tiene cuatro pares de electrones de enlace alrededor del átomo central de carbono; la geometría de pares de electrones es tetraédrica, al igual que la estructura molecular (Figura 7.17). Por otro lado, la molécula de amoníaco, NH_3, también tiene cuatro pares de electrones asociados al átomo de nitrógeno, por lo que tiene una geometría tetraédrica de pares de electrones. Una de estas regiones, sin embargo, es un par solitario, que no está incluido en la estructura molecular, y este par solitario influye en la forma de la molécula (Figura 7.18).

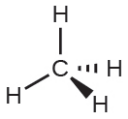


FIGURA 7.17 La estructura molecular de la molécula de metano, CH_4, se muestra con una disposición tetraédrica de los átomos de hidrógeno. Las estructuras VSEPR como esta se suelen dibujar utilizando la notación de cuñas y guiones, en la que las líneas sólidas representan enlaces en el plano de la página, las cuñas sólidas representan enlaces que salen del plano y las líneas de guiones representan enlaces que bajan al plano.

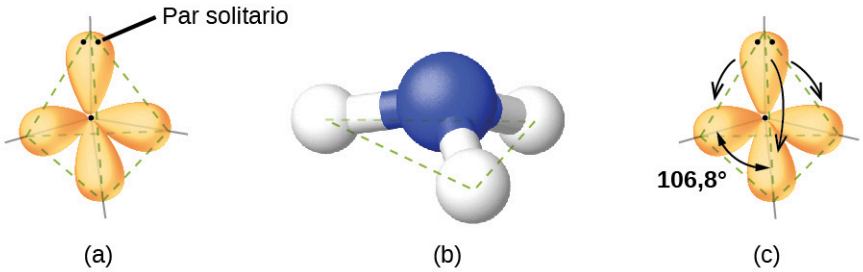


FIGURA 7.18 (a) La geometría de pares de electrones en la molécula de amoníaco es tetraédrica con un par solitario y tres enlaces simples. (b) La estructura molecular piramidal trigonal se determina a partir de la geometría de pares de electrones. (c) Los ángulos de enlace reales se desvían ligeramente de los ángulos ideales porque el par solitario ocupa una región de espacio mayor que los enlaces simples, lo que hace que el ángulo HNH sea ligeramente menor que 109,5°.

Como se ve en la Figura 7.18, las pequeñas distorsiones de los ángulos ideales en la Figura 7.16 pueden ser el resultado de las diferencias de repulsión entre varias regiones de densidad de electrones. La teoría VSEPR predice estas distorsiones al establecer un orden de repulsiones y un orden de la cantidad de espacio ocupado por los diferentes tipos de pares de electrones. El orden de las repulsiones de pares de electrones de mayor a menor repulsión es:

$$\text{par solitario-par solitario} > \text{par solitario-par enlazante} > \text{par enlazante-par enlazante}$$

Este orden de repulsiones determina la cantidad de espacio que ocupan las diferentes regiones de electrones. Un par de electrones solitario ocupa una región de espacio mayor que los electrones de un triple enlace; a su vez, los electrones de un triple enlace ocupan más espacio que los de un doble enlace, y así sucesivamente. El orden de los tamaños de mayor a menor es:

$$\text{par solitario} > \text{triple enlace} > \text{doble enlace} > \text{enlace simple}$$

Pensemos en el formaldehído, H_2CO, que se utiliza como conservante de muestras biológicas y anatómicas (Figura 7.14). Esta molécula tiene regiones de alta densidad electrónica que consisten en dos enlaces simples y un doble enlace. La geometría básica es trigonal plana con ángulos de enlace de 120°, pero vemos que el doble enlace provoca ángulos ligeramente mayores (121°), y el ángulo entre los enlaces simples es ligeramente menor (118°).

En la molécula de amoníaco, los tres átomos de hidrógeno unidos al nitrógeno central no están dispuestos en una estructura molecular plana y trigonal, sino en una pirámide trigonal tridimensional (Figura 7.18) con el átomo de nitrógeno en el vértice y los tres átomos de hidrógeno formando la base. Los ángulos de enlace ideales en una pirámide trigonal se basan en la geometría de pares de electrones tetraédrica. De nuevo, hay ligeras desviaciones del ideal porque los pares solitarios ocupan regiones del espacio más grandes que los electrones de enlace. Los ángulos de enlace H–N–H en el NH_3 son ligeramente más pequeños que el ángulo de 109,5° en un tetraedro regular (Figura 7.16) porque la repulsión par solitario-par enlazante es mayor que la repulsión par enlazante-par enlazante (Figura 7.18). La Figura 7.19 ilustra las estructuras moleculares ideales, que se predicen con base en las geometrías de pares de electrones para varias combinaciones de pares solitarios y pares enlazantes.

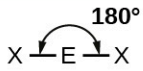
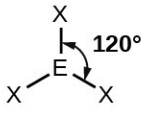
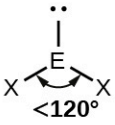
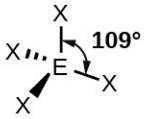
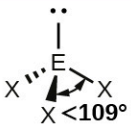
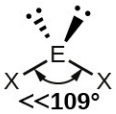
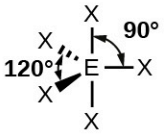
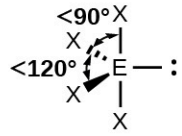
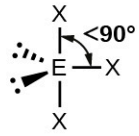
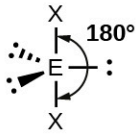
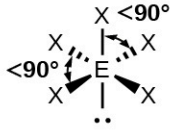
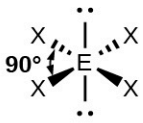
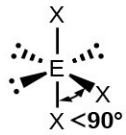
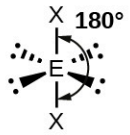
Número de pares de electrones	Geometrías de pares de electrones: 0 pares solitarios	1 par solitario	2 pares solitarios	3 pares solitarios	4 pares solitarios
2	 Lineal				
3	 Trigonal plana	 Doblada o angular			
4	 Tetraédrica	 Pirámide trigonal	 Doblada o angular		
5	 Bipirámide trigonal	 Caballete o balancín	 Forma de T	 Lineal	
6	 Octaédrico	 Pirámide cuadrada	 Cuadrada plana	 Forma de T	 Lineal

FIGURA 7.19 Las estructuras moleculares son idénticas a las geometrías de pares de electrones cuando no hay pares solitarios presentes (primera columna). En un número concreto de pares de electrones (fila), las estructuras moleculares para uno o más pares solitarios se determinan a partir de las modificaciones de la geometría de pares de electrones correspondiente.

Según la teoría VSEPR, las ubicaciones de los átomos terminales (Xs en la Figura 7.19) son equivalentes dentro de las geometrías de pares de electrones lineales, trigonales planas y tetraédricas (las tres primeras filas de la tabla). No importa qué X se sustituya por un par solitario porque las moléculas pueden girar para convertir posiciones. Sin embargo, en las geometrías bipiramidales trigonales de pares de electrones, hay dos posiciones X distintas, como se muestra en la Figura 7.20: una **posición axial** (si sostenemos un modelo de bipirámide trigonal por las dos posiciones axiales, tenemos un eje alrededor del cual podemos girar el modelo) y una **posición ecuatorial** (tres posiciones forman un ecuador alrededor del centro de la molécula). Como se muestra en la Figura 7.19, la posición axial está rodeada de ángulos de enlace de 90°, mientras que la posición ecuatorial tiene más espacio disponible debido a los ángulos de enlace de 120°. En una geometría bipiramidal trigonal de pares de electrones, los pares solitarios siempre ocupan posiciones ecuatoriales porque estas posiciones más espaciosas pueden acomodar más fácilmente los pares solitarios más grandes.

Teóricamente, podemos encontrar tres posibles disposiciones para los tres enlaces y los dos pares solitarios de la molécula de ClF_3 (Figura 7.20). La estructura estable es la que coloca los pares solitarios en posiciones ecuatoriales, dando una estructura molecular en forma de T.

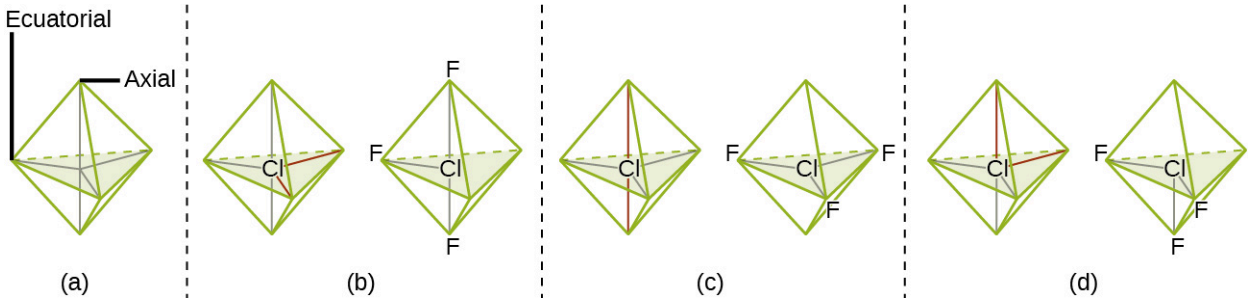


FIGURA 7.20 (a) En una bipirámide trigonal, las dos posiciones axiales están situadas directamente una frente a la otra, mientras que las tres posiciones ecuatoriales están situadas en una disposición triangular. (b-d) Los dos pares solitarios (líneas rojas) en ClF_3 tienen varias disposiciones posibles, pero la estructura molecular en forma de T (b) es la que se observa realmente, coherente con los pares solitarios más grandes, los cuales ocupan posiciones ecuatoriales.

Cuando un átomo central tiene dos pares solitarios de electrones y cuatro regiones de enlace, tenemos una geometría octaédrica de pares de electrones. Los dos pares solitarios se encuentran en lados opuestos del octaedro (separados 180°), lo que produce una estructura molecular cuadrada y plana que minimiza las repulsiones entre pares solitarios (Figura 7.19).

Predicción de la geometría de pares de electrones y de la estructura molecular

El siguiente procedimiento utiliza la teoría VSEPR para determinar las geometrías de los pares de electrones y las estructuras moleculares:

1. Escriba la estructura de Lewis de la molécula o del ion poliatómico.
2. Cuente el número de regiones de densidad de electrones (pares solitarios y enlaces) alrededor del átomo central. Un enlace simple, doble o triple cuenta como una región de densidad electrónica.
3. Identifique la geometría de pares de electrones en función del número de regiones de densidad electrónica: lineal, trigonal plana, tetraédrica, bipiramidal trigonal u octaédrica (Figura 7.19, primera columna).
4. Utilice el número de pares solitarios para determinar la estructura molecular (Figura 7.19). Si es posible más de una disposición de pares solitarios y enlaces químicos, elija la que minimice las repulsiones, recordando que los pares solitarios ocupan más espacio que los enlaces múltiples, que a su vez ocupan más espacio que los enlaces simples. En los arreglos bipiramidales trigonales, la repulsión se minimiza cuando cada par solitario está en una posición ecuatorial. En una disposición octaédrica con dos pares solitarios, la repulsión se minimiza cuando los pares solitarios están en lados opuestos del átomo central.

Los siguientes ejemplos ilustran el uso de la teoría VSEPR para predecir la estructura molecular de moléculas o iones que no tienen pares solitarios de electrones. En este caso, la estructura molecular es idéntica a la geometría de pares de electrones.

EJEMPLO 7.11

Predicción de la geometría de pares de electrones y de la estructura molecular: CO_2 y BCl_3

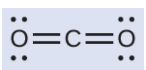
Prediga la geometría de pares de electrones y la estructura molecular de cada uno de los siguientes elementos:

(a) el dióxido de carbono, CO_2, una molécula producida por la combustión de los combustibles fósiles

(b) tricloruro de boro, BCl_3, un importante producto químico industrial

Solución

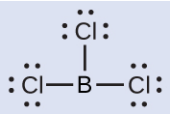
(a) Escribimos la estructura de Lewis del CO_2 como:



Esto nos muestra dos regiones de alta densidad de electrones alrededor del átomo de carbono: cada doble enlace cuenta como una región, y no hay pares solitarios en el átomo de carbono. Utilizando la teoría VSEPR, predecimos que las dos regiones de densidad de electrones se disponen en lados opuestos del átomo central con un ángulo de enlace de 180°. La geometría de pares de electrones y la estructura molecular son idénticas, y las moléculas de CO_2

son lineales.

(b) Escribimos la estructura de Lewis de BCl_3 como:



Así, vemos que BCl_3 tiene tres enlaces, y no hay pares solitarios de electrones en el boro. La disposición de tres regiones de alta densidad electrónica da lugar a una geometría trigonal plana de pares de electrones. Los enlaces B-Cl se encuentran en un plano con ángulos de 120° entre ellos. El BCl_3 también tiene una estructura molecular trigonal plana (Figura 7.21).

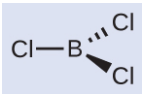


FIGURA 7.21

La geometría de pares de electrones y la estructura molecular del BCl_3 son ambas trigonales planas. Note que la geometría VSEPR indica los ángulos de enlace correctos (120°), a diferencia de la estructura de Lewis mostrada anteriormente.

Compruebe sus conocimientos

El carbonato, CO_3^{2-}, es un ion poliatómico común que se encuentra en diversos materiales, desde la cáscara de huevo hasta los antiácidos. ¿Cuál es la geometría de pares de electrones y la estructura molecular de este ion poliatómico?

Respuesta:
La geometría de pares de electrones es trigonal plana y la estructura molecular es trigonal plana. Debido a la resonancia, los tres enlaces C–O son idénticos. Ya sea simple, doble o un promedio de los dos, cada enlace cuenta como una región de densidad electrónica.

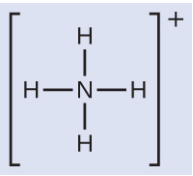
EJEMPLO 7.12

Predicción de la geometría de los pares de electrones y de la estructura molecular: amonio

Dos de los 50 principales productos químicos producidos en los Estados Unidos, el nitrato de amonio y el sulfato de amonio, ambos utilizados como fertilizantes, contienen el ion amonio. Prediga la geometría de pares de electrones y la estructura molecular del catión NH_4^+.

Solución

Escribimos la estructura de Lewis de NH_4^+ como:



Podemos ver que NH_4^+ contiene cuatro enlaces desde el átomo de nitrógeno a los átomos de hidrógeno y ningún par solitario. Esperamos que las cuatro regiones de alta densidad electrónica se organicen de manera que apunten a las esquinas de un tetraedro con el átomo central de nitrógeno en el centro (Figura 7.19). Por lo tanto, la geometría de pares de electrones de NH_4^+ es tetraédrica, y la estructura molecular también lo es (Figura 7.22).

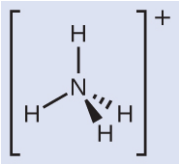


FIGURA 7.22 El ion amonio presenta una geometría tetraédrica de pares de electrones, así como una estructura molecular tetraédrica.

Compruebe lo aprendido

Identifique una molécula con estructura molecular bipiramidal trigonal.

Respuesta:

Cualquier molécula con cinco pares de electrones alrededor de los átomos centrales, sin pares solitarios, será bipiramidal trigonal. El PF_5 es un ejemplo común.

Los siguientes ejemplos ilustran el efecto de los pares solitarios de electrones en la estructura molecular.

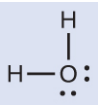
EJEMPLO 7.13

Predicción de la geometría de pares de electrones y de la estructura molecular: pares solitarios en el átomo central

Predecir la geometría de pares de electrones y la estructura molecular de una molécula de agua.

Solución

La estructura de Lewis del H_2O indica que hay cuatro regiones de alta densidad electrónica alrededor del átomo de oxígeno: dos pares solitarios y dos enlaces químicos:



Predecimos que estas cuatro regiones están dispuestas de forma tetraédrica (Figura 7.23), como se indica en la Figura 7.19. Así, la geometría de pares de electrones es tetraédrica y la estructura molecular está doblada con un ángulo ligeramente inferior a 109,5°. De hecho, el ángulo de enlace es de 104,5°.

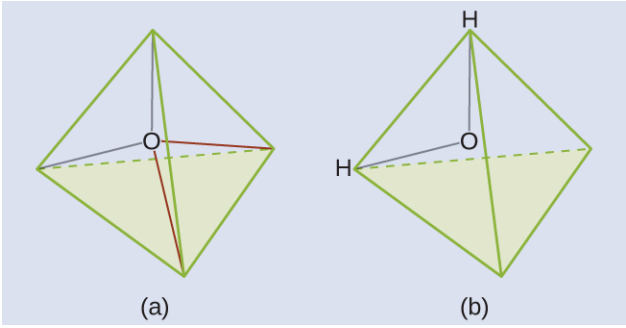


FIGURA 7.23 (a) El H_2O tiene cuatro regiones de densidad de electrones alrededor del átomo central, por lo que tiene una geometría tetraédrica de pares de electrones. (b) Dos de las regiones de electrones son pares solitarios, por lo que la estructura molecular está doblada.

Compruebe lo aprendido

El ion hidronio, H_3O^+, se forma cuando los ácidos se disuelven en agua. Predecir la geometría de pares de electrones y la estructura molecular de este catión.

Respuesta:

Geometría de pares de electrones: tetraédrica; estructura molecular: piramidal trigonal

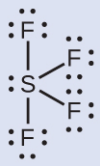
EJEMPLO 7.14

Predicción de la geometría de pares de electrones y de la estructura molecular: SF_4

El tetrafluoruro de azufre, SF_4, es muy valioso para la preparación de compuestos que contienen flúor utilizados como herbicidas (es decir, el SF_4 se utiliza como agente fluorizante). Prediga la geometría de pares de electrones y la estructura molecular de una molécula de SF_4.

Solución

La estructura de Lewis del SF_4 indica cinco regiones de densidad electrónica alrededor del átomo de azufre: un par solitario y cuatro pares de enlace:



Esperamos que estas cinco regiones adopten una geometría de pares de electrones bipiramidal trigonal. Para minimizar las repulsiones del par solitario, este ocupa una de las posiciones ecuatoriales. La estructura molecular (Figura 7.24) es la de un balancín (Figura 7.19).

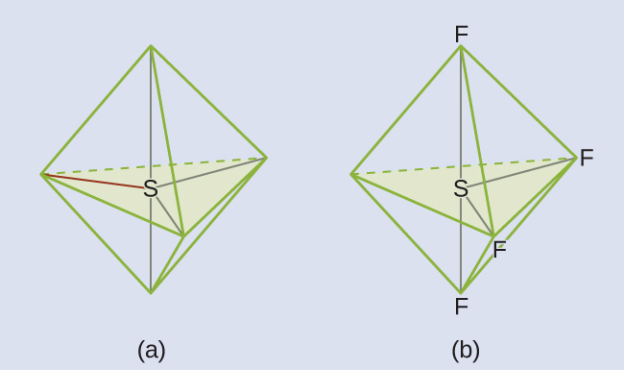


FIGURA 7.24 (a) El SF4 tiene una disposición bipiramidal trigonal de las cinco regiones de densidad electrónica. (b) Una de las regiones es un par solitario, lo que da lugar a una estructura molecular en forma de balancín.

Compruebe sus conocimientos

Predecir la geometría de pares de electrones y la estructura molecular de las moléculas de XeF_2.

Respuesta:

La geometría de pares de electrones es bipiramidal trigonal. La estructura molecular es lineal.

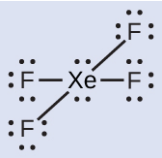
EJEMPLO 7.15

Predicción de la geometría de pares de electrones y de la estructura molecular: XeF_4

De todos los gases nobles, el xenón es el más reactivo, reaccionando frecuentemente con elementos como el oxígeno y el flúor. Prediga la geometría de pares de electrones y la estructura molecular de la molécula de XeF_4.

Solución

La estructura de Lewis del XeF_4 indica seis regiones de alta densidad electrónica alrededor del átomo de xenón: dos pares solitarios y cuatro enlaces:



Estas seis regiones adoptan una disposición octaédrica (Figura 7.19), que es la geometría de pares de electrones. Para minimizar las repulsiones, los pares solitarios deben estar en lados opuestos del átomo central (Figura 7.25). Los cinco átomos están todos en el mismo plano y tienen una estructura molecular cuadrada.

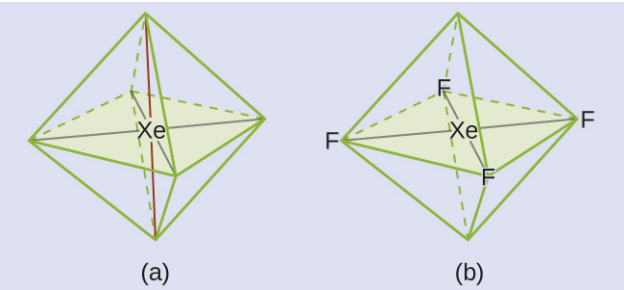


FIGURA 7.25 (a) El XeF_4 adopta una disposición octaédrica con dos pares solitarios (líneas rojas) y cuatro enlaces en la geometría de pares de electrones. (b) La estructura molecular es cuadrangular con los pares solitarios enfrentados directamente.

Compruebe lo aprendido

En una determinada molécula, el átomo central tiene tres pares solitarios y dos enlaces. ¿Cuál será la geometría de pares de electrones y la estructura molecular?

Respuesta:

geometría de pares de electrones: bipiramidal trigonal; estructura molecular: lineal

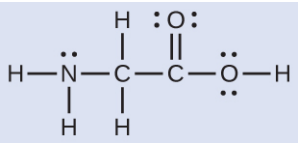
Estructura molecular para moléculas multicéntricas

Cuando una molécula o un ion poliatómico tiene un solo átomo central, la estructura molecular describe completamente la forma de la molécula. Las moléculas más grandes no tienen un único átomo central, sino que están conectadas por una cadena de átomos interiores que poseen cada uno una geometría "local". El modo en que estas estructuras locales se orientan entre sí también influye en la forma molecular, pero estas consideraciones están más allá del alcance de esta discusión introductoria. Para nuestros fines, solo nos centraremos en determinar las estructuras locales.

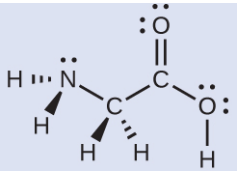
EJEMPLO 7.16

Predicción de la estructura en moléculas multicéntricas

Aquí se muestra la estructura de Lewis del aminoácido más simple, la glicina, $H_2NCH_2CO_2H$. Prediga la geometría local del átomo de nitrógeno, los dos átomos de carbono y el átomo de oxígeno con un átomo de hidrógeno unido:



Solución



Considere cada átomo central de forma independiente. Las geometrías de pares de electrones:

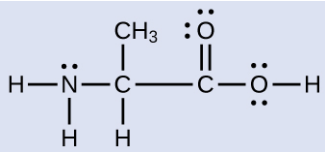
- nitrógeno: cuatro regiones de densidad electrónica; tetraédrica
- carbono ($\underline{C}H_2$)-cuatro regiones de densidad electrónica; tetraédrica
- carbono ($\underline{C}O_2$)-tres regiones de densidad de electrones; trigonal plana
- oxígeno ($\underline{O}H$)-cuatro regiones de densidad electrónica; tetraédrica

Las estructuras locales:

- nitrógeno: tres enlaces, un par solitario; piramidal trigonal
- carbono ($\underline{C}H_2$)-cuatro enlaces, sin pares solitarios; tetraédrica
- carbono ($\underline{C}H_2$)-tres enlaces (el doble enlace cuenta como un enlace), sin pares solitarios; trigonal plana
- oxígeno ($\underline{O}H$)-dos enlaces, dos pares solitarios; doblada (109°)

Compruebe lo aprendido

Otro aminoácido es la alanina, que tiene la estructura de Lewis que se muestra aquí. Prediga la geometría de pares de electrones y la estructura local del átomo de nitrógeno, los tres átomos de carbono y el átomo de oxígeno con el hidrógeno unido:



Respuesta:

geometrías de pares de electrones: nitrógeno-tetraédrica; carbono ($\underline{C}H$)-tetraédrica; carbono($\underline{C}H_3$)-tetraédrica; carbono ($\underline{C}O_2$)-trigonal plana; oxígeno($\underline{O}H$)-tetraédrica; estructuras locales: nitrógeno-piramidal trigonal; carbono($\underline{C}H$)-tetraédrica; carbono($\underline{C}H_3$)-tetraédrica; carbono($\underline{C}O_2$)-trigonal plana; oxígeno($\underline{O}H$)-doblada (109°)

ENLACE AL APRENDIZAJE

El simulador de formas moleculares (http://openstax.org/l/16MolecShape) le permite construir varias moléculas y practicar el nombre de sus geometrías de pares de electrones y estructuras moleculares.

EJEMPLO 7.17

Simulación molecular

El simulador de formas moleculares (http://openstax.org/l/16MolecShape) nos permite controlar si se muestran los ángulos de enlace o los pares solitarios al marcar o desmarcar las casillas de "Options" (opciones) a la derecha. También podemos utilizar las casillas "Name" (nombre) de la parte inferior izquierda para mostrar u ocultar la geometría de pares de electrones (llamada "electron geometry" (geometría de electrones) en el simulador) o la estructura molecular (llamada "molecular shape" (forma molecular) en el simulador).

Construya la molécula HCN en el simulador con base en la siguiente estructura de Lewis:

$$\text{H-C} \equiv \text{N}$$

Haga clic en cada tipo de enlace o par solitario de la derecha para añadir ese grupo al átomo central. Una vez que complete la molécula, gírela para examinar la estructura molecular predicha. ¿De qué estructura molecular se trata?

Solución

La estructura molecular es lineal.

Compruebe lo aprendido

Construya una molécula más compleja en el simulador. Identifique la geometría del grupo de electrones, la estructura molecular y los ángulos de enlace. A continuación, intente encontrar una fórmula química que se ajuste a la estructura que ha dibujado.

Respuesta:
Las respuestas variarán. Por ejemplo, un átomo con cuatro enlaces simples, un doble enlace y un par solitario tiene una geometría octaédrica del grupo de electrones y una estructura molecular piramidal cuadrada. El $XeOF_4$ es una molécula que adopta esta estructura.

Polaridad molecular y momento dipolar

Como se comentó anteriormente, los enlaces covalentes polares conectan dos átomos con diferentes electronegatividades, dejando un átomo con una carga parcial positiva (δ+) y el otro átomo con una carga parcial negativa (δ-), ya que los electrones son atraídos hacia el átomo más electronegativo. Esta separación de cargas da lugar a un **momento dipolar de enlace**. La magnitud de un momento dipolar de enlace se representa con la letra griega mu (μ) y viene dada por la fórmula que se muestra aquí, donde Q es la magnitud de las cargas parciales (determinada por la diferencia de electronegatividad) y r es la distancia entre las cargas:

$$\mu = \mathrm{Qr}$$

Este momento de enlace puede representarse como un **vector**, una cantidad que tiene tanto dirección como magnitud (Figura 7.26). Los vectores dipolo se muestran como flechas que apuntan a lo largo del enlace desde el átomo menos electronegativo hacia el átomo más electronegativo. Se dibuja un pequeño signo más en el extremo menos electronegativo para indicar el extremo parcialmente positivo del enlace. La longitud de la flecha es proporcional a la magnitud de la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos.

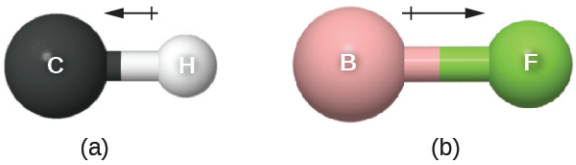


FIGURA 7.26 (a) Hay una pequeña diferencia de electronegatividad entre C y H, representada como un vector corto. (b) La diferencia de electronegatividad entre B y F es mucho mayor, por lo que el vector que representa el momento de enlace es mucho más largo.

Una molécula completa también puede tener una separación de carga, lo que depende de su estructura molecular y de la polaridad de cada uno de sus enlaces. Si existe tal separación de cargas, se dice que la molécula es una **molécula polar** (o dipolar); en caso contrario, se dice que la molécula es no polar. El **momento dipolar** mide el grado de separación de cargas netas en la molécula en su conjunto. Determinamos el momento dipolar sumando los momentos de enlace en el espacio tridimensional, teniendo en cuenta la estructura molecular.

En las moléculas diatómicas solo hay un enlace, por lo que su momento dipolar de enlace determina la polaridad molecular. Las moléculas diatómicas homonucleares como el Br_2 y el N_2 no tienen diferencia de electronegatividad, por lo que su momento dipolar es nulo. En las moléculas heteronucleares, como el CO, existe un pequeño momento dipolar. En el caso del HF, hay un momento dipolar mayor porque hay una mayor diferencia de electronegatividad.

Cuando una molécula contiene más de un enlace, hay que tener en cuenta la geometría. Si los enlaces de una molécula están dispuestos de tal manera que sus momentos de enlace se cancelan (la suma de vectores es igual a cero), entonces la molécula es no polar. Esta es la situación del CO_2 (Figura 7.27). Cada uno de los enlaces es polar, pero la molécula en su conjunto es no polar. A partir de la estructura de Lewis, y utilizando la teoría VSEPR, determinamos que la molécula de CO_2 es lineal con enlaces polares C=O en lados opuestos del átomo de carbono. Los momentos de enlace se cancelan porque apuntan en direcciones opuestas. En el caso de la molécula de agua (Figura 7.27), la estructura de Lewis muestra otra vez que hay dos enlaces a un átomo central, y la diferencia de electronegatividad muestra de nuevo que cada uno de estos enlaces tiene un momento de enlace distinto de cero. En este caso, no obstante, la estructura molecular está doblada debido a los pares solitarios del O, y los dos momentos de enlace no se cancelan. Por lo tanto, el agua sí tiene un momento dipolar neto y es una molécula polar (dipolo).

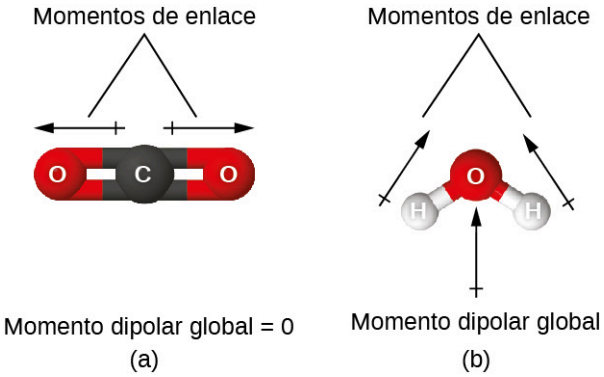
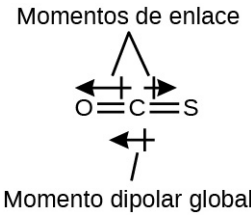


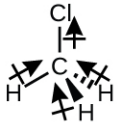
FIGURA 7.27 El momento dipolar global de una molécula depende de los momentos dipolares de los enlaces individuales y de su disposición. (a) Cada enlace de CO tiene un momento dipolar de enlace, pero apuntan en direcciones opuestas, de modo que la molécula neta de CO_2 es no polar. (b) Por el contrario, el agua es polar porque los momentos de enlace del OH no se cancelan.

La molécula de OCS tiene una estructura similar a la del CO_2, pero un átomo de azufre sustituyó uno de los átomos de oxígeno. Para determinar si esta molécula es polar, dibujamos la estructura molecular. La teoría VSEPR predice una molécula lineal:

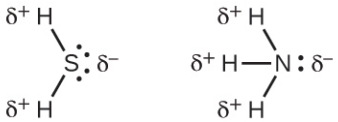


El enlace C-O es considerablemente polar. Aunque el C y el S tienen valores de electronegatividad muy similares, el S es ligeramente más electronegativo que el C, por lo que el enlace C-S es ligeramente polar. Como el oxígeno es más electronegativo que el azufre, el extremo de oxígeno de la molécula es el extremo negativo.

El clorometano, CH_3Cl, es una molécula tetraédrica con tres enlaces C-H ligeramente polares y un enlace C-Cl más polar. Las electronegatividades relativas de los átomos enlazados son H < C < Cl, por lo que todos los momentos de enlace apuntan hacia el extremo Cl de la molécula y se suman para producir un momento dipolar considerable (las moléculas son relativamente polares).



Para las moléculas de alta simetría como el BF_3 (trigonal plana), el CH_4 (tetraédrica), el PF_5 (bipiramidal trigonal) y el SF_6 (octaédrica), todos los enlaces tienen la misma polaridad (mismo momento de enlace) y se orientan en geometrías que dan lugar a moléculas no polares (el momento dipolar es cero). Sin embargo, las moléculas de menor simetría geométrica pueden ser polares incluso cuando todos los momentos de enlace son idénticos. En estas moléculas, las direcciones de los momentos de enlace iguales son tales que se suman para dar un momento dipolar no nulo y una molécula polar. Algunos ejemplos de estas moléculas son el sulfuro de hidrógeno, H_2S (no lineal), y el amoníaco, NH_3 (piramidal trigonal).



En resumen, para ser polar, una molécula debe:

1. Tener al menos un enlace covalente polar.
2. Tener una estructura molecular tal que la suma de los vectores de cada momento dipolar de enlace no se cancele.

Propiedades de las moléculas polares

Las moléculas polares tienden a alinearse cuando se colocan en un campo eléctrico con el extremo positivo de la molécula orientado hacia la placa negativa y el extremo negativo hacia la placa positiva (Figura 7.28). Podemos utilizar un objeto cargado eléctricamente para atraer moléculas polares, pero las moléculas no polares no son atraídas. Además, los solventes polares son mejores para disolver sustancias polares, y los disolventes no polares son mejores para disolver sustancias no polares.

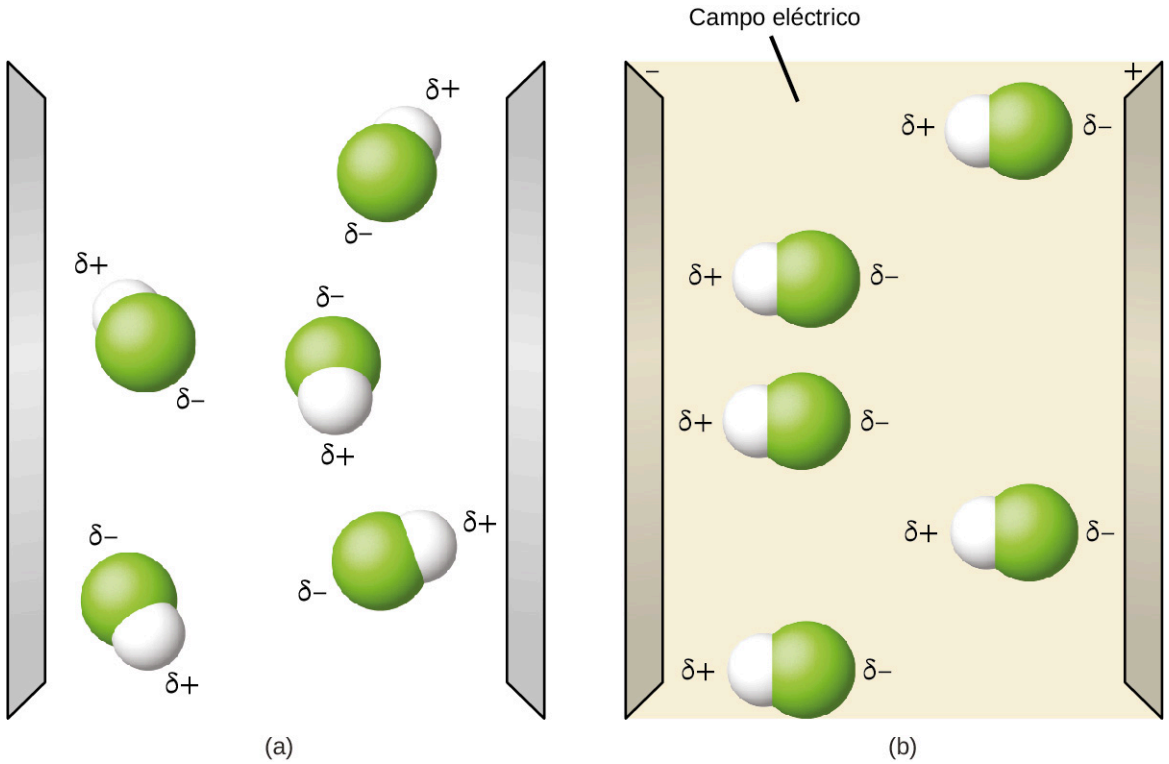


FIGURA 7.28 (a) Las moléculas siempre se distribuyen aleatoriamente en el estado líquido en ausencia de un campo eléctrico. (b) Cuando se aplica un campo eléctrico, las moléculas polares como el HF se alinearán a los dipolos con la dirección del campo.

ENLACE AL APRENDIZAJE

La simulación de la polaridad de la molécula (http://openstax.org/l/16MolecPolarity) ofrece muchas formas de explorar los momentos dipolares de los enlaces y las moléculas.

EJEMPLO 7.18

Simulaciones de polaridad

Abra la simulación de la polaridad de la molécula (http://openstax.org/l/16MolecPolarity) y seleccione la pestaña "Three Atoms" (Tres átomos) en la parte superior. Esto debería mostrar una molécula ABC con tres ajustadores de electronegatividad. Puede mostrar u ocultar los momentos de enlace, los dipolos moleculares y las cargas parciales a la derecha. Si se activa el campo eléctrico se verá si la molécula se mueve cuando se expone a un campo, de forma similar a la Figura 7.28.

Utilice los controles de electronegatividad para determinar cómo será el dipolo molecular para la molécula doblada inicial si:

(a) A y C son muy electronegativos y B está en el medio del rango.

(b) A es muy electronegativo, y B y C no lo son.

Solución

(a) Momento dipolar molecular que apunta inmediatamente entre A y C.

(b) Momento dipolar molecular que apunta a lo largo del enlace A-B, hacia A.

Compruebe lo aprendido

Determine las cargas parciales que darán los mayores dipolos de enlace posibles.

Respuesta:

Los mayores momentos de enlace se producirán con las mayores cargas parciales. Las dos soluciones anteriores representan el reparto desigual de los electrones en el enlace. Los momentos de enlace se maximizan cuando la diferencia de electronegatividad es mayor. Los controles de A y C deben estar en un extremo, y B en el extremo opuesto. Aunque la magnitud del momento de enlace no cambiará en función de si B es el más electronegativo o el menos, la dirección del momento de enlace sí lo hará.

Términos clave

ángulo de enlace ángulo entre dos enlaces covalentes cualesquiera que comparten un átomo común.

bipiramidal trigonal forma en la que cinco grupos exteriores se colocan alrededor de un átomo central de manera que tres forman un triángulo plano con ángulos de 120° entre cada par y el átomo central, y los otros dos forman el vértice de dos pirámides, una por encima y otra por debajo del plano triangular.

carga formal carga que resultaría en un átomo al tomar el número de electrones de valencia en el átomo neutro y restando los electrones no enlazantes y el número de enlaces (la mitad de los electrones enlazantes).

Ciclo de Born-Haber ciclo termoquímico que relaciona las diferentes etapas energéticas que intervienen en la formación de un sólido iónico a partir de los elementos correspondientes.

doble enlace enlace covalente en el que se comparten dos pares de electrones entre dos átomos.

efecto de par inerte tendencia de los átomos pesados a formar iones en los que no se pierden sus electrones de valencia *s*.

electronegatividad tendencia de un átomo a atraer electrones en un enlace hacia sí mismo

energía de enlace (también, energía de disociación del enlace) energía necesaria para romper un enlace covalente en una sustancia gaseosa.

energía de red (ΔH_{red}) energía necesaria para separar un mol de un sólido iónico en los iones gaseosos que lo componen.

enlace covalente enlace que se forma cuando se comparten electrones entre átomos

enlace covalente polar enlace covalente entre átomos de diferente electronegatividad; un enlace covalente con un extremo positivo y otro negativo

enlace covalente puro (también, enlace covalente no polar) enlace covalente entre átomos de idéntica electronegatividad

enlace iónico fuerza electrostática fuerte de atracción entre cationes y aniones en un compuesto iónico.

enlace simple enlace en el que un solo par de electrones se comparte entre dos átomos.

Estructura de Lewis diagrama que muestra los pares solitarios y los pares de enlace de los electrones en una molécula o un ion.

estructura molecular disposición de los átomos en una molécula o ion.

estructura molecular estructura que incluye solo la colocación de los átomos en la molécula.

formas de resonancia dos o más estructuras de Lewis que tienen la misma disposición de los átomos pero diferentes disposiciones de los electrones.

geometría de pares de electrones disposición alrededor de un átomo central de todas las regiones de densidad electrónica (enlaces, pares solitarios o electrones no apareados).

híbrido de resonancia media de las formas de resonancia mostradas por las estructuras individuales de Lewis.

lineal forma en la que dos grupos exteriores se colocan en lados opuestos de un átomo central.

longitud de enlace (también, distancia de enlace) distancia entre los núcleos de dos átomos enlazados.

longitud de enlace distancia entre los núcleos de dos átomos enlazados a la que se alcanza la menor energía potencial

molécula hipervalente molécula que contiene al menos un elemento del grupo principal que tiene más de ocho electrones en su capa de valencia.

molécula polar (también, dipolo) molécula con un momento dipolar global.

momento dipolar propiedad de una molécula que describe la separación de la carga determinada por la suma de los momentos de enlace individuales con base en la estructura molecular.

momento dipolar de enlace separación de carga en un enlace que depende de la diferencia de electronegatividad y de la longitud de enlace representada por cargas parciales o por un vector.

octaédrica forma en la que seis grupos exteriores se colocan alrededor de un átomo central de manera que se genera una forma tridimensional con cuatro grupos formando un cuadrado y los otros dos formando el vértice de dos pirámides, una por encima y otra por debajo del plano cuadrado.

par solitario dos (un par de) electrones de valencia que no se utilizan para formar un enlace covalente.

posición axial lugar en una geometría bipiramidal trigonal en la que hay otro átomo en un ángulo de 180° y las posiciones ecuatoriales están en un ángulo de 90°.

posición ecuatorial una de las tres posiciones de una geometría bipiramidal trigonal con ángulos de 120° entre ellas; las posiciones axiales están situadas en un ángulo de 90°.

radical libre molécula que contiene un número impar de electrones.

regla del octeto directriz que establece que los

átomos del grupo principal formarán estructuras en las que ocho electrones de valencia interactúan con cada núcleo, contando los electrones de enlace como en interacción con ambos átomos conectados por el enlace

resonancia situación en la que una estructura de Lewis es insuficiente para describir el enlace en una molécula y se observa la media de múltiples estructuras.

Símbolo de Lewis símbolo de un elemento o ion monoatómico que utiliza un punto para representar cada electrón de valencia en el elemento o ion.

teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (VSEPR) teoría utilizada para predecir los ángulos de enlace en una molécula con base en el posicionamiento de las regiones de alta densidad de electrones lo más separadas posible para minimizar la repulsión electrostática.

tetraédrica forma en la que cuatro grupos exteriores se colocan alrededor de un átomo central de manera que se genera una forma tridimensional con cuatro esquinas y ángulos de 109,5° entre cada par y el átomo central.

trigonal plana forma en la que tres grupos exteriores se colocan en un triángulo plano alrededor de un átomo central con ángulos de 120° entre cada par y el átomo central.

triple enlace enlace en el que se comparten tres pares de electrones entre dos átomos.

vector cantidad que tiene magnitud y dirección.

Ecuaciones clave

$$\text{carga formal} = \#\text{ electrones de la capa de valencia (átomo libre)} - \#\text{ electrones de par solitario} - \frac{1}{2}\,\text{número de electrones de enlace}$$

Energía de enlace en una molécula diatómica: $\mathrm{XY}\,(g) \longrightarrow \mathrm{X}\,(g) + \mathrm{Y}\,(g) \qquad \mathrm{D_{X\text{-}Y}} = \Delta H^{\circ}$

Cambio de entalpía: $\Delta H = \Sigma \mathrm{D}_{\text{enlaces rotos}} - \Sigma \mathrm{D}_{\text{enlaces formados}}$

Energía de red para un sólido MX: $\mathrm{MX}\,(s) \longrightarrow \mathrm{M}^{n+}(g) + \mathrm{X}^{n-}(g) \qquad \Delta H_{\text{red}}$

Energía de red en un cristal iónico: $\Delta H_{\text{red}} = \dfrac{\mathrm{C}(\mathrm{Z}^{+})(\mathrm{Z}^{-})}{\mathrm{R_o}}$

Resumen

7.1 Enlace iónico

Los átomos ganan o pierden electrones para formar iones con configuraciones de electrones especialmente estables. Las cargas de los cationes formados por los metales representativos pueden determinarse fácilmente porque, con pocas excepciones, las estructuras de electrones de estos iones tienen una configuración de gas noble o una capa de electrones completamente llena. Las cargas de los aniones formados por los no metales también pueden determinarse fácilmente porque estos iones se forman cuando los átomos no metálicos ganan suficientes electrones para llenar sus capas de valencia.

7.2 Enlace covalente

Los enlaces covalentes se forman cuando los electrones se comparten entre átomos y son atraídos por los núcleos de ambos átomos. En los enlaces covalentes puros, los electrones se reparten por igual. En los enlaces covalentes polares, los electrones se reparten de forma desigual, ya que un átomo ejerce una fuerza de atracción sobre los electrones más fuerte que el otro. La capacidad de un átomo para atraer un par de electrones en un enlace químico se denomina electronegatividad. La diferencia de electronegatividad entre dos átomos determina lo polar que será un enlace. En una molécula diatómica con dos átomos idénticos, no hay diferencia de electronegatividad, por lo que el enlace es no polar o covalente puro. Cuando la diferencia de electronegatividad es muy grande, como ocurre entre metales y no metales, el enlace se caracteriza como iónico.

7.3 Símbolos y estructuras de Lewis

Las estructuras electrónicas de valencia pueden visualizarse dibujando símbolos de Lewis (para átomos e iones monoatómicos) y estructuras de Lewis (para moléculas e iones poliatómicos). Los pares solitarios, los electrones no apareados y los enlaces simples, dobles o triples se utilizan para indicar dónde se encuentran los electrones de valencia alrededor de cada átomo en una estructura de Lewis. La mayoría de las estructuras -especialmente las que contienen elementos de segunda fila- obedecen a la regla del octeto, en la que cada átomo (excepto el H) está rodeado por ocho electrones. Las excepciones a la regla del octeto se presentan en las moléculas de electrones impares (radicales libres), en las moléculas deficientes en electrones y en las moléculas hipervalentes.

7.4 Cargas formales y resonancia

En una estructura de Lewis, se pueden asignar cargas formales a cada átomo tratando cada enlace como si la mitad de los electrones estuvieran asignados a cada átomo. Estas cargas formales hipotéticas son una guía para determinar la estructura Lewis más adecuada. Es preferible una estructura en la que las cargas formales sean lo más cercanas a cero posible. La resonancia se produce en los casos en los que se pueden escribir dos o más estructuras de Lewis con idéntica disposición de los átomos pero diferente distribución de los electrones. La distribución real de electrones (el híbrido de resonancia) es la media de la distribución indicada por las estructuras individuales de Lewis (las formas de resonancia).

7.5 Fuerza de los enlaces iónicos y covalentes

La fuerza de un enlace covalente se mide por su energía de disociación del enlace, es decir, la cantidad de energía necesaria para romper ese enlace concreto en un mol de moléculas. Los enlaces múltiples son más fuertes que los enlaces simples entre los mismos átomos. La entalpía de una reacción puede estimarse a partir del aporte de energía necesario para romper los enlaces y la energía liberada cuando se forman nuevos enlaces. En los enlaces iónicos, la energía de red es la energía necesaria para separar un mol de un compuesto en sus iones en fase gaseosa. La energía de la red aumenta en los iones con cargas más altas y distancias más cortas entre los iones. Las energías de red se calculan a menudo utilizando el ciclo de Born-Haber, un ciclo termoquímico que incluye todos los pasos energéticos implicados en la conversión de elementos en un compuesto iónico.

7.6 Estructura molecular y polaridad

La teoría VSEPR predice la disposición tridimensional de los átomos en una molécula. Establece que los electrones de valencia asumirán una geometría de pares de electrones que minimiza las repulsiones entre las áreas de alta densidad de electrones (enlaces o pares solitarios). La estructura molecular, que se refiere solo a la colocación de los átomos en una molécula y no a los electrones, es equivalente a la geometría de pares de electrones solo cuando no hay pares solitarios de electrones alrededor del átomo central. Un momento dipolar mide una separación de carga. Para un enlace, el momento dipolar de enlace está determinado por la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos. En una molécula, el momento dipolar global viene determinado tanto por los momentos de enlace individuales como por la disposición de estos dipolos en la estructura molecular. Las moléculas polares (las que tienen un momento dipolar apreciable) interactúan con los campos eléctricos, mientras que las moléculas no polares no lo hacen.

Ejercicios

7.1 Enlace iónico

1. ¿Un catión gana protones para formar una carga positiva o pierde electrones?

2. El sulfato de hierro(III) [$Fe_2(SO_4)_3$] se compone de iones de Fe^{3+} + e iones $SO_4{}^{2-}$. Explique por qué una muestra de sulfato de hierro(III) no está cargada.

3. ¿Cuáles de los siguientes átomos se espera que formen iones negativos en los compuestos iónicos binarios y cuáles se espera que formen iones positivos: P, I, Mg, Cl, In, Cs, O, Pb, Co?

4. ¿Cuáles de los siguientes átomos se espera que formen iones negativos en los compuestos iónicos binarios y cuáles se espera que formen iones positivos: Br, Ca, Na, N, F, Al, Sn, S, Cd?

5. Prediga la carga de los iones monatómicos que se forman a partir de los siguientes átomos en compuestos iónicos binarios:
(a) P
(b) Mg
(c) Al
(d) O
(e) Cl
(f) Cs

6. Prediga la carga de los iones monatómicos que se forman a partir de los siguientes átomos en compuestos iónicos binarios:
(a) I
(b) Sr
(c) K
(d) N
(e) S
(f) In

7. Escriba la configuración electrónica de cada uno de los siguientes iones:
(a) As^{3-}
(b) I^{-}
(c) Be^{2+}
(d) Cd^{2+}
(e) O^{2-}
(f) Ga^{3+}
(g) Li^{+}
(h) N^{3-}
(i) Sn^{2+}
(j) Co^{2+}
(k) Fe^{2+}
(l) As^{3+}

8. Escriba la configuración de electrones para los iones monatómicos formados a partir de los siguientes elementos (que forman la mayor concentración de iones monatómicos en el agua de mar):
(a) Cl
(b) Na
(c) Mg
(d) Ca
(e) K
(f) Br
(g) Sr
(h) F

9. Escriba la configuración de electrones completa para cada uno de los siguientes átomos y para el ion monatómico que se encuentra en los compuestos iónicos binarios que contienen el elemento:
(a) Al
(b) Br
(c) Sr
(d) Li
(e) As
(f) S

10. Utilizando las etiquetas de varios productos comerciales, prepare una lista de seis compuestos iónicos en los productos. Escriba la fórmula de cada compuesto. (Es posible que tenga que buscar algunas fórmulas en una referencia adecuada).

7.2 Enlace covalente

11. ¿Por qué es incorrecto hablar de una molécula sólida de NaCl?

12. ¿Qué información puede utilizar para predecir si un enlace entre dos átomos es covalente o iónico?

13. Prediga cuáles de los siguientes compuestos son iónicos y cuáles son covalentes basándose en la ubicación de sus átomos constituyentes en la tabla periódica:
(a) Cl_2CO
(b) MnO
(c) NCl_3
(d) $CoBr_2$
(e) K_2S
(f) CO
(g) CaF_2
(h) HI
(i) CaO
(j) IBr
(k) CO_2

14. Explique la diferencia entre un enlace covalente no polar, un enlace covalente polar y un enlace iónico.

15. A partir de su posición en la tabla periódica, determine qué átomo de cada par es más electronegativo:
(a) Br o Cl
(b) N u O
(c) S u O
(d) P o S
(e) Si o N
(f) Ba o P
(g) N o K

16. A partir de su posición en la tabla periódica, determine qué átomo de cada par es más electronegativo:
(a) N o P
(b) N o Ge
(c) S o F
(d) Cl o S
(e) H o C
(f) Se o P
(g) C o Si

17. A partir de sus posiciones en la tabla periódica, ordene los átomos de cada una de las siguientes series en orden de electronegatividad creciente:
(a) C, F, H, N, O
(b) Br, Cl, F, H, I
(c) F, H, O, P, S
(d) Al, H, Na, O, P
(e) Ba, H, N, O, As

18. A partir de sus posiciones en la tabla periódica, ordene los átomos de cada una de las siguientes series en orden de electronegatividad creciente:
(a) As, H, N, P, Sb
(b) Cl, H, P, S, Si
(c) Br, Cl, Ge, H, Sr
(d) Ca, H, K, N, Si
(e) Cl, Cs, Ge, H, Sr

19. ¿Qué átomos pueden unirse al azufre para producir una carga parcial positiva en el átomo de azufre?

20. ¿Cuál es el enlace más polar?
(a) C–C
(b) C–H
(c) N–H
(d) O–H
(e) Se–H

21. Identifique el enlace más polar en cada uno de los siguientes pares de enlaces:
(a) HF o HCl
(b) NO o CO
(c) SH u OH
(d) PCl o SCl
(e) CH o NH
(f) SO o PO
(g) CN o NN

22. ¿Cuáles de las siguientes moléculas o iones contienen enlaces polares?
(a) O_3
(b) S_8
(c) O_2^{2-}
(d) NO_3^-
(e) CO_2
(f) H_2S
(g) BH_4^-

7.3 Símbolos y estructuras de Lewis

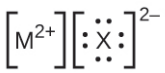
23. Escriba los símbolos de Lewis para cada uno de los siguientes iones:
(a) As^{3-}
(b) I^-
(c) Be^{2+}
(d) O^{2-}
(e) Ga^{3+}
(f) Li^+
(g) N^{3-}

24. En el agua de mar se encuentran muchos iones monoatómicos, entre ellos los que se forman a partir de la siguiente lista de elementos. Escriba los símbolos de Lewis para los iones monoatómicos formados a partir de los siguientes elementos:
(a) Cl
(b) Na
(c) Mg
(d) Ca
(e) K
(f) Br
(g) Sr
(h) F

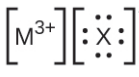
25. Escriba los símbolos de Lewis de los iones de cada uno de los siguientes compuestos iónicos y los símbolos de Lewis del átomo del que están formados:
(a) MgS
(b) Al_2O_3
(c) $GaCl_3$
(d) K_2O
(e) Li_3N
(f) KF

26. En las estructuras de Lewis enumeradas aquí, M y X representan varios elementos del tercer periodo de la tabla periódica. Escriba la fórmula de cada compuesto utilizando los símbolos químicos de cada elemento:

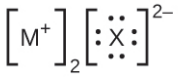
(a)



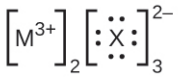
(b)



(c)



(d)



27. Escriba la estructura de Lewis para la molécula diatómica P_2, una forma inestable de fósforo que se encuentra en el vapor de fósforo a alta temperatura.

28. Escriba las estructuras de Lewis de lo siguiente:

(a) H_2
(b) HBr
(c) PCl_3
(d) SF_2
(e) H_2CCH_2
(f) HNNH
(g) H_2CNH
(h) NO^-
(i) N_2
(j) CO
(k) CN^-

29. Escriba las estructuras de Lewis de lo siguiente:

(a) O_2
(b) H_2CO
(c) AsF_3
(d) ClNO
(e) $SiCl_4$
(f) H_3O^+
(g) NH_4^+
(h) BF_4^-
(i) HCCH
(j) ClCN
(k) C_2^{2+}

30. Escriba las estructuras de Lewis de lo siguiente:

(a) ClF_3
(b) PCl_5
(c) BF_3
(d) PF_6^-

31. Escriba las estructuras de Lewis de lo siguiente:

(a) SeF_6
(b) XeF_4
(c) $SeCl_3^+$
(d) Cl_2BBCl_2 (contiene un enlace B-B)

32. Escriba las estructuras de Lewis para:
(a) PO_4^{3-}
(b) ICl_4^-
(c) SO_3^{2-}
(d) HONO

33. Corrija la siguiente afirmación: "Los enlaces en el $PbCl_2$ sólido son iónicos; el enlace en una molécula de HCl es covalente. Así, todos los electrones de valencia del $PbCl_2$ se encuentran en los iones Cl^-, y todos los electrones de valencia de una molécula de HCl se comparten entre los átomos de H y Cl".

34. Escriba las estructuras de Lewis para las siguientes moléculas o iones:
(a) SbH_3
(b) XeF_2
(c) Se_8 (molécula cíclica con un anillo de ocho átomos de Se)

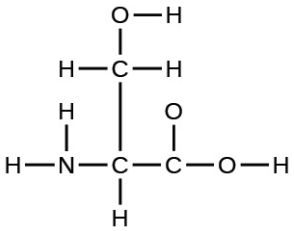
35. El metanol, H_3COH, se utiliza como combustible en algunos autos de carreras. El etanol, C_2H_5OH, se utiliza mucho como combustible en Brasil. Tanto el metanol como el etanol producen CO_2 y H_2O cuando se queman. Escriba las ecuaciones químicas de estas reacciones de combustión utilizando estructuras de Lewis en lugar de fórmulas químicas.

36. Muchos planetas de nuestro sistema solar contienen sustancias químicas orgánicas como el metano (CH_4) y trazas de etileno (C_2H_4), etano (C_2H_6), propina (H_3CCCH) y diacetileno (HCCCCH). Escriba las estructuras de Lewis de cada una de estas moléculas.

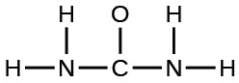
37. El tetracloruro de carbono se utilizaba antiguamente en los extintores de incendios eléctricos. Ya no se utiliza para este fin debido a la formación del gas tóxico fosgeno, Cl_2CO. Escriba las estructuras de Lewis para el tetracloruro de carbono y el fosgeno.

38. Identifique los átomos que corresponden a cada una de las siguientes configuraciones electrónicas. A continuación, escriba el símbolo de Lewis para el ion común formado a partir de cada átomo:
(a) $1s^2 2s^2 2p^5$
(b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
(c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$
(d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$
(e) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$

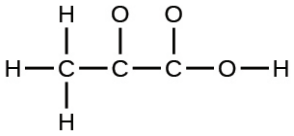
39. Aquí se presenta la disposición de los átomos en varias moléculas de importancia biológica. Complete las estructuras de Lewis de estas moléculas añadiendo enlaces múltiples y pares solitarios. No añada más átomos.
(a) el aminoácido serina:



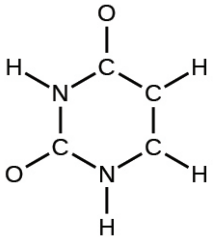
b) urea:



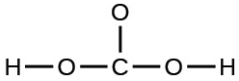
(c) ácido pirúvico:



(d) uracilo:



(e) ácido carbónico:



40. Un compuesto con una masa molar de unos 28 g/mol contiene un 85,7 % de carbono y un 14,3 % de hidrógeno en masa. Escriba la estructura de Lewis para una molécula del compuesto.

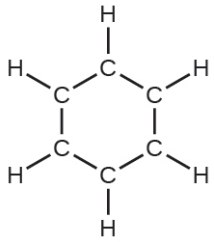
41. Un compuesto con una masa molar de unos 42 g/mol contiene un 85,7 % de carbono y un 14,3 % de hidrógeno en masa. Escriba la estructura de Lewis para una molécula del compuesto.

42. Dos disposiciones de átomos son posibles para un compuesto con una masa molar de aproximadamente 45 g/mol que contiene 52,2 % de C, 13,1 % de H y 34,7 % de O en masa. Escriba las estructuras de Lewis para las dos moléculas.

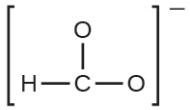
43. ¿En qué se parecen los enlaces simples, dobles y triples? ¿En qué se diferencian?

7.4 Cargas formales y resonancia

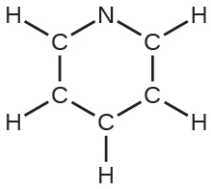
44. Escriba formas de resonancia que describan la distribución de electrones en cada una de estas moléculas o iones.
(a) dióxido de selenio, OSeO
(b) ion nitrato, NO_3^-
(c) ácido nítrico, HNO_3 (el N está unido a un grupo OH y a dos átomos de O)
(d) benceno, C_6H_6:



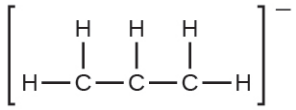
(e) el ion formiato:



45. Escriba formas de resonancia que describan la distribución de electrones en cada una de estas moléculas o iones.
(a) dióxido de azufre, SO_2
(b) ion carbonato, CO_3^{2-}
(c) ion hidrogenocarbonato, HCO_3^- (el C está unido a un grupo OH y a dos átomos de O)
(d) piridina:



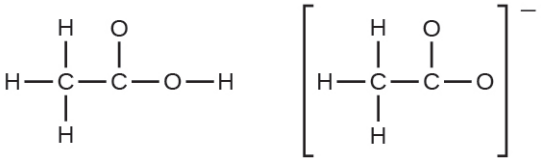
(e) ion alilo:



46. Escriba las formas de resonancia del ozono, O_3, el componente de la atmósfera superior que protege a la Tierra de la radiación ultravioleta.

47. El nitrito de sodio, que se ha utilizado para conservar el tocino y otras carnes, es un compuesto iónico. Escriba las formas de resonancia del ion nitrito, NO_2^-.

48. En cuanto a los enlaces presentes, explique por qué el ácido acético, CH_3CO_2H, contiene dos tipos distintos de enlaces carbono-oxígeno, mientras que el ion acetato, formado por la pérdida de un ion hidrógeno del ácido acético, solo contiene un tipo de enlace carbono-oxígeno. Se muestran las estructuras del esqueleto de estas especies:



49. Escriba las estructuras de Lewis de lo siguiente, e incluya las estructuras de resonancia si corresponde. Indique cuál tiene el enlace carbono-oxígeno más fuerte.
(a) CO_2
(b) CO

50. Los dentífricos que contienen carbonato ácido de sodio (bicarbonato de sodio) y peróxido de hidrógeno son muy utilizados. Escriba las estructuras de Lewis para el ion carbonato de hidrógeno y la molécula de peróxido de hidrógeno, con las formas de resonancia si corresponde.

51. Determine la carga formal de cada elemento en lo siguiente:
(a) HCl
(b) CF_4
(c) PCl_3
(d) PF_5

52. Determine la carga formal de cada elemento en lo siguiente:
(a) H_3O^+
(b) $SO_4{}^{2-}$
(c) NH_3
(d) $O_2{}^{2-}$
(e) H_2O_2

53. Calcule la carga formal del cloro en las moléculas Cl_2, $BeCl_2$, y ClF_5.

54. Calcule la carga formal de cada elemento en los siguientes compuestos e iones:
(a) F_2CO
(b) NO^-
(c) $BF_4{}^-$
(d) $SnCl_3{}^-$
(e) H_2CCH_2
(f) ClF_3
(g) SeF_6
(h) $PO_4{}^{3-}$

55. Dibuje todas las estructuras de resonancia posibles para cada uno de estos compuestos. Determine la carga formal de cada átomo en cada una de las estructuras de resonancia:
(a) O_3
(b) SO_2
(c) $NO_2{}^-$
(d) $NO_3{}^-$

56. Con base en las consideraciones de carga formal, cuál de las siguientes sería probablemente la disposición correcta de los átomos en el cloruro de nitrosilo: ¿ClNO o ClON?

57. Con base en las consideraciones de carga formal, cuál de las siguientes sería probablemente la disposición correcta de los átomos en el ácido hipocloroso: ¿HOCl o OClH?

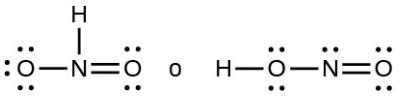
58. Con base en las consideraciones de carga formal, cuál de las siguientes sería probablemente la disposición correcta de los átomos en el dióxido de azufre: ¿OSO o SOO?

59. Dibuje la estructura de la hidroxilamina, H_3NO, y asigne las cargas formales; busque la estructura. ¿La estructura real coherente es coherente con los cargas formales?

60. El yodo forma una serie de fluoruros (enumerados aquí). Escriba las estructuras de Lewis en cada uno de los cuatro compuestos y determine la carga formal del átomo de yodo en cada molécula:
(a) SI
(b) IF_3
(c) IF_5
(d) IF_7

61. Escriba la estructura de Lewis y la fórmula química del compuesto con una masa molar de unos 70 g/mol que contiene un 19,7 % de nitrógeno y un 80,3 % de flúor en masa, y determina la carga formal de los átomos de este compuesto.

62. ¿Cuál de las siguientes estructuras esperaríamos para el ácido nitroso? Determine los cargas formales:



63. El ácido sulfúrico es el producto químico industrial que se produce en mayor cantidad en todo el mundo. Tan solo en los Estados Unidos se producen unos 90.000 millones de libras al año. Escriba la estructura de Lewis del ácido sulfúrico, H_2SO_4, que tiene dos átomos de oxígeno y dos grupos OH unidos al azufre.

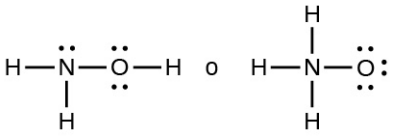
7.5 Fuerza de los enlaces iónicos y covalentes

64. ¿Qué enlace de cada uno de los siguientes pares de enlaces es el más fuerte?
(a) C–C o $C=C$
(b) C–N o $C\equiv N$
(c)$C\equiv O$ o $C=O$
(d) H–F o H–Cl
(e) C–H o O–H
(f) C–N o C–O

65. Utilizando las energías de enlace en la Tabla 7.2, determine el cambio de entalpía aproximado en cada una de las siguientes reacciones:
(a) $H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2HBr(g)$
(b) $CH_4(g) + I_2(g) \longrightarrow CH_3I(g) + HI(g)$
(c) $C_2H_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(g)$

66. Utilizando las energías de enlace en la Tabla 7.2, determine el cambio de entalpía aproximado en cada una de las siguientes reacciones:
(a) $Cl_2(g) + 3F_2(g) \longrightarrow 2ClF_3(g)$
(b) $H_2C=CH_2(g) + H_2(g) \longrightarrow H_3CCH_3(g)$
(c) $2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(g)$

67. Cuando una molécula puede formar dos estructuras diferentes, la estructura con los enlaces más fuertes suele ser la forma más estable. Utilice las energías de enlace para predecir la estructura correcta de la molécula de hidroxilamina:



68. ¿En qué se diferencia la energía de enlace del HCl(*g*) de la entalpía estándar de formación del HCl(*g*)?

69. Utilizando los datos de entalpía estándar de formación del Apéndice G, muestre cómo puede utilizarse la entalpía estándar de formación del HCl(*g*) para determinar la energía de enlace.

70. Utilizando los datos de entalpía estándar de formación del Apéndice G, calcule la energía de enlace del doble enlace carbono-azufre en el CS_2.

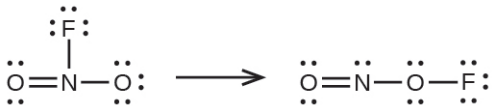
71. Utilizando los datos de entalpía estándar de formación del Apéndice G, determine qué enlace es más fuerte: ¿el enlace S-F en $SF_4(g)$ o en $SF_6(g)$?

72. Utilizando los datos de entalpía estándar de formación del Apéndice G, determine qué enlace es más fuerte: ¿el enlace P-Cl en $PCl_3(g)$ o en $PCl_5(g)$?

73. Complete la siguiente estructura de Lewis añadiendo enlaces (no átomos) e indique el enlace más largo:



74. Utilice la energía de enlace para calcular un valor aproximado de ΔH en la siguiente reacción. ¿Cuál es la forma más estable del FNO_2?



75. Utilice los principios de la estructura atómica para responder cada una de las siguientes preguntas:[1]
(a) El radio del átomo de Ca es de 197 pm; el radio del ion Ca^{2+} es de 99 pm. Tenga en cuenta la diferencia.
(b) La energía de red del CaO(*s*) es de -3460 kJ/mol; la energía de red del K_2O es de -2240 kJ/mol. Tenga en cuenta la diferencia.
(c) Dados estos valores de ionización, explique la diferencia entre el Ca y el K con respecto a sus energías de primera y segunda ionización.

Elemento	Primera energía de ionización (kJ/mol)	Segunda energía de ionización (kJ/mol)
K	419	3.050
Ca	590	1.140

(d) La primera energía de ionización del Mg es de 738 kJ/mol y la del Al es de 578 kJ/mol. Tenga en cuenta esta diferencia.

76. La energía de red del LiF es de 1023 kJ/mol, y la distancia Li-F es de 200,8 pm. El NaF cristaliza en la misma estructura que el LiF pero con una distancia Na-F de 231 pm. ¿Cuál de los siguientes valores se aproxima más a la energía de red del NaF? 510, 890, 1023, 1175 o 4090 kJ/mol? Explique su elección.

77. ¿En cuál de las siguientes sustancias se requiere menos energía para convertir un mol del sólido en iones separados?
(a) MgO
(b) SrO
(c) KF
(d) CsF
(e) MgF_2

78. La reacción de un metal, M, con un halógeno, X_2, procede por una reacción exotérmica como indica esta ecuación: $\mathrm{M}(s) + \mathrm{X}_2(g) \longrightarrow \mathrm{MX}_2(s)$. En cada uno de los siguientes casos, indique qué opción hará que la reacción sea más exotérmica. Explique sus respuestas.
(a) un radio grande frente a un radio pequeño para M^{+2}
(b) una energía de ionización alta frente a una energía de ionización baja para M
(c) una energía de enlace creciente para el halógeno
(d) una afinidad electrónica decreciente para el halógeno
e) un tamaño creciente del anión formado por el halógeno

79. La energía de red del LiF es de 1023 kJ/mol, y la distancia Li-F es de 201 pm. El MgO cristaliza en la misma estructura que el LiF pero con una distancia Mg-O de 205 pm. Cuál de los siguientes valores se aproxima más a la energía de red del MgO: ¿256 kJ/mol, 512 kJ/mol, 1023 kJ/mol, 2046 kJ/mol o 4008 kJ/mol? Explique su elección.

80. ¿Qué compuesto de cada uno de los siguientes pares tiene la mayor energía de red? Nota: El Mg^{2+} y el Li^+ tienen radios similares; el O^{2-} y el F^- tienen radios similares. Explique sus elecciones.
(a) MgO o MgSe
(b) LiF o MgO
(c) Li_2O o LiCl
(d) Li_2Se o MgO

1 Esta pregunta está tomada del examen de Química de nivel avanzado y se utiliza con el permiso del Educational Testing Service.

81. ¿Qué compuesto de cada uno de los siguientes pares tiene la mayor energía de red? Nota: Ba^{2+} y K^+ tienen radios similares; S^{2-} y Cl^- tienen radios similares. Explique sus elecciones.
(a) K_2O o Na_2O
(b) K_2S o BaS
(c) KCl o BaS
(d) BaS o $BaCl_2$

82. ¿Cuál de los siguientes compuestos requiere más energía para convertir un mol del sólido en iones separados?
(a) MgO
(b) SrO
(c) KF
(d) CsF
(e) MgF_2

83. ¿Cuál de los siguientes compuestos requiere más energía para convertir un mol del sólido en iones separados?
(a) K_2S
(b) K_2O
(c) CaS
(d) Cs_2S
(e) CaO

84. La energía de red del KF es de 794 kJ/mol, y la distancia interiónica es de 269 pm. La distancia en el Na–F en el NaF, que tiene la misma estructura que el KF, es de 231 pm. Cuál de los siguientes valores es la aproximación más cercana a la energía de red del NaF: ¿682 kJ/mol, 794 kJ/mol, 924 kJ/mol, 1588 kJ/mol o 3175 kJ/mol? Explique su respuesta.

7.6 Estructura molecular y polaridad

85. Explique por qué la molécula de HOH está doblada, mientras que la de HBeH es lineal.

86. ¿Qué característica de una estructura de Lewis puede utilizarse para saber si la geometría de pares de electrones de una molécula (o ion) y la estructura molecular serán idénticas?

87. Explique la diferencia entre la geometría de pares de electrones y la estructura molecular.

88. ¿Por qué el ángulo H-N-H del NH_3 es menor que el ángulo de enlace H-C-H del CH_4? ¿Por qué el ángulo H-N-H en NH_4^+ es idéntico al ángulo de enlace H-C-H en el CH_4?

89. Explique cómo una molécula que contiene enlaces polares puede ser no polar.

90. Como regla general, las moléculas MX_n (donde M representa un átomo central y X representa átomos terminales; n = 2 - 5) son polares si hay uno o más pares solitarios de electrones en M. El NH_3 (M = N, X = H, n = 3) es un ejemplo. Hay dos estructuras moleculares con pares solitarios que son excepciones a esta regla. ¿Qué son?

91. Prediga la geometría de pares de electrones y la estructura molecular de cada una de las siguientes moléculas o iones:
(a) SF_6
(b) PCl_5
(c) BeH_2
(d) CH_3^+

92. Identifique la geometría de pares de electrones y la estructura molecular de cada una de las siguientes moléculas o iones:
(a) IF_6^+
(b) CF_4
(c) BF_3
(d) SiF_5^-
(e) $BeCl_2$

93. ¿Cuál es la geometría de pares de electrones y la estructura molecular de cada una de las siguientes moléculas o iones?
(a) ClF_5
(b) ClO_2^-
(c) $TeCl_4^{2-}$
(d) PCl_3
(e) SeF_4
(f) PH_2^-

94. Prediga la geometría de pares de electrones y la estructura molecular de cada uno de los siguientes iones:
(a) H_3O^+
(b) PCl_4^-
(c) $SnCl_3^+$
(d) $BrCl_4^-$
(e) ICl_3
(f) XeF_4
(g) SF_2

95. Identifique la geometría de pares de electrones y la estructura molecular de cada una de las siguientes moléculas:
(a) ClNO (N es el átomo central)
(b) CS_2
(c) Cl_2CO (el C es el átomo central)
(d) Cl_2SO (S es el átomo central)
(e) SO_2F_2 (el S es el átomo central)
(f) XeO_2F_2 (el Xe es el átomo central)
(g) $ClOF_2^+$ (Cl es el átomo central)

96. Prediga la geometría de pares de electrones y la estructura molecular de cada uno de los siguientes:
(a) IOF_5 (I es el átomo central)
(b) $POCl_3$ (P es el átomo central)
(c) Cl_2SeO (el Se es el átomo central)
(d) $ClSO^+$ (S es el átomo central)
(e) F_2SO (S es el átomo central)
(f) NO_2^-
(g) SiO_4^{4-}

97. ¿Cuáles de las siguientes moléculas e iones contienen enlaces polares? ¿Cuáles de estas moléculas e iones tienen momentos dipolares?
(a) ClF_5
(b) ClO_2^-
(c) $TeCl_4^{2-}$
(d) PCl_3
(e) SeF_4
(f) PH_2^-
(g) XeF_2

98. ¿Cuáles de estas moléculas e iones contienen enlaces polares? ¿Cuáles de estas moléculas e iones tienen momentos dipolares?
(a) H_3O^+
(b) PCl_4^-
(c) $SnCl_3^-$
(d) $BrCl_4^-$
(e) ICl_3
(f) XeF_4
(g) SF_2

99. ¿Cuáles de las siguientes moléculas tienen momentos dipolares?
(a) CS_2
(b) SeS_2
(c) CCl_2F_2
(d) PCl_3 (P es el átomo central)
(e) ClNO (N es el átomo central)

100. Identifique las moléculas con momento dipolar:
(a) SF_4
(b) CF_4
(c) Cl_2CCBr_2
(d) CH_3Cl
(e) H_2CO

101. La molécula XF_3 tiene un momento dipolar. ¿Es X boro o fósforo?

102. La molécula XCl_2 tiene un momento dipolar. ¿Es X berilio o azufre?

103. ¿La molécula de Cl_2BBCl_2 es polar o no polar?

104. Hay tres estructuras posibles para el PCl_2F_3 con el fósforo como átomo central. Dibújelos y analice cómo las mediciones de los momentos dipolares podrían ayudar a distinguirlos.

105. Describa la estructura molecular en torno al átomo o átomos indicados:
(a) el átomo de azufre del ácido sulfúrico, H_2SO_4 [$(HO)_2SO_2$]
(b) el átomo de cloro del ácido clórico, $HClO_3$ [$HOClO_2$]
(c) el átomo de oxígeno del peróxido de hidrógeno, HOOH
(d) el átomo de nitrógeno del ácido nítrico, HNO_3 [$HONO_2$]
(e) el átomo de oxígeno del grupo OH del ácido nítrico, HNO_3 [$HONO_2$]
(f) el átomo de oxígeno central de la molécula de ozono, O_3
(g) cada uno de los átomos de carbono del propino, CH_3CCH
(h) el átomo de carbono del freón, $CCCl_2F_2$
(i) cada uno de los átomos de carbono del aleno, H_2CCCH_2

106. Dibuje las estructuras de Lewis y prediga la forma de cada compuesto o ion:
(a) CO_2
(b) NO_2^-
(c) SO_3
(d) SO_3^{2-}

107. Una molécula con la fórmula AB_2, en la que A y B representan átomos diferentes, podría tener una de tres formas diferentes. Dibuje y nombre las tres formas diferentes que podría tener esta molécula. Dé un ejemplo de molécula o ion para cada forma.

108. Una molécula con la fórmula AB_3, en la que A y B representan átomos diferentes, podría tener una de tres formas diferentes. Dibuje y nombre las tres formas diferentes que podría tener esta molécula. Dé un ejemplo de molécula o ion que tenga cada forma.

109. Dibuje las estructuras de puntos de electrones de Lewis para estas moléculas, incluyendo las estructuras de resonancia cuando corresponda:
(a) CS_3^{2-}
(b) CS_2
(c) CS
d) prediga las formas moleculares de CS_3^{2-} y CS_2 y explique cómo ha hecho esa predicción.

110. ¿Cuál es la estructura molecular de la forma estable del FNO_2? (N es el átomo central)

111. Un compuesto con una masa molar de unos 42 g/mol contiene un 85,7 % de carbono y un 14,3 % de hidrógeno. ¿Cuál es su estructura molecular?

112. Utilice la simulación (http://openstax.org/l/16MolecPolarity) para realizar los siguientes ejercicios para una molécula de dos átomos:
(a) Ajuste el valor de electronegatividad para que el dipolo de enlace apunte hacia B. Luego determine cuáles deben ser los valores de electronegatividad para cambiar el dipolo de modo que apunte hacia A.
(b) Con una carga positiva parcial en A, encienda el campo eléctrico y describa lo que ocurre.
(c) Con una pequeña carga parcial negativa en A, encienda el campo eléctrico y describa lo que ocurre.
(d) Reinicie todo, y luego con una gran carga parcial negativa en A, encienda el campo eléctrico y describa lo que sucede.

113. Utilice la simulación (http://openstax.org/l/16MolecPolarity) para realizar los siguientes ejercicios en una molécula real. Es posible que tenga que girar las moléculas en tres dimensiones para ver ciertos dipolos.
(a) Haga un esquema de los dipolos de enlace y de los dipolos moleculares (si los hay) del O_3. Explique sus observaciones.
(b) Observe los dipolos de enlace del NH_3. Utilice estos dipolos para predecir si el N o el H es más electronegativo.
(c) Prediga si debe haber un dipolo molecular para el NH_3 y, en caso afirmativo, en qué dirección apuntará. Compruebe el cuadro de dipolos moleculares para comprobar su hipótesis.

114. Utilice el Simulador de forma de molécula (http://openstax.org/l/16MolecShape) para construir una molécula. Empezando por el átomo central, haga clic en el doble enlace para añadir un doble enlace. A continuación, añada un enlace simple y un par solitario. Gire la molécula para observar la geometría completa. Nombre la geometría del grupo de electrones y la estructura molecular y prediga el ángulo de enlace. A continuación, haga clic en las casillas de verificación situadas en la parte inferior y derecha del simulador para comprobar sus respuestas.

115. Utilice el Simulador de forma de molécula (http://openstax.org/l/16MolecShape) para explorar moléculas reales. En la pestaña "Real Molecules" (moléculas reales), seleccione H_2O. Cambie entre los modos "real" (real) y "model" (modelo). Explique la diferencia observada.

116. Utilice el Simulador de forma de molécula (http://openstax.org/l/16MolecShape) para explorar moléculas reales. En la pestaña "Real Molecules", seleccione el modo "modelo" y S_2O. ¿Cuál es el ángulo de enlace del modelo? Explique si el ángulo de enlace "real" debe ser mayor o menor que el ángulo del modelo ideal.

CAPÍTULO 8
Teorías avanzadas del enlace covalente

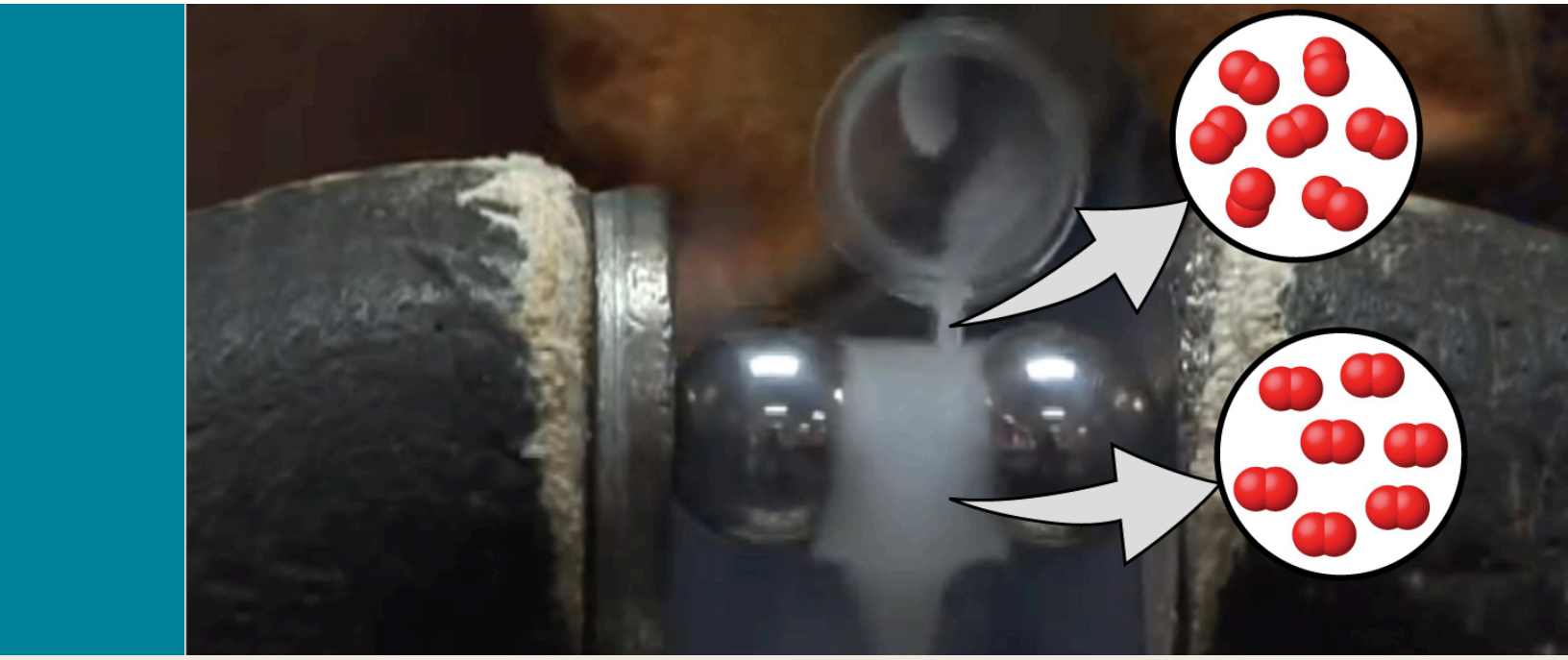


FIGURA 8.1 Las moléculas de oxígeno se orientan al azar la mayor parte del tiempo, como se muestra en la vista superior ampliada. Sin embargo, cuando vertemos oxígeno líquido a través de un imán, las moléculas se alinean con el campo magnético y la atracción les permite permanecer suspendidas entre los polos del imán, donde el campo magnético es más fuerte. Otras moléculas diatómicas (como el N_2) pasan por delante del imán. La explicación detallada del enlace descrito en este capítulo nos permite entender este fenómeno (créditos: modificación del trabajo del Jefferson Lab).

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

8.1 Teoría de enlace de valencia
8.2 Orbitales atómicos híbridos
8.3 Enlaces múltiples
8.4 Teoría de los orbitales moleculares

INTRODUCCIÓN Hemos examinado las ideas básicas del enlace, mostrando que los átomos comparten electrones para formar moléculas con estructuras de Lewis estables y que podemos predecir las formas de esas moléculas mediante la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (VSEPR). Estas ideas proporcionan un importante punto de partida para entender el enlace químico. Pero estos modelos a veces se quedan cortos en su capacidad para predecir el comportamiento de las sustancias reales. ¿Cómo podemos conciliar las geometrías de los orbitales atómicos *s, p,* y *d* con las formas moleculares que muestran ángulos como 120° y 109,5°? Además, sabemos que los electrones y el comportamiento magnético están relacionados a través de los campos electromagnéticos. Tanto el N_2 como el O_2 tienen estructuras Lewis bastante similares que contienen pares solitarios de electrones.



Sin embargo, el oxígeno muestra un comportamiento magnético muy diferente al del nitrógeno. Podemos verter nitrógeno líquido a través de un campo magnético sin que se produzcan interacciones visibles, mientras que el oxígeno líquido (mostrado en la Figura 8.1) es atraído por el imán y flota en el campo magnético. Necesitamos entender los conceptos adicionales de la teoría del enlace de valencia, la hibridación de orbitales y la teoría de orbitales moleculares para comprender estas observaciones.

8.1 Teoría de enlace de valencia

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir la formación de enlaces covalentes en términos de superposición de orbitales atómicos.
- Definir y dar ejemplos de enlaces σ y π.

Como sabemos, una teoría científica es una explicación firmemente respaldada de las leyes naturales observadas o de grandes conjuntos de datos experimentales. Para ser aceptada, una teoría debe explicar los datos experimentales y ser capaz de predecir comportamientos. Por ejemplo, la teoría VSEPR ha sido ampliamente aceptada porque predice formas moleculares tridimensionales coherentes con los datos experimentales recopilados de miles de moléculas diferentes. Sin embargo, la teoría VSEPR no proporciona una explicación del enlace químico.

Existen teorías exitosas que describen la estructura electrónica de los átomos. Podemos utilizar la mecánica cuántica para predecir las regiones específicas alrededor de un átomo donde es probable que se encuentren los electrones: Una forma esférica para un orbital *s*, una forma de campana para un orbital *p*, etc. Sin embargo, estas predicciones solo describen los orbitales alrededor de los átomos libres. Cuando los átomos se unen para formar moléculas, los orbitales atómicos no son suficientes para describir las regiones donde se ubicarán los electrones en la molécula. Una comprensión más completa de las distribuciones de electrones requiere un modelo que pueda dar cuenta de la estructura electrónica de las moléculas. Una teoría popular sostiene que un enlace covalente se forma cuando un par de electrones es compartido por dos átomos y es atraído simultáneamente por los núcleos de ambos átomos. En las siguientes secciones, analizaremos cómo se describen dichos enlaces mediante la teoría del enlace de valencia y la hibridación.

La **teoría del enlace de valencia** describe un enlace covalente como la superposición de orbitales atómicos medio llenos (cada uno de los cuales contiene un solo electrón) que generan un par de electrones compartidos entre los dos átomos enlazados. Decimos que los orbitales de dos átomos diferentes **se superponen** cuando una porción de un orbital y una porción de un segundo orbital ocupan la misma región del espacio. Según la teoría del enlace de valencia, un enlace covalente se produce cuando se cumplen dos condiciones: (1) un orbital de un átomo se superpone con un orbital de un segundo átomo y (2) los electrones individuales de cada orbital se combinan para formar un par de electrones. La atracción mutua entre este par de electrones cargados negativamente y los núcleos cargados positivamente de los dos átomos sirve para unir físicamente los dos átomos mediante una fuerza que definimos como enlace covalente. La fuerza de un enlace covalente depende del grado de superposición de los orbitales implicados. Los orbitales que se superponen mucho forman enlaces más fuertes que los que se superponen menos.

La energía del sistema depende del grado de superposición de los orbitales. La Figura 8.2 ilustra cómo cambia la suma de las energías de dos átomos de hidrógeno (la curva coloreada) a medida que se acercan. Cuando los átomos están muy separados no hay superposición, y por convención fijamos la suma de las energías en cero. A medida que los átomos se mueven juntos, sus orbitales comienzan a superponerse. Cada electrón comienza a sentir la atracción del núcleo del otro átomo. Además, los electrones comienzan a repelerse entre sí, al igual que los núcleos. Aunque los átomos siguen estando muy separados, las atracciones son ligeramente más fuertes que las repulsiones y la energía del sistema disminuye (se empieza a formar un vínculo). A medida que los átomos se acercan, la superposición aumenta, por lo que la atracción de los núcleos por los electrones sigue aumentando (al igual que las repulsiones entre los electrones y entre los núcleos). A cierta distancia específica entre los átomos, que varía en función de los átomos involucrados, la energía alcanza su valor más bajo (más estable). Esta distancia óptima entre los dos núcleos enlazados es la longitud de enlace entre los dos átomos. El enlace es estable porque en este punto, las fuerzas de atracción y repulsión se combinan para crear la configuración de menor energía posible. Si la distancia entre los núcleos disminuyera aún más, las repulsiones entre los núcleos y las repulsiones al estar los electrones confinados más cerca unos de otros serían más fuertes que las fuerzas de atracción. La energía del sistema aumentaría entonces (haciendo que el sistema se desestabilice), como se muestra en el extremo izquierdo de la Figura 8.2.

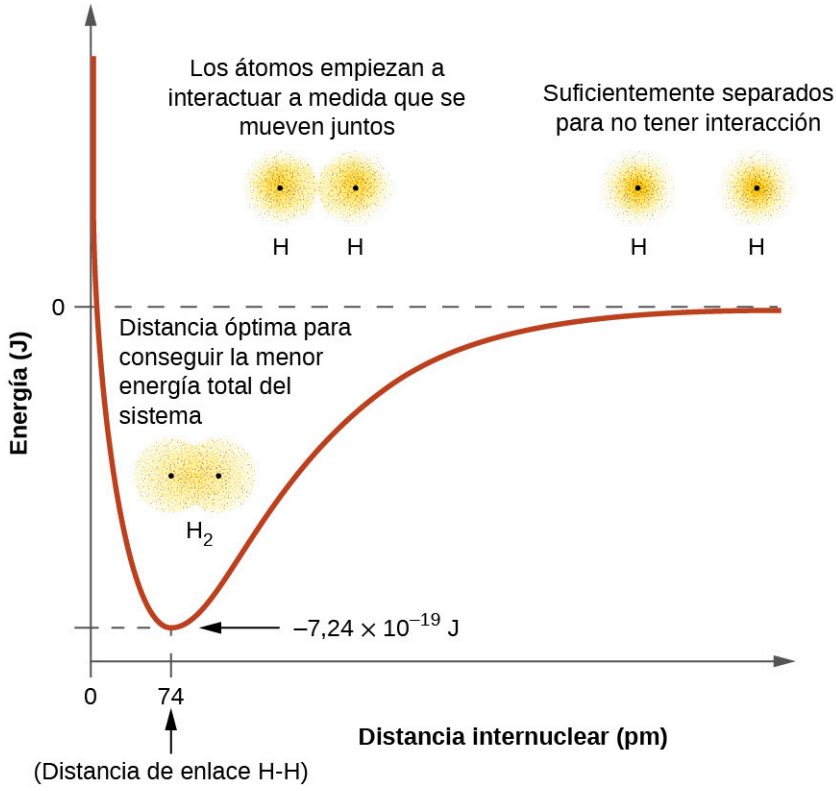


FIGURA 8.2 (a) La interacción de dos átomos de hidrógeno cambia en función de la distancia. (b) La energía del sistema cambia cuando los átomos interactúan. La energía más baja (más estable) se produce a una distancia de 74 pm, que es la longitud de enlace observada para la molécula de H_2.

La energía de enlace es la diferencia entre el mínimo energético (que se produce en la longitud de enlace) y la energía de los dos átomos separados. Es la cantidad de energía liberada cuando se forma el enlace. A la inversa, se requiere la misma cantidad de energía para romper el enlace. En la molécula de H_2 que se muestra en la Figura 8.2, a la distancia de enlace de 74 pm el sistema es de $7{,}24 \times 10^{-19}$ J menor en energía que los dos átomos de hidrógeno separados. Esto puede parecer una cifra pequeña. Sin embargo, sabemos por nuestra anterior descripción de la termoquímica que las energías de los enlaces se discuten a menudo sobre una base por mol. Por ejemplo, requiere $7{,}24 \times 10^{-19}$ para romper un enlace H-H, pero se necesitan $4{,}36 \times 10^{5}$ J para romper 1 mol de enlaces H-H. En la Tabla 8.1 se muestra una comparación de algunas longitudes y energías de enlace. Podemos encontrar muchos de estos enlaces en una gran variedad de moléculas, y esta tabla proporciona valores medios. Por ejemplo, la rotura del primer enlace C-H en CH_4 requiere 439,3 kJ/mol, mientras que la rotura del primer enlace C-H en H-$CH_2C_6H_5$ (un diluyente de pintura común) requiere 375,5 kJ/mol.

Energías y longitudes de enlace representativas

Enlace	Longitud (pm)	Energía (kJ/mol)	Enlace	Longitud (pm)	Energía (kJ/mol)
H-H	74	436	C-O	140,1	358
H-C	106,8	413	C = O	119,7	745
H-N	101,5	391	C ≡ O	113,7	1.072
H-O	97,5	467	H-Cl	127,5	431
C-C	150,6	347	H-Br	141,4	366

TABLA 8.1

Enlace	Longitud (pm)	Energía (kJ/mol)	Enlace	Longitud (pm)	Energía (kJ/mol)
C = C	133,5	614	H-I	160,9	298
C ≡ C	120,8	839	O-O	148	146
C-N	142,1	305	O = O	120,8	498
C = N	130,0	615	F-F	141,2	159
C ≡ N	116,1	891	Cl-Cl	198,8	243

TABLA 8.1

Además de la distancia entre dos orbitales, la orientación de estos también afecta a su superposición (salvo en el caso de dos orbitales *s*, que son esféricamente simétricos). Es posible una mayor superposición cuando los orbitales están orientados de tal manera que se superponen en una línea directa entre los dos núcleos. La Figura 8.3 ilustra esto en dos orbitales *p* de diferentes átomos; la superposición es mayor cuando los orbitales se superponen de extremo a extremo en lugar de en ángulo.

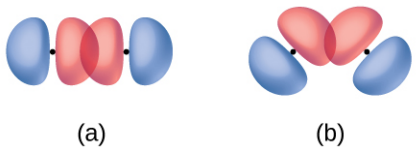


FIGURA 8.3 (a) La superposición de dos orbitales *p* es mayor cuando estos van de extremo a extremo. (b) Cualquier otra disposición da lugar a una menor superposición. Los puntos indican la ubicación de los núcleos.

La superposición de dos orbitales *s* (como en el H_2), la superposición de un orbital *s* y un orbital *p* (como en el HCl) y la superposición de extremo a extremo de dos orbitales *p* (como en el Cl_2) producen **enlaces sigma (enlaces σ)**, como se muestra en la Figura 8.4. Un enlace σ es un enlace covalente en el que la densidad electrónica se concentra en la región a lo largo del eje internuclear; es decir, una línea entre los núcleos pasaría por el centro de la región de superposición. Los enlaces simples en las estructuras de Lewis se describen como enlaces σ en la teoría del enlace de valencia.

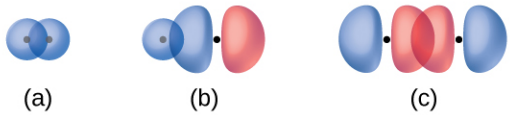


FIGURA 8.4 Los enlaces sigma (σ) se forman a partir de la superposición de: (a) dos orbitales *s*, (b) un orbital *s* y un orbital *p* y (c) dos orbitales *p*. Los puntos indican la ubicación de los núcleos.

Un enlace **pi (enlace π)** es un tipo de enlace covalente que resulta de la superposición lado a lado de dos orbitales *p*, como se muestra en la Figura 8.5. En un enlace π, las regiones de superposición orbital se encuentran en lados opuestos del eje internuclear. A lo largo del propio eje, hay un **nodo**, es decir, un plano sin probabilidad de encontrar un electrón.

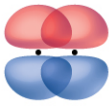
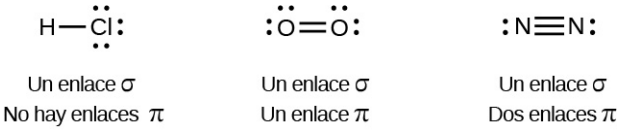


FIGURA 8.5 Los enlaces Pi (π) se forman a partir de la superposición lateral de dos orbitales *p*. Los puntos indican la ubicación de los núcleos.

Mientras que todos los enlaces simples son enlaces σ, los enlaces múltiples están formados por enlaces σ y π. Como sugieren las estructuras de Lewis de abajo, el O_2 contiene un doble enlace y el N_2 un triple enlace. El doble enlace está formado por un enlace σ y un enlace π, y el triple enlace está formado por un enlace σ y dos enlaces π. Entre dos átomos cualesquiera, el primer enlace formado será siempre un enlace σ, pero solo puede haber un

enlace σ en cualquier ubicación. En todo enlace múltiple, habrá un enlace σ, y los restantes uno o dos enlaces serán enlaces π. Estos enlaces se describen con más detalle más adelante en este capítulo.

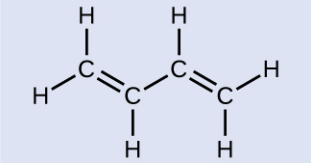


Un enlace σ No hay enlaces π	Un enlace σ Un enlace π	Un enlace σ Dos enlaces π

Como se ve en la Tabla 8.1, un enlace simple carbono-carbono tiene un promedio de 347 kJ/mol, mientras que en un doble enlace carbono-carbono, el enlace π aumenta la fuerza del enlace en 267 kJ/mol. La adición de un enlace π adicional produce un aumento adicional de 225 kJ/mol. Podemos ver un patrón similar cuando comparamos otros enlaces σ y π. Así, cada enlace π individual es generalmente más débil que un enlace σ correspondiente entre los mismos dos átomos. En un enlace σ, hay un mayor grado de superposición de orbitales que en un enlace π.

EJEMPLO 8.1

Contar enlaces σ y π



El butadieno, C_4H_6, se utiliza para fabricar caucho sintético. Identifique el número de enlaces σ y π que contiene esta molécula.

Solución

Hay seis enlaces σ C-H y un enlace σ C-C, para un total de siete de los enlaces simples. Hay dos dobles enlaces que tienen cada uno un enlace π además del enlace σ. Esto da un total de nueve enlaces σ y dos π en total.

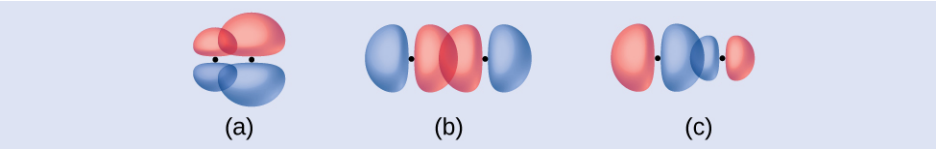
Compruebe sus conocimientos

Identifique cada ilustración como representación de un enlace σ o π:

(a) superposición lateral de un orbital 4*p* y uno 2*p*

(b) superposición de extremo a extremo de un orbital 4*p* y 4*p*

(c) superposición de extremo a extremo de un orbital 4*p* y uno 2*p*



Respuesta:
(a) es un enlace π con un nodo a lo largo del eje que conecta los núcleos mientras que (b) y (c) son enlaces σ que se superponen a lo largo del eje.

8.2 Orbitales atómicos híbridos

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Explicar el concepto de hibridación de los orbitales atómicos.
- Determinar los orbitales híbridos asociados a varias geometrías moleculares.

Pensar en términos de orbitales atómicos superpuestos es una forma de explicar cómo se forman los enlaces químicos en las moléculas diatómicas. Sin embargo, necesitamos un modelo más detallado para entender cómo las moléculas con más de dos átomos forman enlaces estables. Por ejemplo, consideremos la molécula de agua, en la

que tenemos un átomo de oxígeno que se une a dos átomos de hidrógeno. El oxígeno tiene la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^4$, con dos electrones no apareados (uno en cada uno de los dos orbitales 2*p*). La teoría de enlace de valencia predeciría que los dos enlaces O-H se forman a partir de la superposición de estos dos orbitales 2*p* con los orbitales 1*s* de los átomos de hidrógeno. Si ese fuera el caso, el ángulo de enlace sería de 90°, como se muestra en la Figura 8.6, porque los orbitales *p* son perpendiculares entre sí. Las pruebas experimentales demuestran que el ángulo de enlace es de 104,5°, no de 90°. La predicción del modelo de la teoría del enlace de valencia no coincide con las observaciones del mundo real de una molécula de agua; se necesita un modelo diferente.

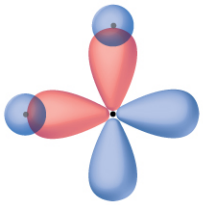


FIGURA 8.6 La superposición hipotética de dos de los orbitales 2*p* de un átomo de oxígeno (rojo) con los orbitales 1*s* de dos átomos de hidrógeno (azules) produciría un ángulo de enlace de 90°. Esto no coincide con la evidencia experimental.[1]

Los cálculos mecánico-cuánticos sugieren por qué los ángulos de enlace observados en el H_2O difieren de los predichos por la superposición del orbital 1*s* de los átomos de hidrógeno con los orbitales 2*p* del átomo de oxígeno. La expresión matemática conocida como función de onda, ψ, contiene información sobre cada orbital y las propiedades ondulatorias de los electrones en un átomo aislado. Cuando los átomos se unen en una molécula, las funciones de onda se combinan para producir nuevas descripciones matemáticas que tienen formas diferentes. Este proceso de combinación de las funciones de onda de los orbitales atómicos se denomina **hibridación** y se realiza matemáticamente mediante la *combinación lineal de orbitales atómicos*, CLOA (una técnica que volveremos a encontrar más adelante). Los nuevos orbitales resultantes se denominan **orbitales híbridos**. Los orbitales de valencia en un átomo de oxígeno *aislado* son un orbital 2*s* y tres orbitales 2*p*. Los orbitales de valencia de un átomo de oxígeno en una molécula de agua son diferentes; consisten en cuatro orbitales híbridos equivalentes que apuntan aproximadamente hacia las esquinas de un tetraedro (Figura 8.7). En consecuencia, la superposición de los orbitales O y H debería dar lugar a un ángulo de enlace tetraédrico (109,5°). El ángulo observado de 104,5° es una prueba experimental para la que los cálculos mecánico-cuánticos ofrecen una explicación útil: La teoría de enlace de valencia debe incluir un componente de hibridación para ofrecer predicciones precisas.

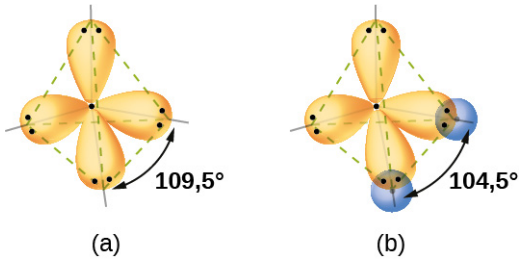


FIGURA 8.7 (a) Una molécula de agua tiene cuatro regiones de densidad electrónica, por lo que la teoría VSEPR predice una disposición tetraédrica de orbitales híbridos. (b) Dos de los orbitales híbridos del oxígeno contienen pares solitarios, y los otros dos se superponen con los orbitales 1*s* de los átomos de hidrógeno para formar los enlaces O-H en el H_2O. Esta descripción es más coherente con la estructura experimental.

Las siguientes ideas son importantes para entender la hibridación:

1. Los orbitales híbridos no existen en los átomos aislados. Solo se forman en los átomos con enlaces covalentes.
2. Los orbitales híbridos tienen formas y orientaciones muy diferentes a las de los orbitales atómicos de los átomos aislados.
3. La combinación de orbitales atómicos produce un conjunto de orbitales híbridos. El número de orbitales híbridos en un conjunto es igual al número de orbitales atómicos que se combinaron para producir el conjunto.
4. Todos los orbitales de un conjunto de orbitales híbridos son equivalentes en forma y energía.
5. El tipo de orbitales híbridos que se forman en un átomo enlazado depende de su geometría de pares de

1 Tenga en cuenta que los orbitales a veces se dibujan en forma de "globo" alargado en lugar de una forma más realista "regordeta" para que la geometría sea más fácil de visualizar.

electrones, tal y como predice la teoría VSEPR.

6. Los orbitales híbridos se superponen para formar enlaces σ. Los orbitales no hibridados se superponen para formar enlaces π.

En las siguientes secciones, discutiremos los tipos comunes de orbitales híbridos.

sp Hibridación

El átomo de berilio de una molécula gaseosa de $BeCl_2$ es un ejemplo de átomo central sin pares solitarios de electrones en una disposición lineal de tres átomos. Hay dos regiones de densidad electrónica de valencia en la molécula de $BeCl_2$ que corresponden a los dos enlaces covalentes Be-Cl. Para acomodar estos dos dominios de electrones, dos de los cuatro orbitales de valencia del átomo de Be se mezclarán para dar lugar a dos orbitales híbridos. Este proceso de hibridación implica la mezcla del orbital de valencia *s* con uno de los orbitales de valencia *p* para dar lugar a dos ***orbitales híbridos* sp** equivalentes que se orientan en una geometría lineal (Figura 8.8). En esta figura, el conjunto de orbitales *sp* parece tener una forma similar a la del orbital *p* original, pero hay una diferencia importante. El número de orbitales atómicos combinados siempre es igual al número de orbitales híbridos formados. El orbital *p* es un orbital que puede contener hasta dos electrones. El conjunto *sp* son dos orbitales equivalentes que apuntan a 180° el uno del otro. Los dos electrones que estaban originalmente en el orbital *s* se distribuyen ahora en los dos orbitales *sp*, que están medio llenos. En el $BeCl_2$ gaseoso, estos orbitales híbridos medio llenos se superpondrán con los orbitales de los átomos de cloro para formar dos enlaces σ idénticos.

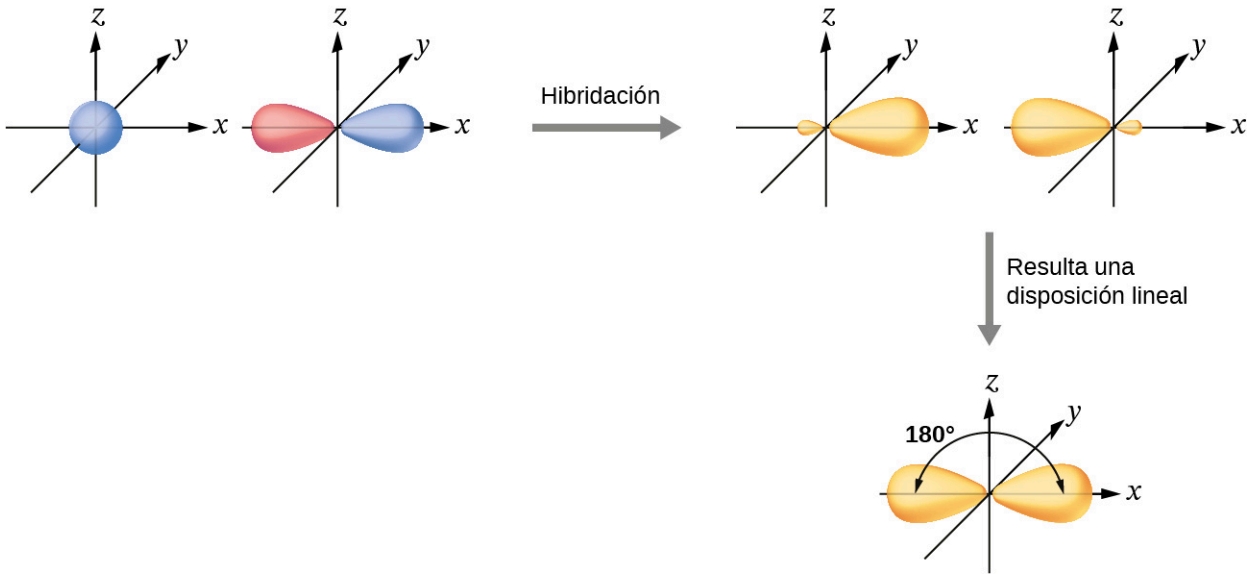


FIGURA 8.8 La hibridación de un orbital *s* (azul) y un orbital *p* (rojo) del mismo átomo produce dos orbitales híbridos *sp* (amarillo). Cada orbital híbrido está orientado principalmente en una sola dirección. Observe que cada orbital *sp* contiene un lóbulo que es significativamente mayor que el otro. El conjunto de dos orbitales *sp* están orientados a 180°, lo que es coherente con la geometría para dos dominios.

Ilustramos las diferencias electrónicas en un átomo de Be aislado y en el átomo de Be enlazado en el diagrama de niveles de energía orbital en la Figura 8.9. Estos diagramas representan cada orbital mediante una línea horizontal (que indica su energía) y cada electrón mediante una flecha. La energía aumenta hacia la parte superior del diagrama. Utilizamos una flecha hacia arriba para indicar un electrón en un orbital y dos flechas (hacia arriba y hacia abajo) para indicar dos electrones de espín opuesto.

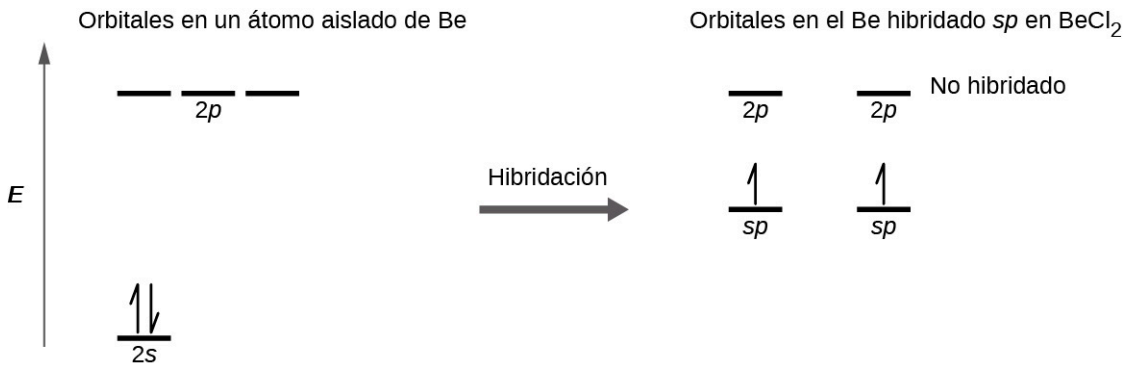


FIGURA 8.9 Este diagrama de nivel de energía orbital muestra los orbitales hibridados *sp* del Be en la molécula lineal de $BeCl_2$. Cada uno de los dos orbitales híbridos *sp* contiene un electrón y por lo tanto está medio lleno y disponible para el enlace mediante la superposición con un orbital Cl 3*p*.

Cuando los orbitales atómicos se hibridan, los electrones de valencia ocupan los orbitales recién creados. El átomo de Be tenía dos electrones de valencia, por lo que cada uno de los orbitales *sp* recibe uno de estos electrones. Cada uno de estos electrones se empareja con el electrón no apareado de un átomo de cloro cuando un orbital híbrido y un orbital de cloro se superponen durante la formación de los enlaces Be-Cl.

Cualquier átomo central rodeado por solo dos regiones de densidad electrónica de valencia en una molécula mostrará hibridación *sp*. Otros ejemplos son el átomo de mercurio en la molécula lineal $HgCl_2$, el átomo de zinc en $Zn(CH_3)_2$, que contiene una disposición lineal C-Zn-C, y los átomos de carbono en HCCH y CO_2.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Consulte el sitio web (http://openstax.org/l/16hybridorbital) de la Universidad de Wisconsin-Oshkosh para aprender a visualizar los orbitales híbridos en tres dimensiones.

hibridación sp^2

Los orbitales de valencia de un átomo central rodeado de tres regiones de densidad electrónica están formados por un conjunto de tres **orbitales híbridos sp^2** y un orbital *p* no hibridado. Esta disposición resulta de la hibridación sp^2, la mezcla de un orbital *s* y dos orbitales *p* para producir tres orbitales híbridos idénticos orientados en una geometría trigonal plana (Figura 8.10).

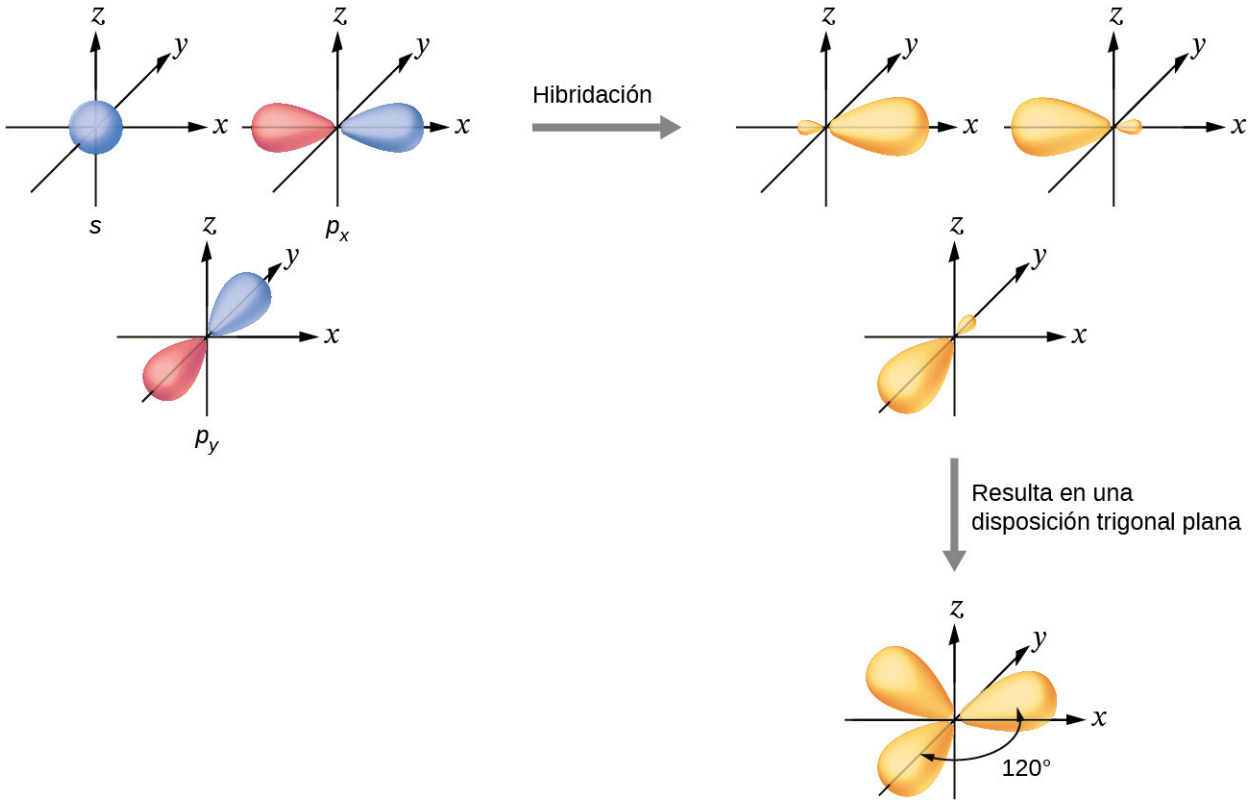


FIGURA 8.10 La hibridación de un orbital *s* (azul) y dos orbitales *p* (rojo) produce tres orbitales hibridados sp^2 equivalentes (amarillo) orientados a 120° entre sí. El orbital *p* restante no hibridado no se muestra aquí, pero se encuentra a lo largo del eje z.

Aunque la mecánica cuántica produce los lóbulos orbitales "regordetes", como se representa en la Figura 8.10, a veces, para mayor claridad, estos orbitales se dibujan más finos y sin los lóbulos menores, como en la Figura 8.11, para no ocultar otras características de una determinada ilustración. Utilizaremos estas representaciones "más finas" siempre que la vista real esté demasiado aglomerada para visualizarla fácilmente.

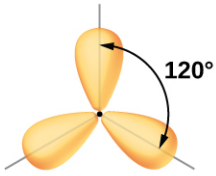


FIGURA 8.11 Esta forma alternativa de dibujar los orbitales híbridos trigonales planos sp^2 se utiliza a veces en las figuras más concurridas.

La estructura observada de la molécula de borano, BH_3, sugiere una hibridación sp^2 para el boro en este compuesto. La molécula es trigonal plana, y el átomo de boro participa en tres enlaces con átomos de hidrógeno (Figura 8.12). Podemos ilustrar la comparación de los orbitales y la distribución de los electrones en un átomo de boro aislado y en el átomo enlazado en BH_3 como se muestra en el diagrama de niveles de energía orbital en la Figura 8.13. Redistribuimos los tres electrones de valencia del átomo de boro en los tres orbitales híbridos sp^2, y cada electrón de boro se empareja con un electrón de hidrógeno cuando se forman los enlaces B-H.

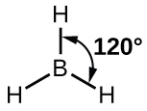


FIGURA 8.12 El BH_3 es una molécula deficiente en electrones con una estructura trigonal plana.

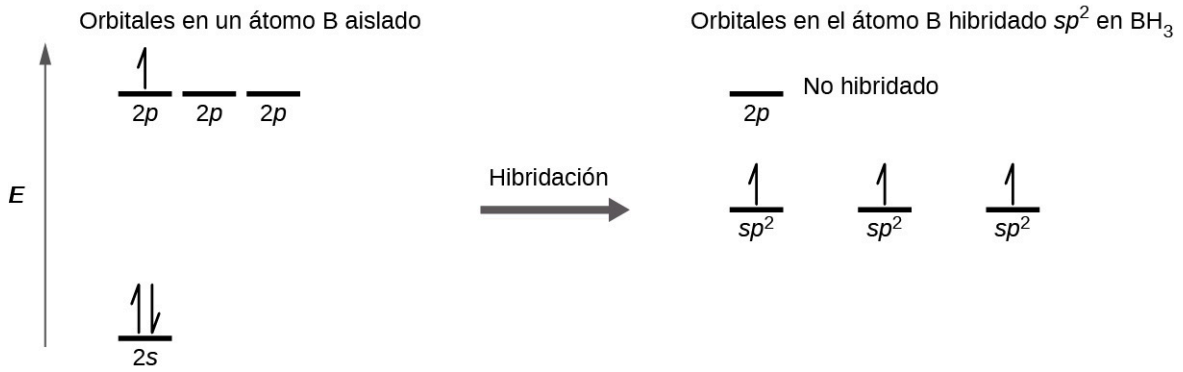


FIGURA 8.13 En un átomo B aislado, hay un orbital de valencia 2*s* y tres 2*p*. Cuando el boro se encuentra en una molécula con tres regiones de densidad electrónica, tres de los orbitales se hibridan y crean un conjunto de tres orbitales sp^2 y un orbital 2*p* no hibridado. Los tres orbitales híbridos medio llenos se superponen cada uno con un orbital de un átomo de hidrógeno para formar tres enlaces σ en el BH_3.

Cualquier átomo central rodeado por tres regiones de densidad electrónica mostrará hibridación sp^2. Esto incluye moléculas con un par solitario en el átomo central, como el ClNO (Figura 8.14), o moléculas con dos enlaces simples y un doble enlace conectado al átomo central, como en el formaldehído, CH_2O, y el eteno, H_2CCH_2.

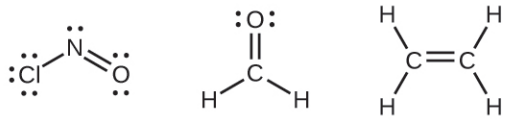


FIGURA 8.14 El átomo o átomos centrales de cada una de las estructuras mostradas contienen tres regiones de densidad electrónica y están hibridadas sp^2. Como sabemos por el análisis de la teoría VSEPR, una región de densidad electrónica contiene todos los electrones que apuntan en una dirección. Un par solitario, un electrón no apareado, un enlace simple o un enlace múltiple contarían cada uno como una región de densidad electrónica.

hibridación sp^3

Los orbitales de valencia de un átomo rodeado por una disposición tetraédrica de pares de enlace y pares solitarios consisten en un conjunto de cuatro **orbitales híbridos sp^3**. Los híbridos son el resultado de la mezcla de un orbital *s* y los tres orbitales *p* que produce cuatro orbitales híbridos sp^3 idénticos (Figura 8.15). Cada uno de estos orbitales híbridos apunta hacia una esquina diferente del tetraedro.

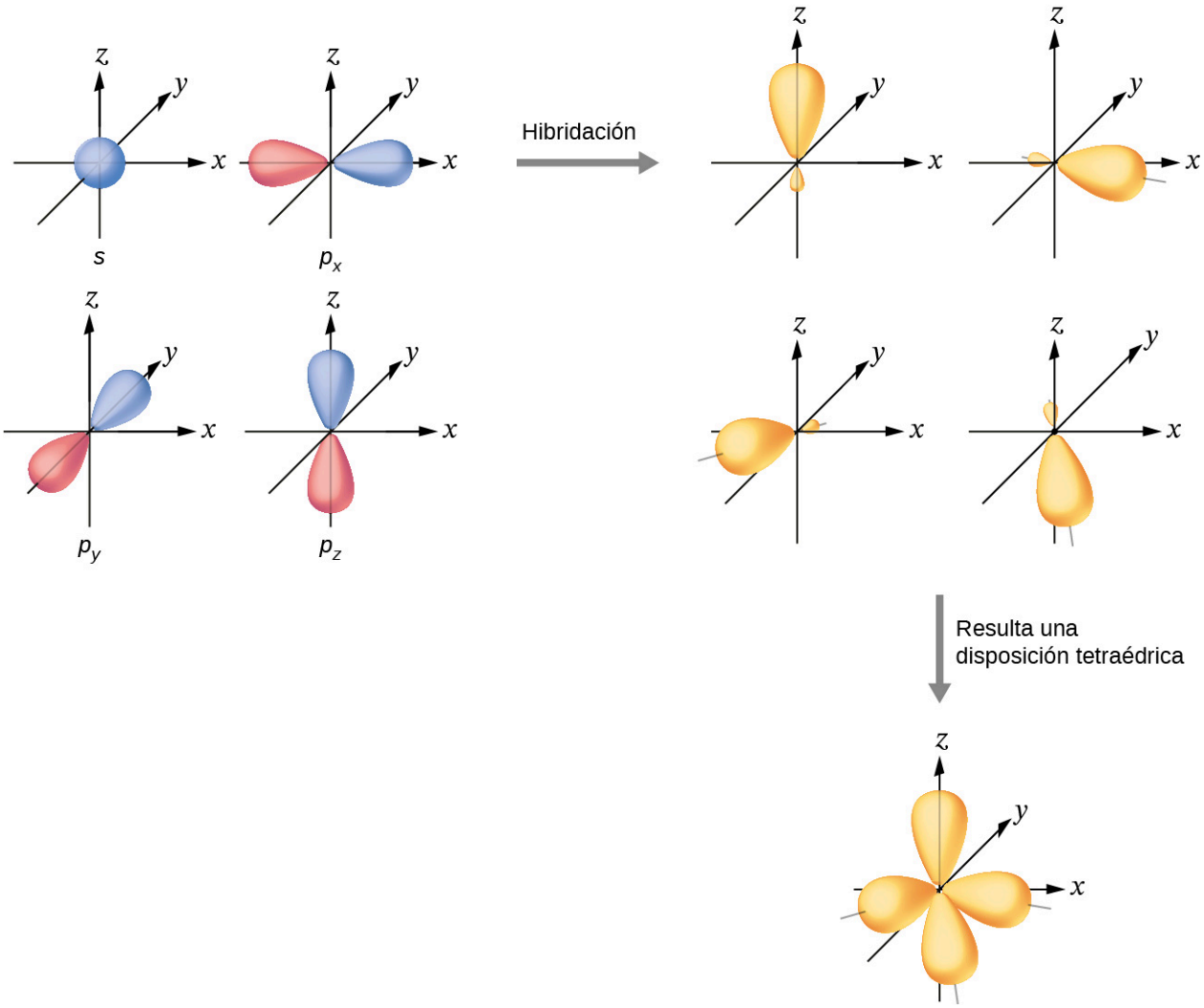


FIGURA 8.15 La hibridación de un orbital *s* (azul) y tres orbitales *p* (rojo) produce cuatro orbitales sp^3 hibridados equivalentes (amarillo) orientados a 109,5° uno respecto del otro.

Una molécula de metano, CH_4, está formada por un átomo de carbono rodeado por cuatro átomos de hidrógeno en las esquinas de un tetraedro. El átomo de carbono del metano presenta hibridación sp^3. En la Figura 8.16 ilustramos los orbitales y la distribución de electrones en un átomo de carbono aislado y en el átomo enlazado en CH_4. Los cuatro electrones de valencia del átomo de carbono se distribuyen por igual en los orbitales híbridos, y cada electrón del carbono se empareja con un electrón de hidrógeno cuando se forman los enlaces C-H.

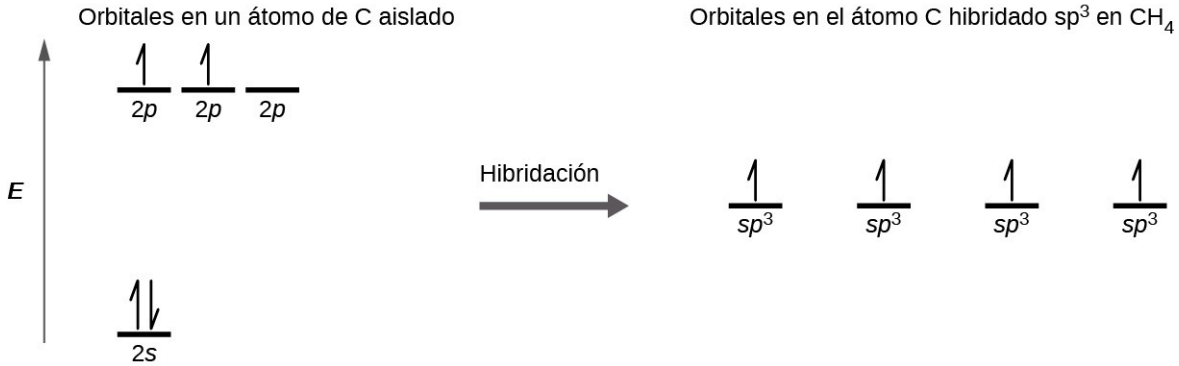


FIGURA 8.16 Los cuatro orbitales atómicos de valencia de un átomo de carbono aislado se hibridan todos cuando el carbono se une en una molécula como el CH_4 con cuatro regiones de densidad electrónica. Esto crea cuatro orbitales hibridados sp^3 equivalentes. La superposición de cada uno de los orbitales híbridos con un orbital de hidrógeno crea un enlace C-H σ.

En una molécula de metano, el orbital 1*s* de cada uno de los cuatro átomos de hidrógeno se superpone con uno de los cuatro orbitales sp^3 del átomo de carbono para formar un enlace sigma (σ). Esto da lugar a la formación de cuatro enlaces covalentes fuertes y equivalentes entre el átomo de carbono y cada uno de los átomos de hidrógeno para producir la molécula de metano, CH_4.

La estructura del etano, C_2H_6, es similar a la del metano en el sentido de que cada carbono del etano tiene cuatro átomos vecinos dispuestos en las esquinas de un tetraedro: tres átomos de hidrógeno y uno de carbono (Figura 8.17). Sin embargo, en el etano un orbital sp^3 de un átomo de carbono se superpone de extremo a extremo con un orbital sp^3 de un segundo átomo de carbono para formar un enlace σ entre los dos átomos de carbono. Cada uno de los orbitales híbridos sp^3 restantes se superpone con un orbital *s* de un átomo de hidrógeno para formar enlaces σ carbono-hidrógeno. La estructura y el esquema general de los orbitales de enlace del etano se muestran en la Figura 8.17. La orientación de los dos grupos CH_3 no es fija entre sí. Las pruebas experimentales demuestran que la rotación alrededor de los enlaces σ se produce fácilmente.

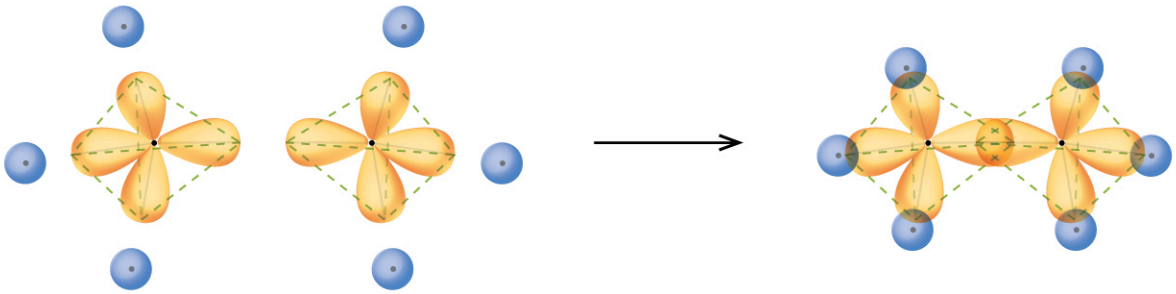


FIGURA 8.17 (a) En la molécula de etano, C_2H_6, cada carbono tiene cuatro orbitales sp^3. (b) Estos cuatro orbitales se superponen para formar siete enlaces σ.

Un orbital híbrido sp^3 también puede albergar un par solitario de electrones. Por ejemplo, el átomo de nitrógeno del amoníaco está rodeado por tres pares de enlaces y un par solitario de electrones dirigidos a las cuatro esquinas de un tetraedro. El átomo de nitrógeno está hibridado sp^3 con un orbital híbrido ocupado por el par solitario.

La estructura molecular del agua es consistente con una disposición tetraédrica de dos pares solitarios y dos pares de electrones de enlace. Así, decimos que el átomo de oxígeno está hibridado sp^3, con dos de los orbitales híbridos ocupados por pares solitarios y dos por pares de enlace. Dado que los pares solitarios ocupan más espacio que los pares de enlace, las estructuras que contienen pares solitarios tienen ángulos de enlace ligeramente distorsionados con respecto al ideal. Los tetraedros perfectos tienen ángulos de 109,5°, pero los ángulos observados en el amoníaco (107,3°) y el agua (104,5°) son ligeramente menores. Otros ejemplos de hibridación sp^3 son el CCl_4, el PCl_3 y el NCl_3.

Hibridación sp^3d y sp^3d^2

Para describir los cinco orbitales de enlace en una disposición bipiramidal trigonal, debemos utilizar cinco de los orbitales atómicos de la capa de valencia (el orbital *s*, los tres orbitales *p* y uno de los orbitales *d*), lo que da cinco **orbitales híbridos sp^3d**. Con una disposición octaédrica de seis orbitales híbridos, debemos utilizar seis orbitales atómicos de la capa de valencia (el orbital *s*, los tres orbitales *p* y dos de los orbitales *d* de su capa de valencia), lo que da seis **orbitales híbridos sp^3d^2**. Estas hibridaciones solo son posibles para los átomos que tienen orbitales *d* en sus subcapas de valencia (es decir, no los del primer o segundo periodo).

En una molécula de pentacloruro de fósforo, PCl_5, hay cinco enlaces P-Cl (por tanto, cinco pares de electrones de valencia alrededor del átomo de fósforo) dirigidos hacia las esquinas de una bipirámide trigonal. Utilizamos el orbital 3*s*, los tres orbitales 3*p* y uno de los orbitales 3*d* para formar el conjunto de cinco orbitales híbridos sp^3d (Figura 8.19) que intervienen en los enlaces P-Cl. Otros átomos que presentan hibridación sp^3d son el átomo de azufre en SF_4 y los átomos de cloro en ClF_3 y en ClF_4^+. (Los electrones de los átomos de flúor se omiten para mayor claridad).

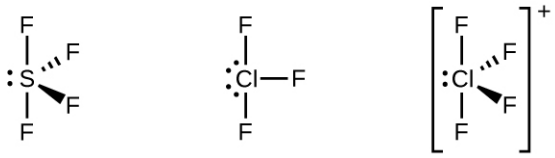


FIGURA 8.18 Los tres compuestos representados presentan hibridación sp^3d en el átomo central y una forma de bipirámide trigonal. SF_4 y ClF_4^+ tienen un par solitario de electrones en el átomo central, y el ClF_3 tiene dos pares solitarios que le dan la forma de T que se muestra.

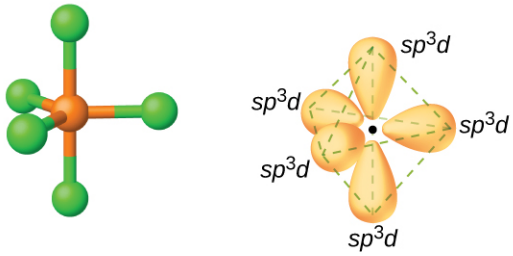


FIGURA 8.19 (a) Las cinco regiones de densidad electrónica alrededor del fósforo en el PCl_5 requieren cinco orbitales híbridos sp^3d. (b) Estos orbitales se combinan para formar una estructura bipiramidal trigonal con cada lóbulo grande del orbital híbrido apuntando a un vértice. Como antes, también hay pequeños lóbulos que apuntan en la dirección opuesta para cada orbital (no se muestran para mayor claridad).

El átomo de azufre del hexafluoruro de azufre, SF_6, presenta hibridación sp^3d^2. Una molécula de hexafluoruro de azufre tiene seis pares de electrones de enlace que conectan seis átomos de flúor con un único átomo de azufre. No hay pares solitarios de electrones en el átomo central. Para enlazar seis átomos de flúor, el orbital 3*s*, los tres orbitales 3*p* y dos de los orbitales 3*d* forman seis orbitales híbridos sp^3d^2 equivalentes, cada uno dirigido hacia una esquina diferente de un octaedro. Otros átomos que presentan hibridación sp^3d^2 son el átomo de fósforo en PCl_6^-, el átomo de yodo en los interhalógenos IF_6^+, IF_5, ICl_4^-, IF_4^- y el átomo de xenón en XeF_4

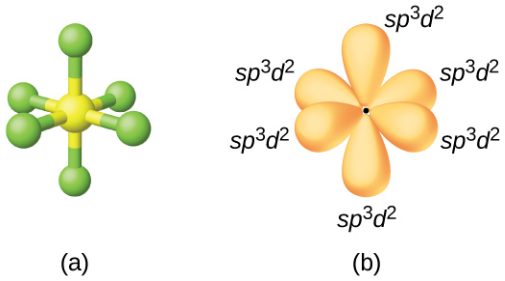


FIGURA 8.20 (a) El hexafluoruro de azufre, SF_6, tiene una estructura octaédrica que requiere hibridación sp^3d^2. (b) Los seis orbitales sp^3d^2 forman una estructura octaédrica alrededor del azufre. De nuevo, el lóbulo menor de cada orbital no se muestra para mayor claridad.

Asignación de orbitales híbridos a los átomos centrales

La hibridación de un átomo se determina en función del número de regiones de densidad electrónica que lo rodean. Las disposiciones geométricas características de los distintos conjuntos de orbitales híbridos se muestran en la Figura 8.21. Estas disposiciones son idénticas a las de las geometrías de pares de electrones predichas por la teoría VSEPR. La teoría VSEPR predice las formas de las moléculas, y la teoría de los orbitales híbridos ofrece una explicación de cómo se forman esas formas. Para hallar la hibridación de un átomo central, podemos utilizar las siguientes pautas:

1. Determinar la estructura de Lewis de la molécula.
2. Determinar el número de regiones de densidad electrónica alrededor de un átomo utilizando la teoría VSEPR, en la que los enlaces simples, los enlaces múltiples, los radicales y los pares solitarios cuentan cada uno como una región.
3. Asignar el conjunto de orbitales hibridados de la Figura 8.21 que corresponde a esta geometría.

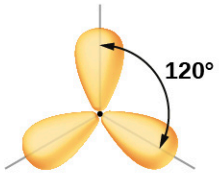
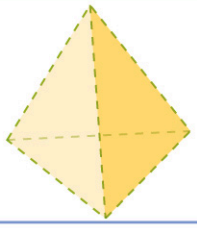
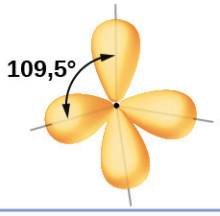
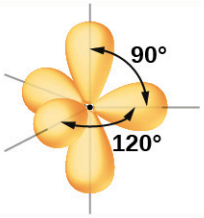
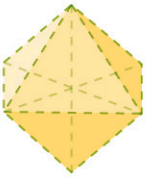
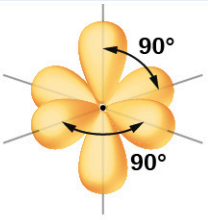
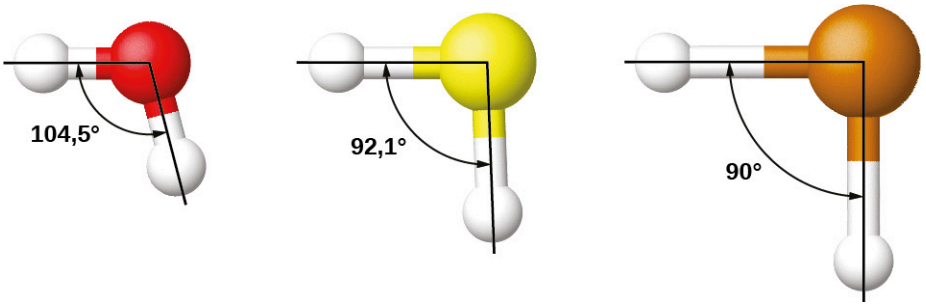
Regiones de densidad de electrones	Disposición		Hibridación	
2		lineal	*sp*	
3		trigonal plana	sp^2	
4		tetraédrica	sp^3	
5		bipirármide trigonal	sp^3d	
6		octaédrica	sp^3d^2	

FIGURA 8.21 Las formas de los conjuntos de orbitales hibridados coinciden con las geometrías de los pares de electrones. Por ejemplo, un átomo rodeado por tres regiones de densidad electrónica está hibridado sp^2, y los tres orbitales sp^2 están dispuestos de forma trigonal plana.

Es importante recordar que la hibridación se ideó para racionalizar las geometrías moleculares observadas experimentalmente. El modelo funciona bien para las moléculas que contienen átomos centrales pequeños, en las que los pares de electrones de valencia están cerca en el espacio. Sin embargo, para los átomos centrales más grandes, los pares de electrones de la cáscara de valencia están más lejos del núcleo y hay menos repulsiones. Sus compuestos presentan estructuras que a menudo no son consistentes con la teoría VSEPR, y los orbitales hibridados no son necesarios para explicar los datos observados. Por ejemplo, hemos discutido el ángulo de enlace H-O-H en H_2O, 104,5°, que es más consistente con los orbitales híbridos sp^3 (109,5°) en el átomo central que con los orbitales 2*p* (90°). El azufre está en el mismo grupo que el oxígeno, y el H_2S tiene una estructura de Lewis similar. Sin embargo, tiene un ángulo de enlace mucho menor (92,1°), lo que indica una hibridación mucho menor en el azufre que en el oxígeno. Siguiendo hacia abajo en el grupo, el telurio es incluso mayor que el azufre, y para el H_2Te, el ángulo de enlace observado (90°) es consistente con la superposición de los orbitales 5*p*, sin invocar la hibridación. Invocamos la hibridación cuando es necesario para explicar las estructuras observadas.



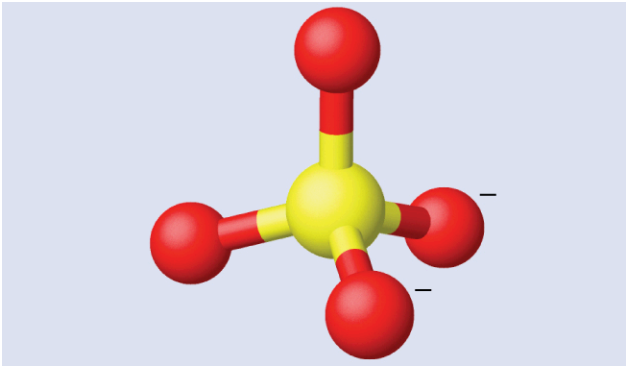
EJEMPLO 8.2

Asignación de la hibridación

El sulfato de amonio es importante como fertilizante. ¿Cuál es la hibridación del átomo de azufre en el ion sulfato, SO_4^{2-}?

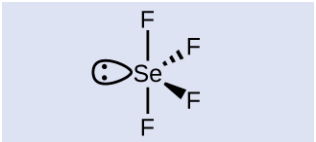
Solución

La estructura de Lewis del sulfato muestra que hay cuatro regiones de densidad electrónica. La hibridación es sp^3.



Compruebe lo aprendido

¿Cuál es la hibridación del átomo de selenio en el SeF_4?



Respuesta:

El átomo de selenio está hibridado sp^3d.

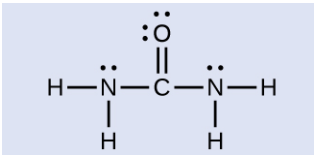
EJEMPLO 8.3

Asignación de la hibridación

La urea, $NH_2C(O)NH_2$, se utiliza a veces como fuente de nitrógeno en los fertilizantes. ¿Cuál es la hibridación del átomo de carbono en la urea?

Solución

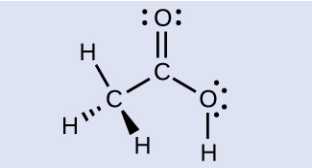
La estructura de Lewis de la urea es



El átomo de carbono está rodeado por tres regiones de densidad electrónica, situadas en una disposición trigonal plana. La hibridación en una geometría de pares de electrones trigonal plana es sp^2 (Figura 8.21), que es la hibridación del átomo de carbono en la urea.

Compruebe lo aprendido

El ácido acético, $H_3CC(O)OH$, es la molécula que da al vinagre su olor y su sabor agrio. ¿Cuál es la hibridación de los dos átomos de carbono del ácido acético?



Respuesta:

$H_3\underline{C}$, sp^3; $\underline{C}(O)OH$, sp^2

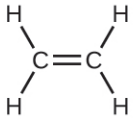
8.3 Enlaces múltiples

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir el enlace covalente múltiple en términos de superposición de orbitales atómicos.
- Relacionar el concepto de resonancia con el enlace π y la deslocalización de electrones.

El modelo de orbitales híbridos parece explicar la geometría de las moléculas con enlaces covalentes simples. ¿Es capaz también de describir moléculas que contienen dobles y triples enlaces? Ya comentamos que los enlaces múltiples están formados por enlaces σ y π. A continuación consideraremos cómo visualizar estos componentes y cómo se relacionan con los orbitales híbridos. La estructura de Lewis del eteno, C_2H_4, nos muestra que cada átomo de carbono está rodeado por otro átomo de carbono y dos átomos de hidrógeno.



Las tres regiones de enlace forman una geometría trigonal plana de pares de electrones. Así, esperamos que los enlaces σ de cada átomo de carbono se formen utilizando un conjunto de orbitales híbridos sp^2 que resultan de la hibridación de dos de los orbitales 2*p* y el orbital 2*s* (Figura 8.22). Estos orbitales forman los enlaces simples C-H y el enlace σ en el $C = C$ doble enlace (Figura 8.23). El enlace π en el doble enlace $C = C$ resulta de la superposición del tercer orbital 2*p* (restante) en cada átomo de carbono que no participa en la hibridación. Este orbital *p* no hibridado (lóbulos en rojo y azul en la Figura 8.23) es perpendicular al plano de los orbitales híbridos sp^2. Así, los orbitales 2*p* no hibridados se superponen de forma lateral, por encima y por debajo del eje internuclear (Figura 8.23) y forman un enlace π.

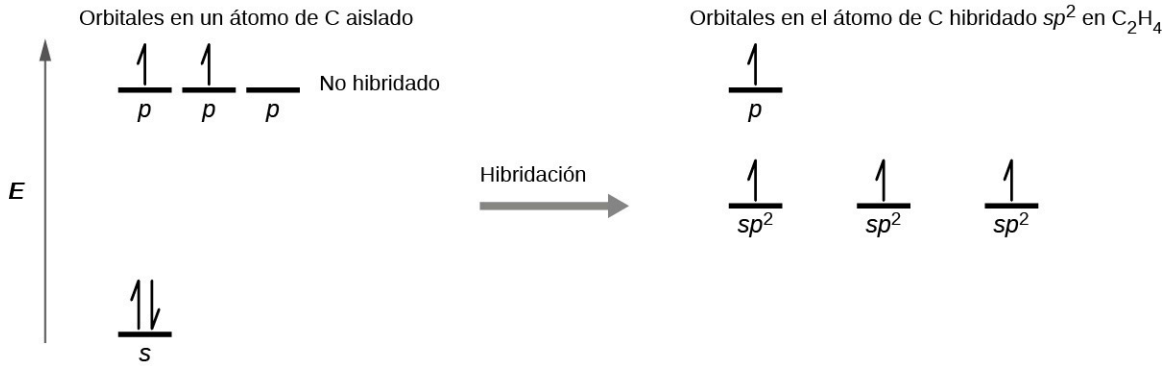


FIGURA 8.22 En el eteno, cada átomo de carbono está hibridado sp^2, y los orbitales sp^2 y el orbital *p* están ocupados individualmente. Los orbitales híbridos se superponen para formar enlaces σ, mientras que los orbitales *p* de cada átomo de carbono se superponen para formar un enlace π.

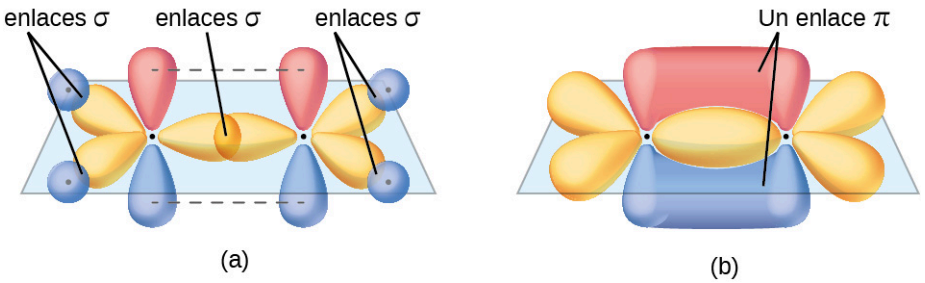


FIGURA 8.23 En la molécula de eteno, C_2H_4, hay (a) cinco enlaces σ. Un enlace C-C σ resulta de la superposición de orbitales híbridos sp^2 en el átomo de carbono con un orbital híbrido sp^2 en el otro átomo de carbono. Cuatro enlaces C-H resultan de la superposición entre los orbitales sp^2 de los átomos de C con los orbitales *s* de los átomos de hidrógeno. (b) El enlace π se forma por la superposición lado a lado de los dos orbitales *p* no hibridados en los dos átomos de carbono. Los dos lóbulos del enlace π están por encima y por debajo del plano del sistema σ.

En una molécula de eteno, los cuatro átomos de hidrógeno y los dos átomos de carbono están todos en el mismo plano. Si los dos planos de los orbitales híbridos sp^2 estuvieran inclinados uno respecto al otro, los orbitales *p* no estarían orientados para superponerse eficazmente y crear el enlace π. La configuración planar de la molécula de eteno se produce porque es la disposición de enlace más estable. Esta es una diferencia significativa entre los enlaces σ y π; la rotación alrededor de los enlaces simples (σ) se produce fácilmente porque la superposición orbital de extremo a extremo no depende de la orientación relativa de los orbitales de cada átomo del enlace. En otras palabras, la rotación alrededor del eje internuclear no cambia el grado de superposición de los orbitales de enlace σ porque la densidad de electrones de enlace es simétrica respecto al eje. La rotación alrededor del eje internuclear es mucho más difícil para los enlaces múltiples; sin embargo, esto alteraría drásticamente la superposición fuera del eje de los orbitales de enlace π, rompiendo esencialmente el enlace π.

En las moléculas con orbitales híbridos *sp*, quedan dos orbitales *p* no hibridados en el átomo (Figura 8.24). Esta situación la encontramos en el acetileno, $H\text{-}C{\equiv}C\text{-}H$, que es una molécula lineal. Los orbitales híbridos *sp* de los dos átomos de carbono se superponen de extremo a extremo para formar un enlace σ entre los átomos de carbono (Figura 8.25). Los orbitales *sp* restantes forman enlaces σ con átomos de hidrógeno. Los dos orbitales *p* no hibridados por carbono están colocados de tal manera que se superponen uno al lado del otro y, por tanto, forman dos enlaces π. Así, los dos átomos de carbono del acetileno están unidos por un enlace σ y dos enlaces π, dando lugar a un triple enlace.

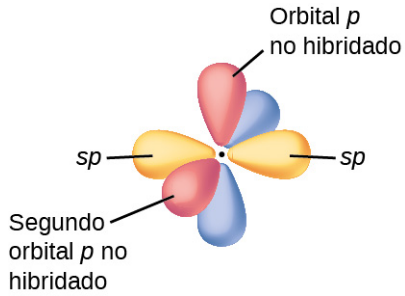


FIGURA 8.24 Diagrama de los dos orbitales híbridos *sp* lineales de un átomo de carbono, que se encuentran en línea recta, y los dos orbitales *p* no hibridados en ángulos perpendiculares.

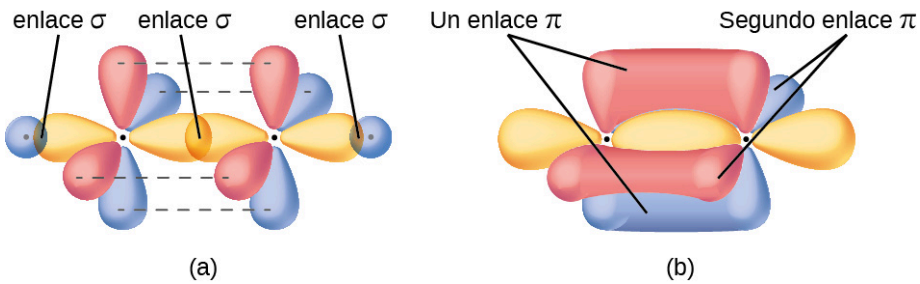


FIGURA 8.25 (a) En la molécula de acetileno, C_2H_2, hay dos enlaces C-H σ y un triple enlace $C \equiv C$ que implica un enlace C-C σ y dos enlaces C-C π. Las líneas discontinuas, cada una de las cuales conecta dos lóbulos, indican la superposición lado a lado de los cuatro orbitales *p* no hibridados. (b) Esto muestra el esquema general de los enlaces en el C_2H_2. Los dos lóbulos de cada uno de los enlaces π se sitúan uno frente al otro alrededor de la línea del enlace C-C σ.

En la hibridación solo intervienen los enlaces σ, los pares de electrones solitarios y los electrones simples no apareados (radicales). Las estructuras exhiben estas características describen la correcta hibridación de los átomos. Sin embargo, muchas estructuras también incluyen formas de resonancia. Recuerde que las formas de resonancia se producen cuando son posibles varias disposiciones de los enlaces π. Dado que la disposición de los enlaces π implica solo los orbitales no hibridados, la resonancia no influye en la asignación de la hibridación.

Por ejemplo, la molécula de benceno tiene dos formas de resonancia (Figura 8.26). Podemos utilizar cualquiera de estas formas para determinar que cada uno de los átomos de carbono está unido a otros tres átomos sin pares solitarios, por lo que la hibridación correcta es sp^2. Los electrones de los orbitales *p* no hibridados forman enlaces π. Ninguna de las dos estructuras de resonancia describe completamente los electrones de los enlaces π. No están localizados en una posición u otra, sino que en realidad están deslocalizados por todo el anillo. La teoría de enlace de valencia no aborda fácilmente la deslocalización. El enlace en las moléculas con formas de resonancia se describe mejor mediante la teoría de los orbitales moleculares (consulte el siguiente módulo).

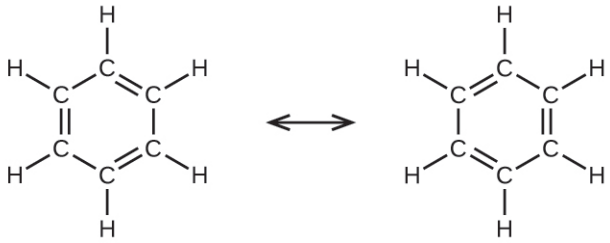


FIGURA 8.26 Cada átomo de carbono del benceno, C_6H_6, está hibridado sp^2, independientemente de la forma de resonancia que se considere. Los electrones de los enlaces π no están localizados en un conjunto de orbitales *p* o en otro, sino deslocalizados en toda la molécula.

EJEMPLO 8.4

Asignación de la hibridación que implica la resonancia

Algunas lluvias ácidas son el resultado de la reacción del dióxido de azufre con el vapor de agua atmosférico, seguida de la formación de ácido sulfúrico. El dióxido de azufre, SO_2, es un componente principal de los gases volcánicos, así como un producto de la combustión del carbón que contiene azufre. ¿Cuál es la hibridación del átomo de S en el SO_2?

Solución

Las estructuras de resonancia del SO_2 son



El átomo de azufre está rodeado por dos enlaces y un par solitario de electrones en cualquier estructura de resonancia. Por lo tanto, la geometría del par de electrones es trigonal plana, y la hibridación del átomo de azufre es sp^2.

Compruebe lo aprendido

Otro ácido de la lluvia ácida es el ácido nítrico, HNO_3, que se produce por la reacción del dióxido de nitrógeno, NO_2, con el vapor de agua atmosférico. ¿Cuál es la hibridación del átomo de nitrógeno en el NO_2? (Nota: el electrón solitario del nitrógeno ocupa un orbital hibridado como lo haría un par solitario).

Respuesta:

sp^2

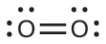
8.4 Teoría de los orbitales moleculares

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Resumir el enfoque básico de la mecánica cuántica para derivar los orbitales moleculares a partir de los orbitales atómicos.
- Describir los rasgos de los orbitales moleculares de enlace y antienlace.
- Calcular los órdenes de enlace a partir de las configuraciones electrónicas moleculares.
- Escribir configuraciones electrónicas moleculares para moléculas diatómicas de primera y segunda fila.
- Relacionar estas configuraciones electrónicas con las estabilidades y propiedades magnéticas de las moléculas.

En casi todas las moléculas covalentes que existen, ahora podemos dibujar la estructura de Lewis, predecir la geometría de pares de electrones así como la geometría molecular y acercarnos a la predicción de los ángulos de enlace. Sin embargo, una de las moléculas más importantes que conocemos, la molécula de oxígeno O_2, presenta un problema con respecto a su estructura de Lewis. Escribiríamos la siguiente estructura de Lewis para el O_2:



Esta estructura electrónica cumple todas las reglas de la teoría de Lewis. Hay un doble enlace O=O, y cada átomo de oxígeno tiene ocho electrones a su alrededor. Sin embargo, esta imagen no concuerda con el comportamiento magnético del oxígeno. Por sí mismo, el O_2 no es magnético, pero lo atraen los campos magnéticos. Así, cuando vertemos oxígeno líquido frente a un imán fuerte, se acumula entre los polos del imán y desafía la gravedad, como en la Figura 8.1. Esta atracción hacia un campo magnético se denomina **paramagnetismo**, y aparece en las moléculas que tienen electrones no apareados. Sin embargo, la estructura de Lewis del O_2 indica que todos los electrones están emparejados. ¿Cómo se explica esta discrepancia?

La susceptibilidad magnética mide la fuerza experimentada por una sustancia en un campo magnético. Cuando comparamos el peso de una muestra con el peso medido en un campo magnético (Figura 8.27), las muestras paramagnéticas atraídas por el imán parecerán más pesadas debido a la fuerza ejercida por el campo magnético. Podemos calcular el número de electrones no apareados en función del aumento de peso.

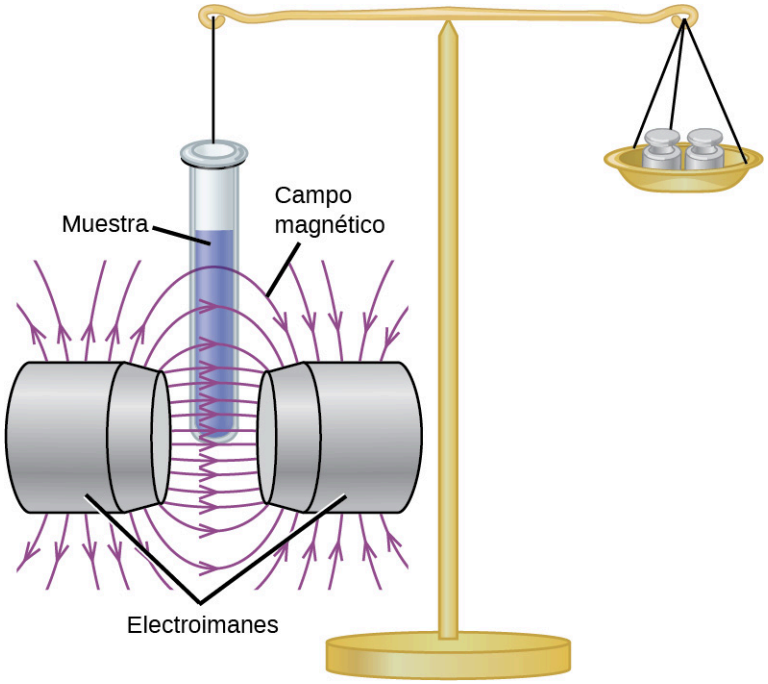


FIGURA 8.27 Una balanza Gouy compara la masa de una muestra en presencia de un campo magnético con la masa con el electroimán apagado para determinar el número de electrones no apareados en una muestra.

Los experimentos demuestran que cada molécula de O_2 tiene dos electrones no apareados. El modelo de estructura

de Lewis no predice la presencia de estos dos electrones no apareados. A diferencia del oxígeno, el peso aparente de la mayoría de las moléculas disminuye ligeramente en presencia de un campo magnético no homogéneo. Los materiales en los que todos los electrones están emparejados son **diamagnéticos** y repelen débilmente un campo magnético. Los materiales paramagnéticos y diamagnéticos no actúan como imanes permanentes. Solo en presencia de un campo magnético aplicado demuestran atracción o repulsión.

ENLACE AL APRENDIZAJE

El agua, como la mayoría de las moléculas, contiene todos los electrones emparejados. Los seres vivos contienen un gran porcentaje de agua, por lo que muestran un comportamiento diamagnético. Si se coloca una rana cerca de un imán suficientemente grande, levitará. Puede ver videos (http://openstax.org/l/16diamagnetic) de ranas flotantes diamagnéticas, fresas y mucho más.

La teoría de los orbitales moleculares (molecular orbital theory, MO) ofrece una explicación del enlace químico que explica el paramagnetismo de la molécula de oxígeno. También explica el enlace en una serie de otras moléculas, como las violaciones de la regla del octeto y más moléculas con enlaces más complicados (más allá del alcance de este texto) que son difíciles de describir con estructuras de Lewis. Además, proporciona un modelo para describir las energías de los electrones en una molécula y la ubicación probable de estos. A diferencia de la teoría de enlace de valencia, que utiliza orbitales híbridos que se asignan a un átomo específico, la teoría MO utiliza la combinación de orbitales atómicos para producir orbitales moleculares que están *deslocalizados* en toda la molécula en lugar de estar localizados en sus átomos constituyentes. La teoría MO también nos ayuda a entender por qué algunas sustancias son conductoras de la electricidad, otras son semiconductoras y otras son aislantes. La Tabla 8.2 resume los puntos principales de las dos teorías complementarias del enlace. Ambas teorías proporcionan formas diferentes y útiles de describir la estructura molecular.

Comparación de las teorías de enlace

Teoría de enlace de valencia	Teoría de los orbitales moleculares
considera que los enlaces están localizados entre un par de átomos.	considera los electrones deslocalizados en toda la molécula.
crea enlaces a partir de la superposición de orbitales atómicos (*s, p, d*...) y orbitales híbridos (*sp, sp*^{2}, *sp*^{3}...).	combina orbitales atómicos para formar orbitales moleculares (σ, σ*, π, π*).
forma enlaces σ o π.	crea interacciones de enlace y antienlace en función de los orbitales que se llenan.
predice la forma molecular con base en el número de regiones de densidad electrónica.	predice la disposición de los electrones en las moléculas.
necesita múltiples estructuras para describir la resonancia.	

TABLA 8.2

La **teoría de los orbitales moleculares** describe la distribución de los electrones en las moléculas del mismo modo que la distribución de los electrones en los átomos se describe mediante los orbitales atómicos. Mediante la mecánica cuántica, el comportamiento de un electrón en una molécula se sigue describiendo a través de una función de onda, Ψ, análoga al comportamiento en un átomo. Al igual que los electrones alrededor de los átomos aislados, los electrones alrededor de los átomos en las moléculas están limitados a energías discretas (cuantizadas). La región del espacio en la que es probable que se encuentre un electrón de valencia en una molécula se llama **orbital molecular (Ψ^2)**. Al igual que un orbital atómico, un orbital molecular está lleno cuando contiene dos electrones con espín opuesto.

Consideraremos los orbitales moleculares en moléculas compuestas por dos átomos idénticos (H_2 o Cl_2, por

ejemplo). Estas moléculas se denominan **moléculas diatómicas homonucleares**. En estas moléculas diatómicas se dan varios tipos de orbitales moleculares.

El proceso matemático de combinación de orbitales atómicos para generar orbitales moleculares se denomina **combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA)**. La función de onda describe las propiedades ondulatorias de un electrón. Los orbitales moleculares son combinaciones de funciones de onda de orbitales atómicos. La combinación de ondas puede dar lugar a una interferencia constructiva, en la que los picos se alinean con las crestas, o a una interferencia destructiva, en la que los picos se alinean con las depresiones o valles (Figura 8.28). En los orbitales, las ondas son tridimensionales y se combinan con las ondas en fase produciendo regiones con mayor probabilidad de densidad de electrones y con las ondas fuera de fase produciendo nodos o regiones sin densidad de electrones.

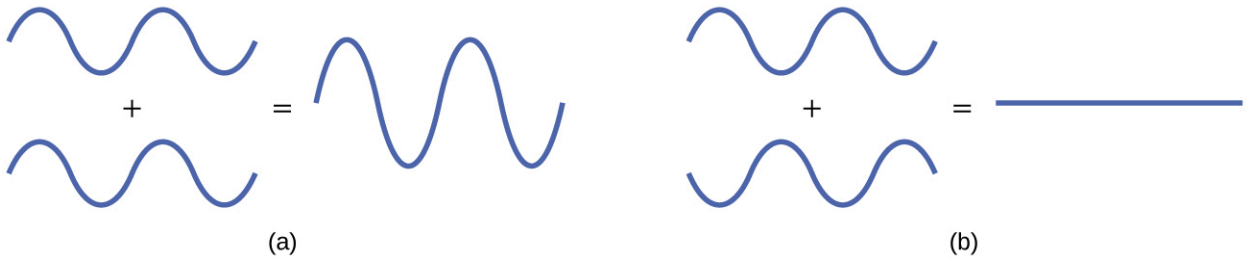


FIGURA 8.28 (a) Cuando las ondas en fase se combinan, la interferencia constructiva produce una onda con mayor amplitud. (b) Cuando las ondas fuera de fase se combinan, la interferencia destructiva produce una onda con menor (o ninguna) amplitud.

Hay dos tipos de orbitales moleculares que pueden formarse a partir de la superposición de dos orbitales atómicos *s* en átomos adyacentes. Los dos tipos se ilustran en la Figura 8.29. La combinación en fase produce un **orbital molecular$_s$** de menor energía (se lee como "sigma-s") en el que la mayor parte de la densidad de electrones está directamente entre los núcleos. La adición fuera de fase (que también puede considerarse como una sustracción de las funciones de onda) produce una energía mayor σ_s^* **orbital molecular** (se lee como "sigma-s-asterisco") en la que hay un nodo entre los núcleos. El asterisco significa que el orbital es un orbital de antienlace. Los electrones en un orbital σ_s son atraídos por ambos núcleos al mismo tiempo y son más estables (de menor energía) de lo que serían en los átomos aislados. La adición de electrones a estos orbitales crea una fuerza que mantiene unidos los dos núcleos, por lo que llamamos a estos orbitales **orbitales de enlace**. Los electrones en los orbitales σ_s^* se encuentran bien alejados de la región entre los dos núcleos. La fuerza de atracción entre los núcleos y estos electrones separa los dos núcleos. Por lo tanto, estos orbitales se denominan **orbitales de antienlace**. Los electrones llenan el orbital de enlace de menor energía antes que el orbital de antienlace de mayor energía, al igual que llenan los orbitales atómicos de menor energía antes que los de mayor energía.

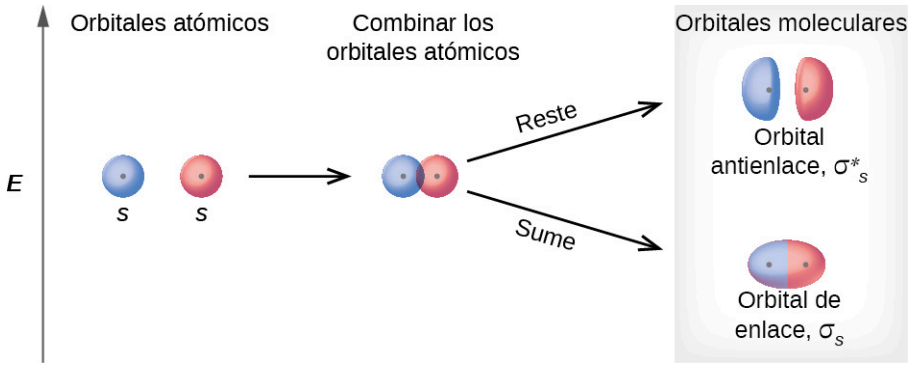


FIGURA 8.29 Los orbitales moleculares sigma (σ) y sigma-asterisco (σ*) están formados por la combinación de dos orbitales atómicos *s*. Los puntos (·) indican la ubicación de los núcleos.

ENLACE AL APRENDIZAJE

En el sitio web de Orbitron se pueden ver animaciones (http://openstax.org/l/16molecorbital) que visualizan los orbitales atómicos calculados que se combinan para formar diversos orbitales moleculares.

En los orbitales *p*, la función de onda da lugar a dos lóbulos con fases opuestas, de forma análoga a cuando una onda bidimensional tiene partes por encima y por debajo de la media. Indicamos las fases sombreando los lóbulos

orbitales de diferentes colores. Cuando los lóbulos orbitales de la misma fase se superponen, la interferencia de onda constructiva aumenta la densidad de electrones. Cuando las regiones de fase opuesta se superponen, la interferencia de onda destructiva disminuye la densidad de electrones y crea nodos. Cuando los orbitales *p* se superponen de extremo a extremo, crean orbitales σ y σ* (Figura 8.30). Si dos átomos están situados a lo largo del eje *x* en un sistema de coordenadas cartesianas, los dos orbitales p_x se superponen de extremo a extremo y forman σ_{px} (enlace) y σ^*_{px} (antienlace) (se lee como "sigma-p-x" y "asterisco sigma-p-x", respectivamente). Al igual que en el caso de la superposición de orbitales *s*, el asterisco indica el orbital con un nodo entre los núcleos, que es un orbital de antienlace de mayor energía.

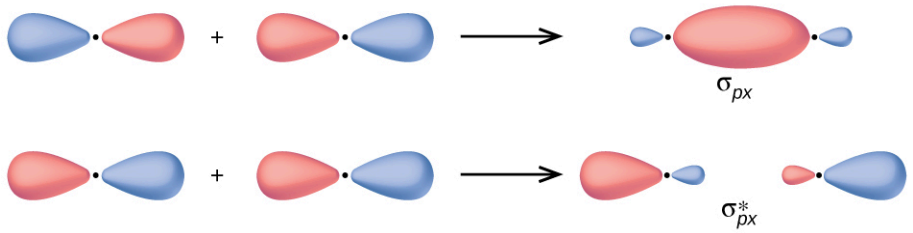


FIGURA 8.30 La combinación de las funciones de onda de dos orbitales atómicos *p* a lo largo del eje internuclear crea dos orbitales moleculares, σ_p y σ^*_p.

La superposición lateral de dos orbitales *p* da lugar a un **orbital molecular de enlace pi (π)** y a un **orbital molecular de antienlace π***, como se muestra en la Figura 8.31. En la teoría de enlace de valencia, describimos los enlaces π como si contuvieran un plano nodal que contiene el eje internuclear y es perpendicular a los lóbulos de los orbitales *p*, con densidad electrónica a ambos lados del nodo. En la teoría del orbital molecular, describimos el orbital π con esta misma forma, y existe un enlace π cuando este orbital contiene electrones. Los electrones de este orbital interactúan con ambos núcleos y ayudan a mantener unidos a los dos átomos, lo que lo convierte en un orbital de enlace. En la combinación fuera de fase, se crean dos planos nodales, uno a lo largo del eje internuclear y otro perpendicular entre los núcleos.

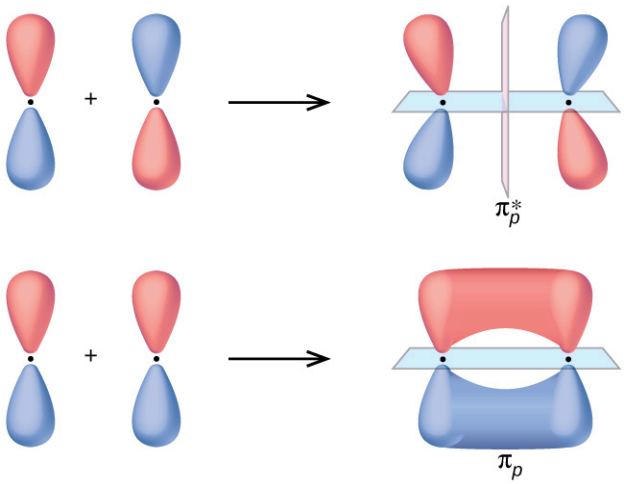


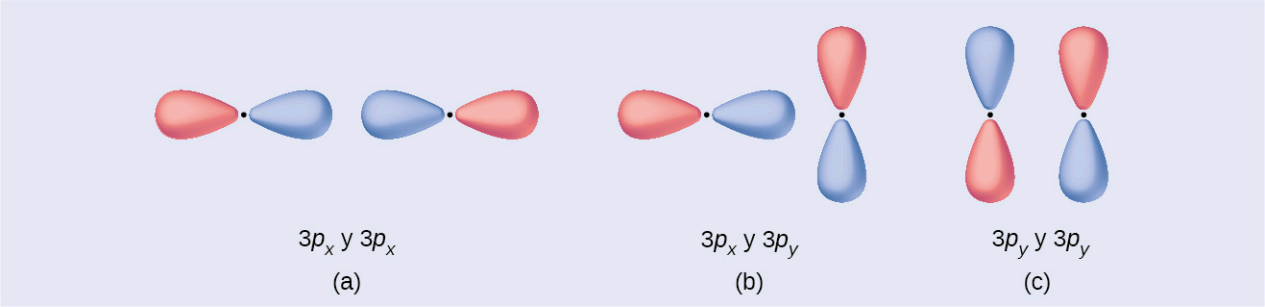
FIGURA 8.31 La superposición lateral de cada uno de los dos orbitales *p* da lugar a la formación de dos orbitales moleculares π. La combinación de los orbitales fuera de fase da como resultado un orbital molecular de antienlace con dos nodos. Una contiene el eje internuclear y la otra es perpendicular al eje. La combinación de los orbitales en fase resulta en un orbital de enlace. Hay un nodo (azul) que contiene el eje internuclear con los dos lóbulos de la órbita situados por encima y por debajo de este nodo.

En los orbitales moleculares de las moléculas diatómicas, cada átomo tiene también dos conjuntos de orbitales *p* orientados uno al lado del otro (p_y y p_z), por lo que estos cuatro orbitales atómicos se combinan por parejas para crear dos orbitales π y dos orbitales π*. Los valores π_{py} y π^*_{py} están orientados en ángulo recto con respecto a los orbitales π_{pz} y los orbitales π^*_{pz}. Excepto por su orientación, orbitales los π_{py} y π_{pz} son idénticos y tienen la misma energía; son **orbitales degenerados.** Los orbitales de antienlace π^*_{py} y π^*_{pz} también son degenerados e idénticos excepto por su orientación. Un total de seis orbitales moleculares resulta de la combinación de los seis orbitales *p* atómicos en dos átomos: σ_{px} y σ^*_{px}, π_{py} y π^*_{py}, π_{pz} y π^*_{pz}.

EJEMPLO 8.5

Orbitales moleculares

Prediga qué tipo de orbital molecular (si es que hay alguno) resultaría de la adición de las funciones de onda para que cada par de orbitales mostrados se superponga. Todos estos orbitales son similares en energía.



Solución

(a) es una combinación en fase, dando lugar a un orbital σ_{3p}

(b) no dará lugar a un nuevo orbital porque la componente en fase (abajo) y la componente fuera de fase (arriba) se anulan. Solo los orbitales con la alineación correcta pueden combinarse.

(c) es una combinación fuera de fase, que da lugar a un orbital π^*_{3p}.

Compruebe lo aprendido

Marque el orbital molecular mostrado como σ o π, de enlace o antienlace e indique dónde se produce el nodo.



Respuesta:

El orbital está situado a lo largo del eje internuclear, por lo que es un orbital σ. Hay un nodo que biseca el eje internuclear, por lo que es un orbital de antienlace



Retrato de un químico

Walter Kohn: Premio Nobel

Walter Kohn (Figura 8.32) es un físico teórico que estudia la estructura electrónica de los sólidos. Su trabajo combina los principios de la mecánica cuántica con técnicas matemáticas avanzadas. Esta técnica, denominada teoría del funcionamiento de la densidad, permite calcular las propiedades de los orbitales moleculares, incluidas su forma y sus energías. Kohn y el matemático John Pople fueron galardonados con el Premio Nobel de Química en 1998 por sus contribuciones a la comprensión de la estructura electrónica. Kohn también hizo importantes contribuciones a la física de los semiconductores.



FIGURA 8.32 Walter Kohn desarrolló métodos para describir los orbitales moleculares (créditos: imagen cortesía de Walter Kohn).

La biografía de Kohn ha sido notable también fuera del ámbito de la química física. Nació en Austria y durante la Segunda Guerra Mundial formó parte del programa Kindertransport que rescató a 10.000 niños del régimen nazi. Sus trabajos de verano incluían descubrir depósitos de oro en Canadá y ayudar a Polaroid a explicar cómo funcionaba su película instantánea. El Dr. Kohn falleció en 2016 a la edad de 93 años.

CÓMO SE INTERCONECTAN LAS CIENCIAS

Química computacional en el diseño de fármacos

Aunque las descripciones de los enlaces descritas en este capítulo incluyen muchos conceptos teóricos, también tienen muchas aplicaciones prácticas en el mundo real. Por ejemplo, el diseño de fármacos es un campo importante que utiliza nuestra comprensión del enlace químico para desarrollar productos farmacéuticos. Esta área de estudio interdisciplinar utiliza la biología (la comprensión de las enfermedades y su funcionamiento) para identificar objetivos específicos, como un sitio de unión que está involucrado en una vía de la enfermedad. Al modelar las estructuras del sitio de unión y de los posibles fármacos, los químicos computacionales pueden predecir qué estructuras pueden encajar y con qué eficacia se unirán (consulte la Figura 8.33). Miles de candidatos potenciales pueden reducirse a unos pocos de los más prometedores. Estas moléculas candidatas se someten a pruebas minuciosas para determinar los efectos secundarios, la eficacia de su transporte por el organismo y otros factores. Se han descubierto decenas de nuevos fármacos importantes con la ayuda de la química computacional, y hay nuevos proyectos de investigación en marcha.

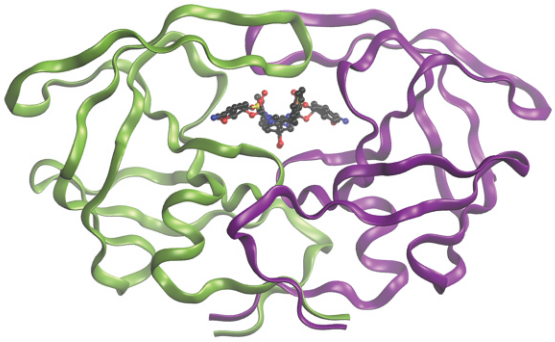


FIGURA 8.33 La molécula mostrada, la proteasa del VIH-1, es un objetivo importante para la investigación farmacéutica. Al diseñar moléculas que se unen a esta proteína, los científicos son capaces de inhibir drásticamente el progreso de la enfermedad.

Diagramas de energía orbital molecular

Los niveles de energía relativos de los orbitales atómicos y moleculares se suelen mostrar en un **diagrama de orbitales moleculares** (Figura 8.34). En una molécula diatómica, los orbitales atómicos de un átomo se muestran a la izquierda, y los del otro átomo a la derecha. Cada línea horizontal representa un orbital que puede contener dos electrones. Los orbitales moleculares formados por la combinación de los orbitales atómicos se muestran en el centro. Las líneas discontinuas muestran qué orbitales atómicos se combinan para formar los orbitales moleculares. Por cada par de orbitales atómicos que se combinan, resulta un orbital molecular de menor energía (de enlace) y un orbital de mayor energía (antienlace). Así podemos ver que la combinación de los seis orbitales atómicos 2*p* da como resultado tres orbitales de enlace (uno σ y dos π) y tres orbitales de antienlace (uno σ* y dos π*).

Predecimos la distribución de los electrones en estos orbitales moleculares llenando los orbitales de la misma manera que llenamos los orbitales atómicos, por el principio de Aufbau. Los orbitales de menor energía se llenan primero, los electrones se reparten entre los orbitales degenerados antes de emparejarse, y cada orbital puede contener un máximo de dos electrones con espines opuestos (Figura 8.34). Al igual que escribimos las configuraciones electrónicas de los átomos, podemos escribir la configuración electrónica molecular enumerando los orbitales con superíndices que indican el número de electrones presentes. Para mayor claridad, colocamos paréntesis alrededor de los orbitales moleculares con la misma energía. En este caso, cada orbital tiene una energía diferente, por lo que los paréntesis separan cada orbital. Por lo tanto, esperaríamos que una molécula diatómica o un ion que contenga siete electrones (como Be_2^+) tendría la configuración electrónica molecular $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^1$. Es habitual omitir los electrones del núcleo en los diagramas y configuraciones de orbitales moleculares e incluir solo los electrones de valencia.

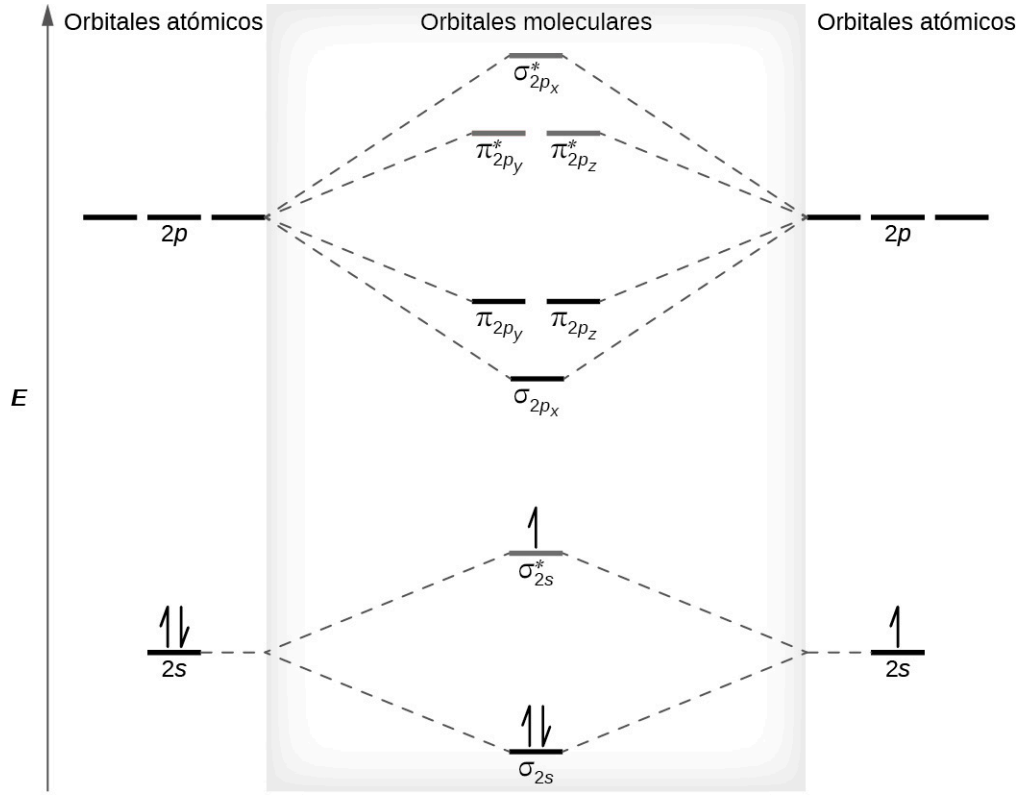


FIGURA 8.34 Este es el diagrama de orbitales moleculares para el diatómico homonuclear Be_2^+, mostrando los orbitales moleculares de la capa de valencia solamente. Los orbitales moleculares se llenan de la misma manera que los orbitales atómicos, utilizando el principio de Aufbau y la regla de Hund.

Orden de enlace

El diagrama de orbitales moleculares rellenos muestra el número de electrones en los orbitales moleculares de enlace y antienlace. La contribución neta de los electrones a la fuerza de enlace de una molécula se identifica determinando el **orden de enlace** que resulta del llenado de los orbitales moleculares por los electrones.

Al utilizar las estructuras de Lewis para describir la distribución de los electrones en las moléculas, definimos el orden de enlace como el número de pares de electrones de enlace entre dos átomos. Así, un enlace simple tiene un orden de enlace 1, un doble enlace tiene un orden de enlace 2 y un triple enlace tiene un orden de enlace 3. Definimos el orden de los enlaces de forma diferente cuando utilizamos la descripción del orbital molecular de la distribución de los electrones, pero el orden de los enlaces resultante suele ser el mismo. La técnica MO es más precisa y puede manejar casos en los que el método de la estructura de Lewis falla, pero ambos métodos describen el mismo fenómeno.

En el modelo de orbital molecular, un electrón contribuye a una interacción de enlace si ocupa un orbital de enlace y contribuye a una interacción de antienlace si ocupa un orbital de antienlace. El orden de los enlaces se calcula restando los electrones desestabilizadores (antienlace) de los estabilizadores (enlace). Como un enlace está formado por dos electrones, dividimos entre dos para obtener el orden del enlace. Podemos determinar el orden de los enlaces con la siguiente ecuación:

$$\text{orden de enlace} = \frac{(\text{número de electrones de enlace}) - (\text{número de electrones de antienlace})}{2}$$

El orden de un enlace covalente es una guía para su fuerza; un enlace entre dos átomos dados se hace más fuerte a medida que el orden del enlace aumenta (Tabla 8.1). Si la distribución de electrones en los orbitales moleculares entre dos átomos es tal que el enlace resultante tendría un orden de enlace cero, no se forma un enlace estable. A continuación, veremos algunos ejemplos concretos de diagramas de MO y órdenes de enlace.

El enlace en las moléculas diatómicas

Una molécula de dihidrógeno (H_2) se forma a partir de dos átomos de hidrógeno. Cuando los orbitales atómicos de los dos átomos se combinan, los electrones ocupan el orbital molecular de menor energía, el orbital de enlace σ_{1s}. Una molécula de dihidrógeno, H_2, se forma fácilmente porque la energía de una molécula de H_2 es menor que la de dos átomos de H. El orbital σ_{1s} que contiene ambos electrones es de menor energía que cualquiera de los dos orbitales atómicos 1*s*.

Un orbital molecular puede contener dos electrones, por lo que ambos electrones de la molécula de H_2 están en el orbital de enlace σ_{1s}; la configuración electrónica es $(\sigma_{1s})^2$. Representamos esta configuración mediante un diagrama de energía orbital molecular (Figura 8.35) en el que una sola flecha hacia arriba indica un electrón en un orbital, y dos flechas (hacia arriba y hacia abajo) indican dos electrones de espín opuesto.

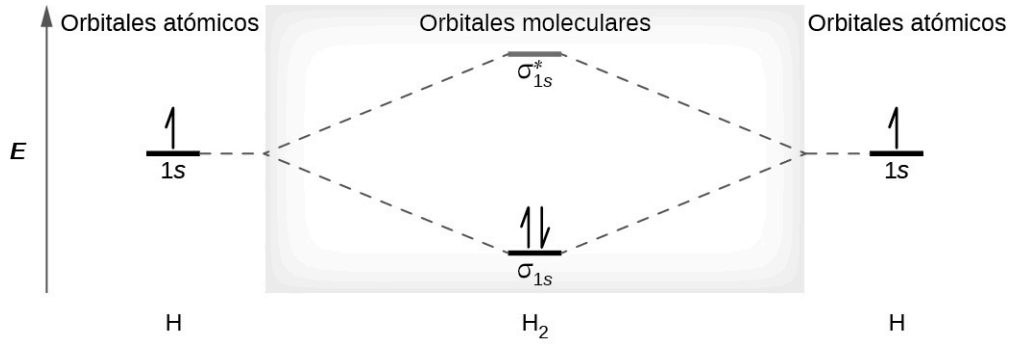


FIGURA 8.35 El diagrama de energía de los orbitales moleculares predice que el H_2 será una molécula estable con menor energía que los átomos separados.

Una molécula de dihidrógeno contiene dos electrones enlazantes y ningún electrón antienlazante, por lo que tenemos

$$\text{orden de enlace en } H_2 = \frac{(2-0)}{2} = 1$$

Dado que el orden de enlace para el enlace H-H es igual a 1, el enlace es un enlace simple.

Un átomo de helio tiene dos electrones, ambos en su orbital 1*s*. Dos átomos de helio no se combinan para formar una molécula de dihelio, He_2, con cuatro electrones, porque el efecto estabilizador de los dos electrones en el orbital de enlace de menor energía se vería compensado por el efecto desestabilizador de los dos electrones en el orbital molecular antienlace de mayor energía. Escribiríamos la configuración electrónica hipotética del He_2 como $(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2$ como en la Figura 8.36. El cambio de energía neto sería cero, por lo que no hay fuerza motriz para que los átomos de helio formen la molécula diatómica. De hecho, el helio existe como átomos discretos y no como moléculas diatómicas. El orden de los enlaces en una hipotética molécula de dihelio sería cero.

$$\text{orden de enlace en } He_2 = \frac{(2-2)}{2} = 0$$

Un orden de enlace de cero indica que no se forma ningún enlace entre dos átomos.

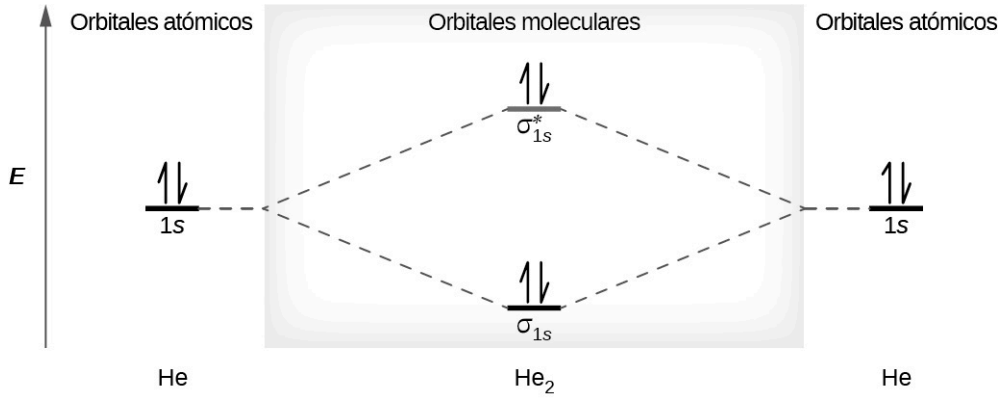


FIGURA 8.36 El diagrama de energía de los orbitales moleculares predice que el He_2 no será una molécula estable, ya que tiene el mismo número de electrones enlazantes y antienlazantes.

Las moléculas diatómicas del segundo periodo

Los átomos del segundo periodo de la tabla periódica podrían formar ocho posibles moléculas diatómicas homonucleares: Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2, O_2, F_2, y Ne_2. Sin embargo, podemos predecir que la molécula de Be_2 y la de Ne_2 no serían estables. Esto lo podemos ver considerando las configuraciones electrónicas moleculares (Tabla 8.3).

Predecimos las configuraciones electrónicas de los orbitales de valencia de las moléculas de la misma manera que las configuraciones electrónicas de los átomos. Los electrones de valencia se asignan a los orbitales moleculares de valencia con las energías más bajas posibles. De acuerdo con la regla de Hund, siempre que haya dos o más orbitales moleculares degenerados, los electrones llenan cada orbital de ese tipo de forma individual antes de que se produzca cualquier emparejamiento de electrones.

Como vimos en la teoría de enlace de valencia, los enlaces σ son generalmente más estables que los enlaces π formados a partir de orbitales atómicos degenerados. Del mismo modo, en la teoría de orbitales moleculares, los orbitales σ suelen ser más estables que los π. Sin embargo, no siempre es así. Los MO para los orbitales de valencia del segundo periodo se muestran en la Figura 8.37. Observando los orbitales moleculares del Ne_2, vemos que el orden es consistente con el diagrama genérico mostrado en la sección anterior. Sin embargo, para los átomos con tres o menos electrones en los orbitales *p* (del Li al N) observamos un patrón diferente, en el que el orbital σ_p es más alto en energía que el conjunto orbital π_p. Obtenga el diagrama de orbitales moleculares de un ion diatómico homonuclear añadiendo o restando electrones del diagrama de la molécula neutra.

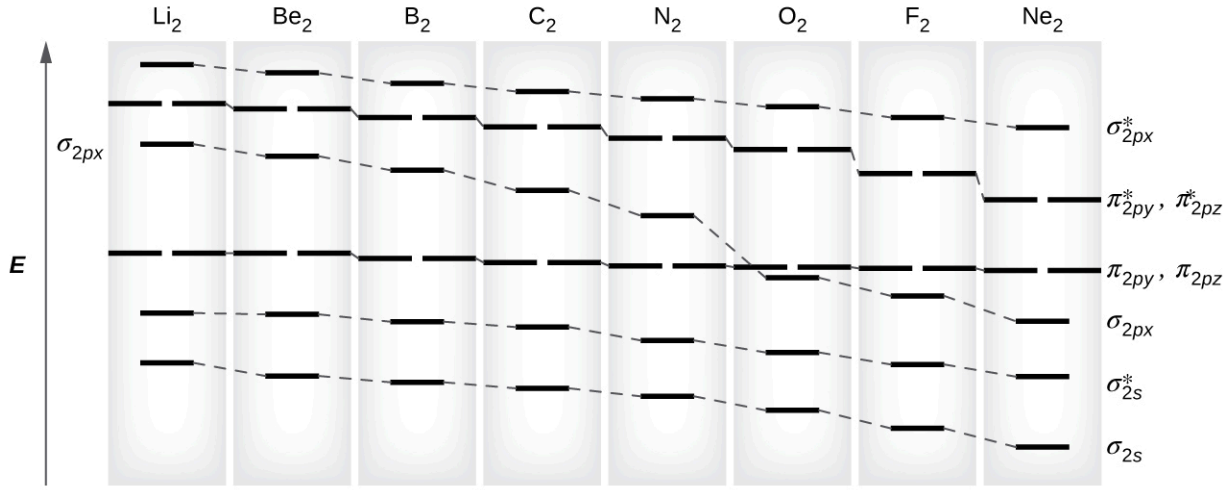


FIGURA 8.37 Esto muestra los diagramas de MO para cada molécula diatómica homonuclear en el segundo periodo. Las energías orbitales disminuyen a lo largo del periodo a medida que aumenta la carga nuclear efectiva y disminuye el radio atómico. Entre el N_2 y el O_2, el orden de los orbitales cambia.

Este cambio en el ordenamiento de los orbitales se produce debido a un fenómeno llamado **mezcla s-p**. La mezcla s-p no crea nuevos orbitales; simplemente influye en las energías de los orbitales moleculares existentes. La función de onda σ_s se combina matemáticamente con la función de onda σ_p, con el resultado de que el orbital σ_s se

vuelve más estable, y el orbital σ_p se vuelve menos estable (Figura 8.38). Del mismo modo, los orbitales de antienlace también sufren una mezcla s-p, con la σ_{s*} volviéndose más estable y la σ_{p*} volviéndose menos estable.

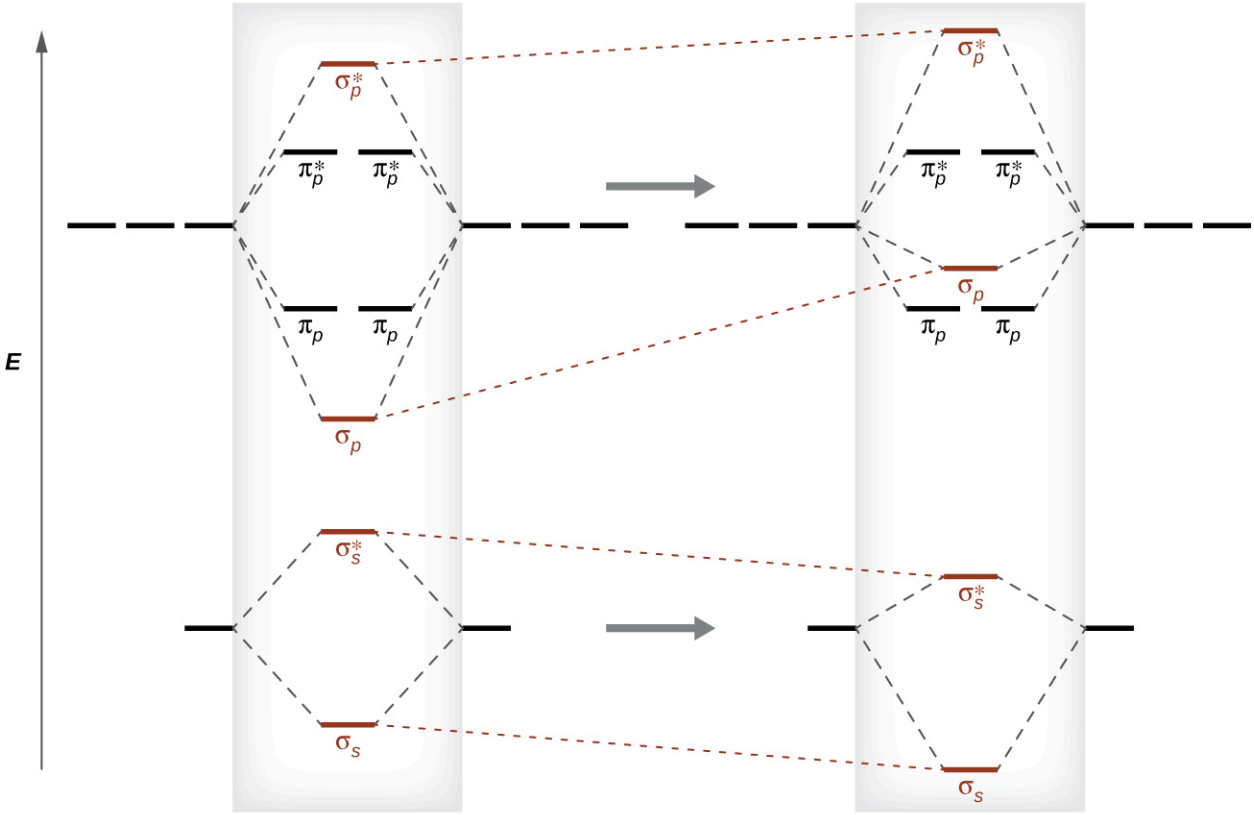


FIGURA 8.38 Sin la mezcla, el patrón de MO ocurre como se esperaba, con el orbital σ_p más bajo en energía que los orbitales π_p. Cuando se produce la mezcla s-p, los orbitales se desplazan como se muestra, con el orbital σ_p más alto en energía que los orbitales π_p.

la mezcla s-p se produce cuando los orbitales *s* y *p* tienen energías similares. La diferencia de energía entre los orbitales 2*s* y 2*p* en el O, el F y el Ne es mayor que en el Li, el Be, el B, el C y el N. Debido a esto, el O_2, el F_2, y el Ne_2 presentan una mezcla s-p insignificante (no suficiente para cambiar el ordenamiento energético), y sus diagramas de la MO siguen el patrón normal, como se muestra en la Figura 8.37. Todas las demás moléculas diatómicas de periodo 2 sí tienen mezcla s-p, lo que lleva al patrón en el que el orbital σ_p se eleva por encima del conjunto π_p.

Utilizando los diagramas de MO que se muestran en la Figura 8.37, podemos añadir los electrones y determinar la configuración electrónica molecular y el orden de los enlaces en cada una de las moléculas diatómicas. Como se muestra en la Tabla 8.3, las moléculas de Be_2 y Ne_2 tendrían un orden de enlace de 0, y estas moléculas no existen.

Configuración de electrones y orden de enlace para orbitales moleculares en moléculas diatómicas homonucleares de elementos de segundo periodo

Molécula	Configuración de los electrones	Orden de enlace
Li_2	$(\sigma_{2s})^2$	1
Be_2 (inestable)	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2$	0
B_2	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2py},\ \pi_{2pz})^2$	1

TABLA 8.3

Molécula	Configuración de los electrones	Orden de enlace
C_2	$(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\pi_{2py},\ \pi_{2pz})^4$	2
N_2	$(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\pi_{2py},\ \pi_{2pz})^4(\sigma_{2px})^2$	3
O_2	$(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py},\ \pi_{2pz})^4(\pi^*_{2py},\ \pi^*_{2pz})^2$	2
F_2	$(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py},\ \pi_{2pz})^4(\pi^*_{2py},\ \pi^*_{2pz})^4$	1
Ne_2 (inestable)	$(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py},\ \pi_{2pz})^4(\pi^*_{2py},\ \pi^*_{2pz})^4(\sigma^*_{2px})^2$	0

TABLA 8.3

La combinación de dos átomos de litio para formar una molécula de litio, Li_2 es análoga a la formación de H_2, pero los orbitales atómicos involucrados son los orbitales de valencia 2*s*. Cada uno de los dos átomos de litio tiene un electrón de valencia. Por lo tanto, tenemos dos electrones de valencia disponibles para el orbital molecular de enlace σ_{2s}. Como ambos electrones de valencia estarían en un orbital de enlace, predeciríamos que la molécula de Li_2 es estable. De hecho, la molécula está presente en una concentración apreciable en el vapor de litio a temperaturas cercanas al punto de ebullición del elemento. También se conocen todas las demás moléculas de la Tabla 8.3 con un orden de enlace superior a cero.

La molécula de O_2 tiene suficientes electrones para llenar la mitad del nivel $\left(\pi^*_{2py},\ \pi^*_{2pz}\right)$. Esperamos que los dos electrones que ocupan estos dos orbitales degenerados no estén apareados, y esta configuración electrónica molecular del el O_2 está de acuerdo con el hecho de que la molécula de oxígeno tiene dos electrones no apareados (Figura 8.40). La presencia de dos electrones no apareados ha resultado difícil de explicar mediante las estructuras de Lewis, pero la teoría de los orbitales moleculares lo explica bastante bien. De hecho, los electrones no apareados de la molécula de oxígeno proporcionan un fuerte apoyo a la teoría del orbital molecular.

CÓMO SE INTERCONECTAN LAS CIENCIAS

Teoría de bandas

Cuando dos orbitales atómicos idénticos en átomos diferentes se combinan, resultan dos orbitales moleculares (vea la Figura 8.29). El orbital de enlace tiene menor energía que los orbitales atómicos originales porque los orbitales atómicos están en fase en el orbital molecular. El orbital de antienlace es más alto en energía que los orbitales atómicos originales porque los orbitales atómicos están fuera de fase.

En un sólido, ocurren cosas similares, pero a una escala mucho mayor. Recuerde que incluso en una muestra pequeña hay un gran número de átomos (normalmente > 10^{23} átomos), y por tanto un gran número de orbitales atómicos que pueden combinarse en orbitales moleculares. Cuando se combinan *N* orbitales atómicos de valencia, todos de la misma energía y cada uno conteniendo un (1) electrón, resultarán *N*/2 orbitales de enlace (llenos) y *N*/2 orbitales de antienlace (vacíos). Cada orbital de enlace mostrará un descenso de energía ya que los orbitales atómicos están en *su mayoría* en fase, pero cada uno de los orbitales de enlace será un poco diferente y tendrá energías ligeramente diferentes. Los orbitales de antienlace mostrarán un aumento de energía ya que los orbitales atómicos están *en su mayoría* fuera de fase, pero cada uno de los orbitales de antienlace también será un poco diferente y tendrá energías ligeramente distintas. Los niveles de energía permitidos para todos los orbitales de enlace están tan juntos que forman una banda, llamada banda de valencia. Asimismo, todos los orbitales de antienlace están muy juntos y forman una banda, llamada banda de conducción. La Figura 8.39 muestra las bandas de tres clases importantes de materiales: aislantes, semiconductores y conductores.

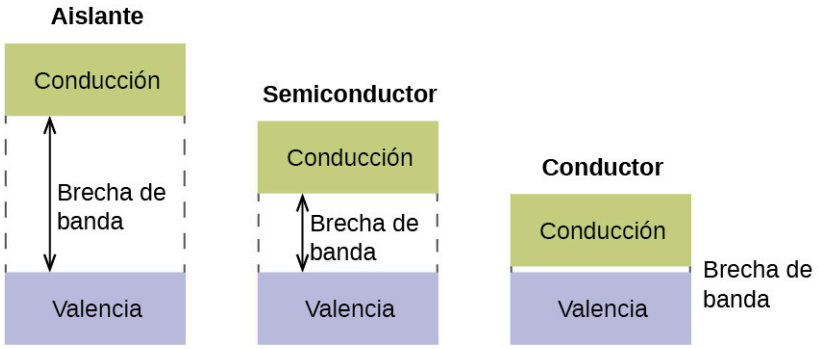


FIGURA 8.39 Los orbitales moleculares en los sólidos están tan espaciados que se describen como bandas. La banda de valencia es más baja en energía y la banda de conducción es más alta en energía. El tipo de sólido viene determinado por el tamaño de la "brecha de banda" entre las bandas de valencia y conducción. Solo se necesita una cantidad muy pequeña de energía para mover los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción en un conductor, y por eso conducen bien la electricidad. En un aislante, la brecha de banda es grande, por lo que se mueven muy pocos electrones y son malos conductores de la electricidad. Los semiconductores se encuentran en un punto intermedio: conducen la electricidad mejor que los aislantes, pero no tan bien como los conductores.

Para conducir la electricidad, los electrones deben pasar de la banda de valencia llena a la banda de conducción vacía, donde pueden moverse por todo el sólido. El tamaño de la brecha de banda, o la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la inferior de la banda de conducción, determina la facilidad con la que se mueven los electrones entre las bandas. Solo se necesita una pequeña cantidad de energía en un conductor porque la brecha de banda es muy pequeña. Esta pequeña diferencia de energía es "fácil" de superar, por lo que son buenos conductores de la electricidad. En un aislante, la brecha de banda es tan "grande" que muy pocos electrones se mueven hacia la banda de conducción; como resultado, los aislantes son malos conductores de electricidad. Los semiconductores conducen la electricidad cuando se les proporciona una cantidad "moderada" de energía para que los electrones salgan de la banda de valencia y entren en la banda de conducción. Los semiconductores, como el silicio, se encuentran en muchos aparatos electrónicos.

Los semiconductores se utilizan en dispositivos como computadoras, teléfonos inteligentes y células solares. Las células solares producen electricidad cuando la luz proporciona la energía para mover los electrones fuera de la banda de valencia. La electricidad generada puede utilizarse para alimentar una luz o una herramienta, o puede almacenarse para su uso posterior cargando una batería. En diciembre de 2014, hasta el 46 % de la energía de la luz solar podía convertirse en electricidad mediante células solares.

EJEMPLO 8.6

Diagramas de orbitales moleculares, orden de enlace y número de electrones no apareados

Dibuje el diagrama de orbitales moleculares de la molécula de oxígeno, O_2. A partir de este diagrama, calcule el orden de los enlaces en el O_2. ¿Cómo explica este diagrama el paramagnetismo del O_2?

Solución

Dibujamos un diagrama de energía orbital molecular similar al que se muestra en la Figura 8.37. Cada átomo de oxígeno aporta seis electrones, por lo que el diagrama aparece como se muestra en la Figura 8.40.

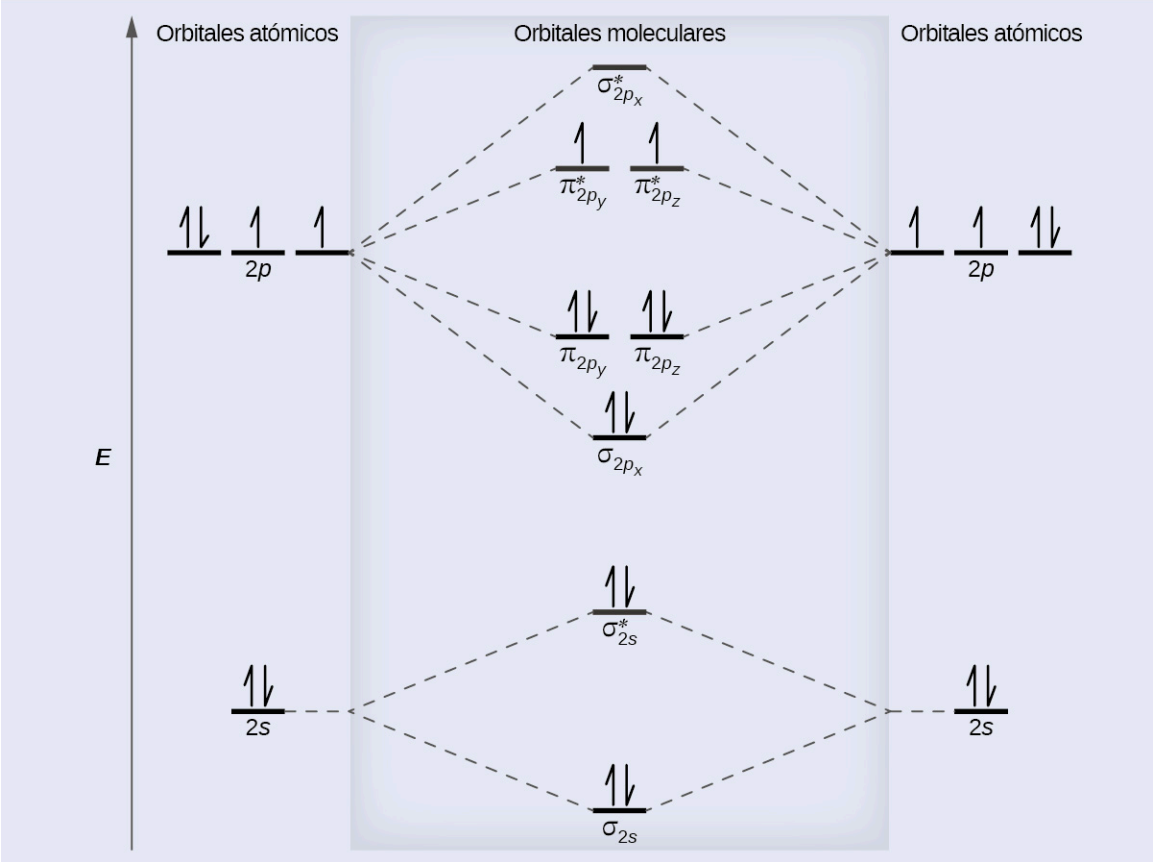


FIGURA 8.40 El diagrama de energía orbital molecular del O_2 predice dos electrones no apareados.

Calculamos el orden de enlace como

$$O_2 = \frac{(8-4)}{2} = 2$$

El paramagnetismo del oxígeno se explica por la presencia de dos electrones no apareados en los orbitales moleculares $(\pi_{2py}, \pi_{2pz})^*$.

Compruebe lo aprendido

El principal componente del aire es el N_2. A partir del diagrama de orbitales moleculares del N_2, prediga su orden de enlace y si es diamagnético o paramagnético.

Respuesta:

El N_2 tiene un orden de enlace de 3 y es diamagnético.

EJEMPLO 8.7

Predicciones de iones con diagramas de MO

Indique la configuración del orbital molecular de los electrones de valencia en C_2^{2-}. ¿Será estable este ion?

Solución

Observando el diagrama de MO correspondiente, vemos que los orbitales π tienen menor energía que el orbital σ_p. La configuración de los electrones de valencia del C_2 es $(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\pi_{2py}, \pi_{2pz})^4$. Al añadir dos electrones más para generar el aniónC_2^{2-} se obtendrá una configuración electrónica de valencia de $(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\pi_{2py}, \pi_{2pz})^4(\sigma_{2px})^2$. Como tiene seis electrones más de enlace que de antienlace, el orden de enlace será 3 y el ion debería ser estable.

Compruebe lo aprendido

¿Cuántos electrones no apareados habría en un ion Be_2^{2-}? ¿Sería paramagnético o diamagnético?

Respuesta:

dos, paramagnéticos

ENLACE AL APRENDIZAJE

La creación de diagramas de orbitales moleculares para moléculas con más de dos átomos se basa en las mismas ideas básicas que los ejemplos diatómicos presentados aquí. Sin embargo, con más átomos, se necesitan computadoras para calcular cómo se combinan los orbitales atómicos. Vea los dibujos tridimensionales (http://openstax.org/l/16orbitaldiag) de los orbitales moleculares del C_6H_6.

Términos clave

combinación lineal de orbitales atómicos técnica de combinación de orbitales atómicos para crear orbitales moleculares.

diagrama de orbitales moleculares representación visual de los niveles de energía relativos de los orbitales moleculares.

diamagnetismo fenómeno en el que un material no es magnético en sí mismo pero es repelido por un campo magnético; se produce cuando solo hay electrones emparejados.

enlace pi (enlace π) enlace covalente formado por la superposición lateral de los orbitales atómicos; la densidad electrónica se encuentra en lados opuestos del eje internuclear.

enlace sigma (enlace σ) enlace covalente formado por la superposición de los orbitales atómicos a lo largo del eje internuclear.

hibridación modelo que describe los cambios en los orbitales atómicos de un átomo cuando este forma un compuesto covalente.

mezcla s-p cambio que hace que los orbitales σ_p sean menos estables que los orbitales π_p debido a la mezcla de orbitales moleculares basados en *s* y *p* de energías similares.

molécula diatómica homonuclear molécula formada por dos átomos idénticos.

nodo plano que separa los diferentes lóbulos de los orbitales, donde la probabilidad de encontrar un electrón es cero.

orbital de antienlace orbital molecular situado fuera de la región entre dos núcleos; los electrones en un orbital de antienlace desestabilizan la molécula.

orbital de enlace orbital molecular situado entre dos núcleos; los electrones de un orbital de enlace estabilizan una molécula.

orbital de enlace π orbital molecular formado por la superposición lateral de orbitales atómicos, en el que la densidad de electrones se encuentra en lados opuestos del eje internuclear.

orbital de enlace π* orbital molecular de antienlace formado por la superposición fuera de fase de los orbitales atómicos, en el que la densidad de electrones se encuentra a ambos lados del eje internuclear y existe un nodo entre los núcleos.

orbital de enlace σ orbital molecular en el que la densidad de electrones se encuentra a lo largo del eje del enlace.

orbital de enlace σ* orbital molecular antienlace formado por la superposición fuera de fase del orbital atómico a lo largo del eje del enlace, generando un nodo entre los núcleos.

orbital híbrido orbital creado por la combinación de orbitales atómicos en un átomo central.

orbital híbrido *sp* uno de un conjunto de dos orbitales con una disposición lineal que resulta de la combinación de un orbital *s* y uno *p*.

orbital híbrido sp^2 uno de un conjunto de tres orbitales con una disposición trigonal plana que resulta de la combinación de un orbital *s* y dos *p*.

orbital híbrido sp^3 uno de un conjunto de cuatro orbitales con una disposición tetraédrica que resulta de la combinación de un orbital *s* y tres *p*.

orbital híbrido sp^3d uno de un conjunto de cinco orbitales con una disposición bipiramidal trigonal que resulta de la combinación de un orbital *s*, tres *p* y uno *d*.

orbital híbrido sp^3d^2 uno de un conjunto de seis orbitales con una disposición octaédrica que resulta de la combinación de un orbital *s*, tres *p* y dos *d*.

orbital molecular región del espacio en la que un electrón tiene una alta probabilidad de encontrarse en una molécula.

orbitales degenerados orbitales que tienen la misma energía.

orden de enlace número de pares de electrones entre dos átomos; se puede hallar por el número de enlaces en una estructura de Lewis o por la diferencia entre el número de electrones enlazantes y antienlazantes dividido por dos.

paramagnetismo fenómeno en el que un material no es magnético en sí mismo pero es atraído por un campo magnético; se produce cuando hay electrones no apareados presentes.

superposición coexistencia de orbitales de dos átomos diferentes que comparten la misma región del espacio, lo que ocasiona la formación de un enlace covalente.

teoría del enlace de valencia descripción del enlace que implica la superposición de orbitales atómicos para formar enlaces σ o π, dentro de los cuales se comparten pares de electrones.

teoría del orbital molecular modelo que describe el comportamiento de los electrones deslocalizados en una molécula en términos de la combinación de funciones de onda atómicas.

Ecuaciones clave

$$\text{orden de enlace} = \frac{(\text{número de electrones de enlace}) - (\text{número de electrones de antienlace})}{2}$$

Resumen

8.1 Teoría de enlace de valencia

La teoría del enlace de valencia describe el enlace como consecuencia de la superposición de dos orbitales atómicos separados en átomos diferentes que crea una región con un par de electrones compartidos entre los dos átomos. Cuando los orbitales se superponen a lo largo de un eje que contiene los núcleos, forman un enlace σ. Cuando se superponen de forma que se crea un nodo a lo largo de este eje, forman un enlace π.

8.2 Orbitales atómicos híbridos

Podemos utilizar orbitales híbridos, que son combinaciones matemáticas de algunos o todos los orbitales atómicos de valencia, para describir la densidad electrónica alrededor de los átomos con enlaces covalentes. Estos orbitales híbridos forman enlaces sigma (σ) dirigidos hacia otros átomos de la molécula o contienen pares solitarios de electrones. Podemos determinar el tipo de hibridación alrededor de un átomo central a partir de la geometría de las regiones de densidad electrónica a su alrededor. Dos de esas regiones implican hibridación *sp*; tres, hibridación sp^2; cuatro, hibridación sp^3; cinco, hibridación sp^3d; y seis, hibridación sp^3d^2. Los enlaces Pi (π) se forman a partir de orbitales atómicos no hibridados (orbitales *p* o *d*).

8.3 Enlaces múltiples

Los enlaces múltiples consisten en un enlace σ situado a lo largo del eje entre dos átomos y uno o dos enlaces π. Los enlaces σ suelen formarse por la superposición de orbitales atómicos hibridados, mientras que los enlaces π se forman por la superposición lateral de orbitales no hibridados. La resonancia se produce cuando hay múltiples orbitales no hibridados con la alineación adecuada para superponerse, por lo que la colocación de los enlaces π puede variar.

8.4 Teoría de los orbitales moleculares

La teoría de los orbitales moleculares (MO) describe el comportamiento de los electrones en una molécula en términos de combinaciones de las funciones de onda atómicas. Los orbitales moleculares resultantes pueden extenderse por todos los átomos de la molécula. Los orbitales moleculares de enlace están formados por combinaciones en fase de las funciones de onda atómicas, y los electrones de estos orbitales estabilizan una molécula. Los orbitales moleculares antienlazantes son el resultado de combinaciones fuera de fase de las funciones de onda atómicas y los electrones en estos orbitales hacen que una molécula sea menos estable. Los orbitales moleculares situados a lo largo de un eje internuclear se denominan σ MOs. Pueden formarse a partir de orbitales *s* o de orbitales *p* orientados de extremo a extremo. Los orbitales moleculares formados a partir de orbitales *p* orientados de forma lateral tienen la densidad de electrones en lados opuestos del eje internuclear y se denominan orbitales π.

Podemos describir la estructura electrónica de las moléculas diatómicas aplicando la teoría de los orbitales moleculares a los electrones de valencia de los átomos. Los electrones llenan los orbitales moleculares siguiendo las mismas reglas que se aplican para llenar los orbitales atómicos; la regla de Hund y el principio de Aufbau nos dicen que los orbitales de menor energía se llenarán primero, los electrones se dispersarán antes de emparejarse y cada orbital puede contener un máximo de dos electrones con espines opuestos. Los materiales con electrones no apareados son paramagnéticos y son atraídos por un campo magnético, mientras que los que tienen todos los electrones apareados son diamagnéticos y son repelidos por un campo magnético. La predicción correcta de las propiedades magnéticas de las moléculas es una ventaja de la teoría de los orbitales moleculares sobre las estructuras de Lewis y la teoría de enlace de valencia.

Ejercicios

8.1 Teoría de enlace de valencia

1. Explique en qué se parecen y en qué se diferencian los enlaces σ y π.

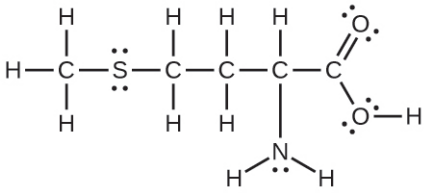
2. Dibuje una curva que describa la energía de un sistema con átomos de H y Cl a diferentes distancias. A continuación, encuentre la energía mínima de esta curva de dos maneras.
(a) Utilice la energía de enlace encontrada en la Tabla 8.1 para calcular la energía de un solo enlace de HCl (Pista: ¿Cuántos enlaces hay en un mol?)
(b) Utilice la entalpía de reacción y las energías de enlace del H_2 y del Cl_2 para resolver la energía de enlace de un mol de HCl.

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g) \qquad \Delta H^\circ_{rxn} = -184{,}7 \text{ kJ/mol}$$

3. Explique por qué los enlaces se producen a longitudes de enlace promedio específicas en lugar de que los átomos se acerquen infinitamente.
4. Utilice la teoría del enlace de valencia para explicar el enlace en F_2, HF y ClBr. Dibuje la superposición de los orbitales atómicos implicados en los enlaces.
5. Utilice la teoría del enlace de valencia para explicar el enlace en el O_2. Haga un esquema de la superposición de los orbitales atómicos implicados en los enlaces del O_2.
6. ¿Cuántos enlaces σ y π hay en la molécula HCN?
7. Un amigo le dice que el N_2 tiene tres enlaces π debido al superposición de los tres orbitales *p* de cada átomo de N. ¿Está de acuerdo?
8. Dibuje las estructuras de Lewis del CO_2 y el CO, y prediga el número de enlaces σ y π de cada molécula.
(a) CO_2
(b) CO

8.2 Orbitales atómicos híbridos

9. ¿Por qué es necesario el concepto de hibridación en la teoría del enlace de valencia?
10. Indique la forma que describe cada conjunto de orbitales híbridos:
(a) sp^2
(b) sp^3d
(c) sp
(d) sp^3d^2
11. Explique por qué un átomo de carbono no puede formar cinco enlaces utilizando orbitales híbridos sp^3d.
12. ¿Cuál es la hibridación del átomo central en cada uno de los siguientes?
(a) BeH_2
(b) SF_6
(c) PO_4^{3-}
(d) PCl_5
13. Una molécula con la fórmula AB_3 podría tener una de las cuatro formas diferentes. Indique la forma y la hibridación del átomo central A de cada uno.
14. La metionina, $CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)CO_2H$, es un aminoácido que se encuentra en las proteínas. La estructura de Lewis de este compuesto se muestra a continuación. ¿Cuál es el tipo de hibridación de cada carbono, oxígeno, nitrógeno y azufre?



15. El ácido sulfúrico se fabrica mediante una serie de reacciones representadas por las siguientes ecuaciones:

$$S_8(s) + 8O_2(g) \longrightarrow 8SO_2(g)$$
$$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$$
$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(l)$$

Dibuje una estructura de Lewis, prediga la geometría molecular por VSEPR y determine la hibridación del azufre en lo siguiente:
(a) molécula circular S_8
(b) Molécula de SO_2
(c) Molécula de SO_3
(d) Molécula de H_2SO_4 (los átomos de hidrógeno están unidos a átomos de oxígeno).

16. Dos importantes productos químicos industriales, el eteno, C_2H_4, y el propeno, C_3H_6, se producen mediante el proceso de craqueo al vapor (o térmico)

$$2C_3H_8(g) \longrightarrow C_2H_4(g) + C_3H_6(g) + CH_4(g) + H_2(g)$$

En cada uno de los cuatro compuestos de carbono, haga lo siguiente:
(a) Dibuje una estructura de Lewis.
(b) Prediga la geometría en cuanto al átomo de carbono.
(c) Determine la hibridación de cada tipo de átomo de carbono.

17. El análisis de un compuesto indica que contiene un 77,55 % de Xe y un 22,45 % de F en masa.
(a) ¿Cuál es la fórmula empírica de este compuesto? *(Asuma que esta es también la fórmula molecular al responder las partes restantes de este ejercicio)*.
(b) Escriba una estructura de Lewis para el compuesto.
(c) Prediga la forma de las moléculas del compuesto.
(d) ¿Qué hibridación coincide con la forma que predijo?

18. Considere el ácido nitroso, HNO_2 (HONO).
(a) Escriba una estructura de Lewis.
(b) ¿Cuáles son los pares de electrones y las geometrías moleculares de los átomos internos de oxígeno y nitrógeno en la molécula de HNO_2?
(c) ¿Cuál es la hibridación en los átomos de oxígeno y nitrógeno internos en el HNO_2?

19. Las cerillas de encendido fácil contienen una capa de $KClO_3$ y otra de P_4S_3. El calor producido por la fricción al golpear la cerilla hace que estos dos compuestos reaccionen vigorosamente, lo que prende fuego al palito de madera de aquella. El $KClO_3$ contiene el ClO_3^- ion. El P_4S_3 es una molécula inusual con la estructura del esqueleto.



(a) Escriba las estructuras de Lewis para el P_4S_3 y el ClO_3^- ion.
(b) Describa la geometría sobre los átomos de P, el átomo de S y el átomo de Cl en estas especies.
(c) Asigne una hibridación a los átomos de P, al átomo de S y al átomo de Cl en estas especies.
(d) Determine los estados de oxidación y la carga formal de los átomos del P_4S_3 y el ion ClO_3^-.

20. Identifique la hibridación de cada átomo de carbono en la siguiente molécula. (La disposición de los átomos está dada; tienes que determinar cuántos enlaces conectan cada par de átomos)



21. Escriba las estructuras de Lewis para NF_3 y PF_5. Con base en los orbitales híbridos, explique el hecho de que NF_3, PF_3 y PF_5 son moléculas estables, pero NF_5 no existe.

22. Además del NF_3, se conocen otros dos derivados fluorados del nitrógeno: N_2F_4 y N_2F_2. ¿Qué formas predice para estas dos moléculas? ¿Cuál es la hibridación del nitrógeno en cada molécula?

8.3 Enlaces múltiples

23. La energía de enlace de un enlace simple C-C tiene una media de 347 kJ mol^{-1}; la de un triple enlace $C \equiv C$ tiene una media de 839 kJ mol^{-1}. Explique por qué el triple enlace no es tres veces más fuerte que un enlace simple.

24. En el ion carbonato, $CO_3{}^{2-}$, dibuje todas las estructuras de resonancia. Identifique qué orbitales se superponen para crear cada enlace.

25. Un disolvente útil que disuelve tanto las sales como los compuestos orgánicos es el compuesto acetonitrilo, H_3CCN. Está presente en los decapantes de pintura.
(a) Escriba la estructura de Lewis para el acetonitrilo, e indique la dirección del momento dipolar en la molécula.
(b) Identifique los orbitales híbridos utilizados por los átomos de carbono de la molécula para formar enlaces σ.
(c) Describa los orbitales atómicos que forman los enlaces π en la molécula. Note que no es necesario hibridar el átomo de nitrógeno.

26. Para la molécula aleno, $H_2C = C = CH_2$, dan la hibridación de cada átomo de carbono. ¿Los átomos de hidrógeno estarán en el mismo plano o en planos perpendiculares?

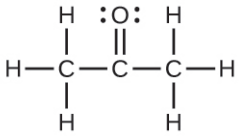
27. Identifique la hibridación del átomo central en cada una de las siguientes moléculas e iones que contienen enlaces múltiples:
(a) ClNO (N es el átomo central)
(b) CS_2
(c) Cl_2CO (el C es el átomo central)
(d) Cl_2SO (S es el átomo central)
(e) SO_2F_2 (el S es el átomo central)
(f) XeO_2F_2 (el Xe es el átomo central)
(g) $ClOF_2{}^+$ (el Cl es el átomo central)

28. Describa la geometría molecular y la hibridación de los átomos de N, P o S en cada uno de los siguientes compuestos.
(a) H_3PO_4, ácido fosfórico, utilizado en los refrescos de cola.
(b) NH_4NO_3, nitrato de amonio, un fertilizante y explosivo.
(c) S_2Cl_2, dicloruro de disulfuro, utilizado en la vulcanización del caucho.
(d) $K_4[O_3POPO_3]$, pirofosfato de potasio, ingrediente de algunos dentífricos.

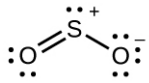
29. En cada una de las siguientes moléculas, indique la hibridación solicitada y si los electrones estarán deslocalizados o no:
(a) hibridación del ozono (O_3) central.
(b) hibridación central C del dióxido de carbono (CO_2).
(c) dióxido de nitrógeno (NO_2) hibridación central del N.
(d) ion fosfato ($PO_4{}^{3-}$) hibridación central P

30. En cada una de las siguientes estructuras, determine la hibridación solicitada y si los electrones estarán deslocalizados:

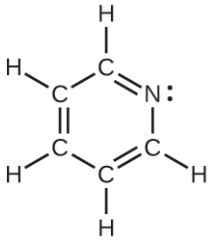
(a) Hibridación de cada carbono



(b) Hibridación del azufre



(c) Todos los átomos



31. Dibuje el diagrama orbital del carbono en el CO_2 mostrando cuántos electrones del átomo de carbono hay en cada orbital.

8.4 Teoría de los orbitales moleculares

32. Haga un esquema de la distribución de la densidad electrónica en los orbitales moleculares de enlace y antienlace formados por dos orbitales *s* y por dos orbitales *p*.

33. ¿En qué se parecen y en qué se diferencian?

(a) Orbitales moleculares σ y orbitales moleculares π

(b) ψ para un orbital atómico y ψ para un orbital molecular

(c) orbitales de enlace y orbitales de antienlace

34. Si se crean orbitales moleculares combinando cinco orbitales atómicos del átomo A y cinco orbitales atómicos del átomo B, ¿cuántos orbitales moleculares resultarán?

35. ¿Puede ser diamagnética una molécula con un número impar de electrones? Explique por qué sí o por qué no.

36. ¿Puede una molécula con un número par de electrones ser paramagnética? Explique por qué sí o por qué no.

37. ¿Por qué los orbitales moleculares de enlace tienen menor energía que los orbitales atómicos de origen?

38. Calcule el orden de los enlaces para un ion con esta configuración:

$$(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py},\ \pi_{2pz})^4(\pi^*_{2py},\ \pi^*_{2pz})^3$$

39. Explique por qué un electrón en el orbital molecular de enlace en la molécula de H_2 tiene una energía menor que un electrón en el orbital atómico 1*s* de cualquiera de los átomos de hidrógeno separados.

40. Prediga las configuraciones orbitales moleculares de los electrones de valencia de los siguientes iones y diga si serán estables o inestables.

(a) Na_2^{2+}

(b) Mg_2^{2+}

(c) Al_2^{2+}

(d) Si_2^{2+}

(e) P_2^{2+}

(f) S_2^{2+}

(g) F_2^{2+}

(h) Ar_2^{2+}

41. Determine el orden de los enlaces de cada miembro de los siguientes grupos, y determine qué miembro de cada grupo es predicho por el modelo de orbital molecular para tener el enlace más fuerte.
(a) H_2, H_2^+, H_2^-
(b) O_2, O_2^{2+}, O_2^{2-}
(c) Li_2, Be_2^+, Be_2
(d) F_2, F_2^+, F_2^-
(e) N_2, N_2^+, N_2^-

42. Para la primera energía de ionización de una molécula de N_2, ¿de qué orbital molecular se retira el electrón?

43. Compare los diagramas de orbitales atómicos y moleculares para identificar el miembro de cada uno de los siguientes pares que tiene la mayor energía de primera ionización (el electrón más unido) en la fase gaseosa:
(a) H y H_2
(b) N y N_2
(c) O y O_2
(d) C y C_2
(e) B y $_{B2}$

44. ¿Cuál de las moléculas diatómicas homonucleares de periodo 2 se predice que es paramagnética?

45. Un amigo te dice que el orbital 2*s* del flúor comienza con una energía mucho menor que el orbital 2*s* del litio, por lo que el orbital molecular σ_{2s} resultante en el F_2 es más estable que en el Li_2. ¿Está de acuerdo?

46. Verdadero o falso: El boro contiene $2s^2 2p^1$ electrones de valencia, por lo que solo se necesita un orbital *p* para formar orbitales moleculares.

47. ¿Qué carga sería necesaria en F_2 para generar un ion con un orden de enlace de 2?

48. Predecir si el diagrama de MO para S_2 mostraría la mezcla s-p o no.

49. Explique por qué N_2^{2+} es diamagnético, mientras que O_2^{4+}, que tiene el mismo número de electrones de valencia, es paramagnético.

50. Utilizando los diagramas de MO, prediga el orden de enlace para el enlace más fuerte de cada par:
(a) B_2 o B_2^+
(b) F_2 o F_2^+
(c) O_2 o O_2^{2+}
(d) C_2^+ o C_2^-

CAPÍTULO 9
Gases



FIGURA 9.1 El aire caliente del interior de estos globos es menos denso que el aire frío circundante. Esto da lugar a una fuerza de flotación que hace que los globos se eleven cuando se desatan sus cabos (créditos: modificación del trabajo de Anthony Quintano).

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

9.1 Presión del gas
9.2 Relaciones entre presión, volumen, cantidad y temperatura: la ley de los gases ideales
9.3 Estequiometría de sustancias gaseosas, mezclas y reacciones
9.4 Efusión y difusión de los gases
9.5 La teoría cinético-molecular
9.6 Comportamiento no ideal de los gases

INTRODUCCIÓN Estamos rodeados de un océano de gas —la atmósfera— y muchas de las propiedades de los gases nos resultan familiares por nuestras actividades diarias. Los gases calentados se expanden, lo que puede hacer que un globo de aire caliente se eleve (Figura 9.1) o provocar un reventón en un neumático de bicicleta dejado al sol en un día caluroso.

Los gases han desempeñado un papel importante en el desarrollo de la química. En los siglos XVII y XVIII, muchos científicos investigaron el comportamiento de los gases, proporcionando las primeras descripciones matemáticas del comportamiento de la materia.

En este capítulo, examinaremos las relaciones entre la temperatura, la presión, la cantidad y el volumen de los gases. Estudiaremos un modelo teórico sencillo y lo utilizaremos para analizar el comportamiento experimental de los gases. Los resultados de estos análisis nos mostrarán las limitaciones de la teoría y cómo mejorarla.

9.1 Presión del gas

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Definir la propiedad de la presión
- Definir y convertir entre las unidades de medidas de presión.
- Describir el funcionamiento de las herramientas habituales para medir la presión del gas.
- Calcular la presión a partir de los datos del manómetro.

La atmósfera terrestre ejerce una presión, como cualquier otro gas. Aunque normalmente no notamos la presión atmosférica, somos sensibles a los cambios de presión, por ejemplo, cuando los oídos "se tapan" durante el despegue y el aterrizaje al volar, o cuando se bucea bajo el agua. La presión de los gases se debe a la fuerza que ejercen las moléculas de gas al chocar con las superficies de los objetos (Figura 9.2). Aunque la fuerza de cada colisión es muy pequeña, cualquier superficie de área apreciable experimenta un gran número de colisiones en poco tiempo, lo que puede generar una gran presión. De hecho, la presión normal del aire es lo suficientemente fuerte como para aplastar un recipiente de metal cuando no se equilibra con una presión igual del interior del recipiente.

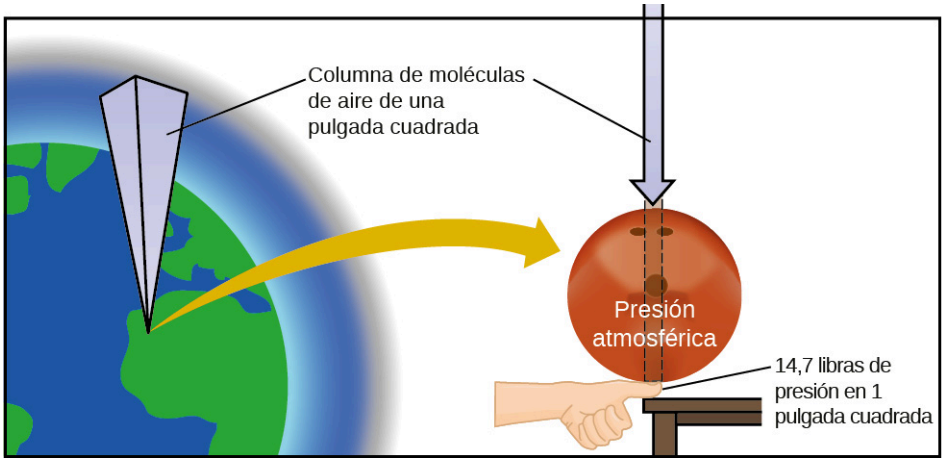


FIGURA 9.2 La atmósfera sobre nosotros ejerce una gran presión sobre los objetos en la superficie de la tierra, aproximadamente igual al peso de una bola de bolos presionando sobre un área del tamaño de la uña de un pulgar humano.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Un ejemplo (http://openstax.org/l/16atmospressur1) dramático de la presión atmosférica es este video corto, que muestra la implosión de un vagón cisterna de ferrocarril al disminuir su presión interna.

Se explica brevemente una demostración (http://openstax.org/l/16atmospressur2) a menor escala de este fenómeno.

La presión atmosférica está causada por el peso de la columna de moléculas de aire en la atmósfera sobre un objeto, como el vagón cisterna. A nivel del mar, esta presión es aproximadamente la misma que ejerce un elefante africano adulto de pie sobre un felpudo, o la típica bola de bolos apoyada en la uña del pulgar. Pueden parecer cantidades enormes, y lo son, pero la vida en la Tierra ha evolucionado bajo esa presión atmosférica. Si realmente se posa una bola de bolos en la uña del pulgar, la presión que se experimenta es *el doble* de la habitual, y la sensación es desagradable.

En general, la **presión** se define como la fuerza ejercida sobre una superficie determinada $P = \frac{F}{A}$. Tenga en cuenta que la presión es directamente proporcional a la fuerza e inversamente proporcional al área. Así pues, la presión puede incrementarse aumentando la cantidad de fuerza o disminuyendo el área sobre la que se aplica; la presión puede reducirse disminuyendo la fuerza o aumentando el área.

Apliquemos este concepto para determinar qué ejerce una mayor presión en la Figura 9.3: ¿el elefante o el patinador artístico? Un gran elefante africano puede pesar 7 toneladas, apoyado en cuatro patas, cada una de las

cuales tiene un diámetro de aproximadamente 1,5 ft (área de la huella de 250 in^2), por lo que la presión ejercida por cada pie es de aproximadamente 14 lb/in^2:

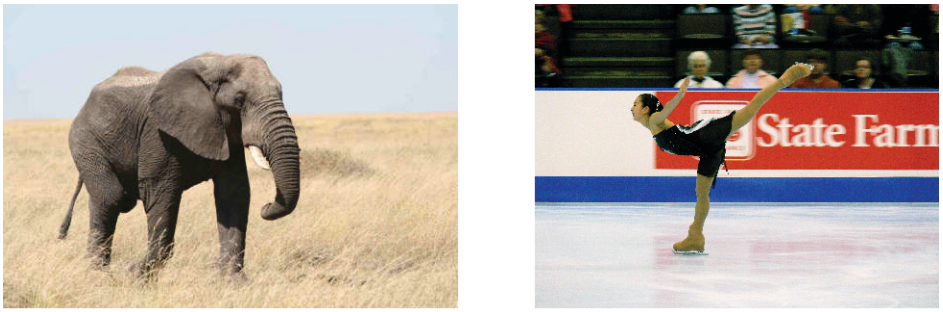
$$\text{presión por pie de elefante} = 14.000\ \frac{\text{lb}}{\text{elefante}} \times \frac{1\ \text{elefante}}{4\ \text{pies}} \times \frac{1\ \text{pie}}{250\ \text{in}^2} = 14\ \text{lb/in}^2$$

El patinador artístico pesa unas 120 lb, apoyado en dos cuchillas de patín, cada una con un área de unas 2 in^2, por lo que la presión ejercida por cada cuchilla es de unas 30 lb/in^2:

$$\text{presión por la cuchilla del patín} = 120\ \frac{\text{lb}}{\text{patinador}} \times \frac{1\ \text{patinador}}{2\ \text{cuchillas}} \times \frac{1\ \text{cuchilla}}{2\ \text{in}^2} = 30\ \text{lb/in}^2$$

Aunque el elefante es más de cien veces más pesado que el patinador, ejerce menos de la mitad de la presión. Por otro lado, si el patinador se quita los patines y se coloca con los pies descalzos (o con calzado normal) sobre el hielo, la mayor superficie sobre la que se aplica su peso reduce en gran medida la presión ejercida:

$$\text{presión por pie humano} = 120\ \frac{\text{lb}}{\text{patinador}} \times \frac{1\ \text{patinador}}{2\ \text{pies}} \times \frac{1\ \text{pie}}{30\ \text{in}^2} = 2\ \text{lb/in}^2$$



(a) (b)

FIGURA 9.3 Aunque (a) el peso de un elefante es grande y crea una fuerza muy grande sobre el suelo, (b) el patinador artístico ejerce una presión mucho mayor sobre el hielo debido a la pequeña área superficial de sus patines (créditos: a: modificación del trabajo de Guido da Rozze; b: modificación del trabajo de Ryosuke Yagi).

La unidad de presión del SI es el **pascal (Pa)**, con 1 Pa = 1 N/m^2, donde N es el newton, una unidad de fuerza definida como 1 kg m/s^2. Un pascal es una presión pequeña; en muchos casos, es más conveniente utilizar unidades de kilopascal (1 kPa = 1.000 Pa) o **bar** (1 bar = 100.000 Pa). En los Estados Unidos, la presión suele medirse en libras de fuerza sobre un área de una pulgada cuadrada —**libras por pulgada cuadrada (psi)**—, por ejemplo, en los neumáticos de los automóviles. La presión también puede medirse utilizando la unidad **atmósfera (atm)**, que originalmente representaba la presión atmosférica media a nivel del mar en la latitud aproximada de París (45°). La Tabla 9.1 proporciona información sobre estas y otras unidades comunes para la medición de la presión.

Unidades de presión

Nombre y abreviatura de la unidad	Definición o relación con otra unidad
pascal (Pa)	1 Pa = 1 N/m^2 unidad IUPAC recomendada
kilopascal (kPa)	1 kPa = 1.000 Pa
libras por pulgada cuadrada (psi)	la presión del aire a nivel del mar es de ~14,7 psi

TABLA 9.1

Nombre y abreviatura de la unidad	Definición o relación con otra unidad
atmósfera (atm)	1 atm = 101.325 Pa = 760 torr la presión del aire a nivel del mar es de ~1 atm
bar (bar, o b)	1 bar = 100.000 Pa (exactamente) utilizado habitualmente en meteorología
milibar (mbar, o mb)	1.000 mbar = 1 bar
pulgadas de mercurio (in Hg)	1 in Hg = 3386 Pa utilizado por la industria de la aviación, también en algunos informes meteorológicos
torr	$1 \text{ torr} = \frac{1}{760} \text{ atm}$ nombre de Evangelista Torricelli, inventor del barómetro
milímetros de mercurio (mm Hg)	1 mm Hg ~1 torr

TABLA 9.1

EJEMPLO 9.1

Conversión de unidades de presión

El Servicio Meteorológico Nacional de los Estados Unidos informa de la presión tanto en pulgadas de Hg como en milibares. Convertir una presión de 29,2 in Hg en:

(a) torr

(b) atm

(c) kPa

(d) mbar

Solución

Se trata de un problema de conversión de unidades. Las relaciones entre las distintas unidades de presión se indican en la Tabla 9.1.

(a) $29{,}2 \cancel{\text{ in Hg}} \times \frac{25{,}4 \cancel{\text{ mm}}}{1 \cancel{\text{ in}}} \times \frac{1 \text{ torr}}{1 \cancel{\text{ mm Hg}}} = 742 \text{ torr}$

(b) $742 \cancel{\text{ torr}} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \cancel{\text{ torr}}} = 0{,}976 \text{ atm}$

(c) $742 \cancel{\text{ torr}} \times \frac{101{,}325 \text{ kPa}}{760 \cancel{\text{ torr}}} = 98{,}9 \text{ kPa}$

(d) $98{,}9 \cancel{\text{ kPa}} \times \frac{1.000 \cancel{\text{ Pa}}}{1 \cancel{\text{ kPa}}} \times \frac{1 \cancel{\text{ bar}}}{100.000 \cancel{\text{ Pa}}} \times \frac{1.000 \text{ mbar}}{1 \cancel{\text{ bar}}} = 989 \text{ mbar}$

Compruebe lo aprendido

La presión barométrica típica en Kansas City es de 740 torr. ¿Cuál es esta presión en atmósferas, en milímetros de mercurio, en kilopascales y en bar?

Respuesta:

0,974 atm; 740 mm Hg; 98,7 kPa; 0,987 bar

Podemos medir la presión atmosférica, la fuerza que ejerce la atmósfera sobre la superficie terrestre, con un **barómetro** (Figura 9.4). Un barómetro es un tubo de vidrio que se cierra por un extremo, se llena con un líquido no volátil, como el mercurio, y luego se invierte y se sumerge en un recipiente con ese líquido. La atmósfera ejerce presión sobre el líquido fuera del tubo, la columna de líquido ejerce presión dentro del tubo y la presión en la superficie del líquido es la misma dentro y fuera del tubo. La altura del líquido en el tubo es, por tanto, proporcional a la presión ejercida por la atmósfera.

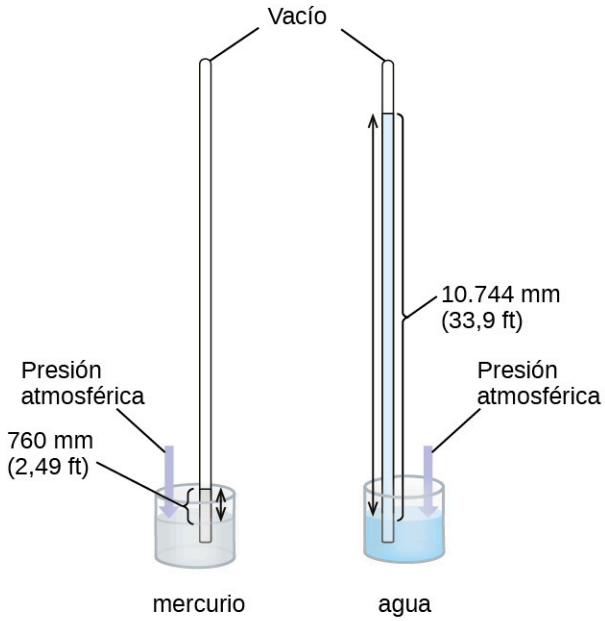


FIGURA 9.4 En un barómetro, la altura, *h*, de la columna de líquido se utiliza como medida de la presión atmosférica. El uso de mercurio líquido muy denso (izquierda) permite la construcción de barómetros de tamaño razonable, mientras que el uso de agua (derecha) requeriría un barómetro de más de 30 pies de altura.

Si el líquido es agua, la presión atmosférica normal soportará una columna de agua de más de 10 metros de altura, lo que es bastante inconveniente para hacer (y leer) un barómetro. Como el mercurio (Hg) es unas 13,6 veces más denso que el agua, un barómetro de mercurio solo necesita $\frac{1}{13{,}6}$ tan alto como un barómetro de agua, un tamaño más adecuado. La presión atmosférica estándar de 1 atm a nivel del mar (101.325 Pa) corresponde a una columna de mercurio de unos 760 mm (29,92 in) de altura. El **torr** era originalmente una unidad igual a un milímetro de mercurio, pero ya no se corresponde exactamente. La presión ejercida por un fluido debido a la gravedad se conoce como **presión hidrostática**, *p*:

$$p = h\rho g$$

donde *h* es la altura del fluido, ρ es la densidad del fluido y *g* es la aceleración debida a la gravedad.

EJEMPLO 9.2

Cálculo de la presión barométrica

Muestre el cálculo que apoya la afirmación de que la presión atmosférica cerca del nivel del mar corresponde a la presión ejercida por una columna de mercurio de unos 760 mm de altura. La densidad del mercurio = 13,6 g/cm^3.

Solución

La presión hidrostática viene dada por $p = h\rho g$, con h = 760 mm, ρ = 13,6 g/cm^3 y g = 9,81 m/s^2. Introduciendo estos valores en la ecuación y realizando las conversiones de unidades necesarias obtendremos el valor que buscamos. (Nota: Esperamos encontrar una presión de ~101.325 Pa).

$$101.325\ N/\mathrm{m}^2 = 101.325\ \frac{\mathrm{kg{\cdot}m/s^2}}{\mathrm{m}^2} = 101.325\ \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m{\cdot}s^2}}$$

$$p = \left(760\ \text{mm} \times \frac{1\ \text{m}}{1.000\ \text{mm}}\right) \times \left(\frac{13{,}6\ \text{g}}{1\ \text{cm}^3} \times \frac{1\ \text{kg}}{1.000\ \text{g}} \times \frac{(100\ \text{cm})^3}{(1\ \text{m})^3}\right) \times \left(\frac{9{,}81\ \text{m}}{1\ \text{s}^2}\right)$$

$$= (0{,}760\ \text{m})\left(13.600\ \text{kg/m}^3\right)\left(9{,}81\ \text{m/s}^2\right) = 1{,}01 \times 10^5\ \text{kg/ms}^2 = 1{,}01 \times 10^5\ N/\text{m}^2$$

$$= 1{,}01 \times 10^5\ \text{Pa}$$

Compruebe lo aprendido

Calcule la altura de una columna de agua a 25 °C que corresponde a la presión atmosférica normal. La densidad del agua a esta temperatura es de 1,0 g/cm^3.

Respuesta:

10,3 m

Un **manómetro** es un dispositivo similar a un barómetro que puede utilizarse para medir la presión de un gas atrapado en un recipiente. Un manómetro de extremo cerrado es un tubo en forma de U con un brazo cerrado, un brazo que se conecta al gas que se va a medir y un líquido no volátil (normalmente mercurio) en medio. Al igual que en un barómetro, la distancia entre los niveles de líquido en los dos brazos del tubo (*h* en el diagrama) es proporcional a la presión del gas en el recipiente. Un manómetro de extremo abierto (Figura 9.5) es lo mismo que un manómetro de extremo cerrado, pero uno de sus brazos está abierto a la atmósfera. En este caso, la distancia entre los niveles de líquido corresponde a la diferencia de presión entre el gas del recipiente y la atmósfera.

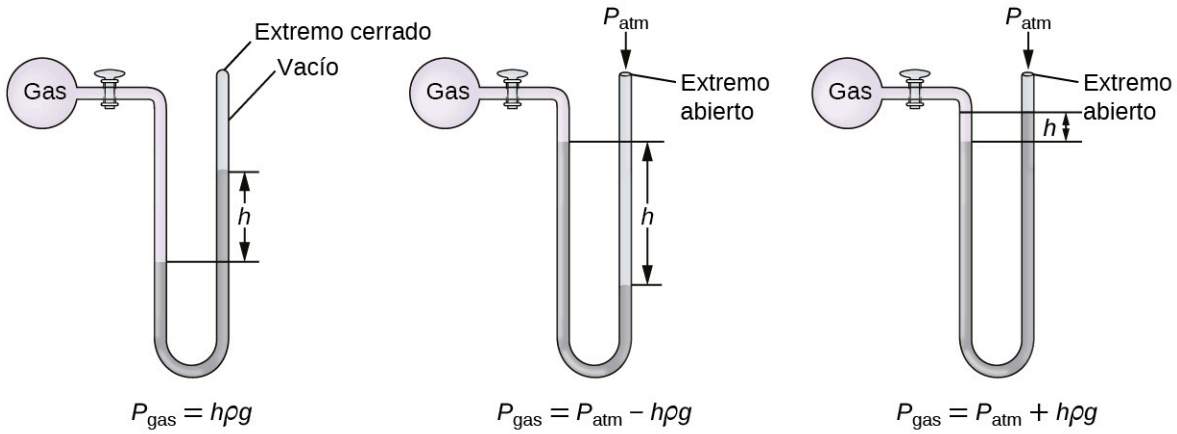


FIGURA 9.5 Un manómetro puede utilizarse para medir la presión de un gas. La (diferencia de) altura entre los niveles de líquido (*h*) es una medida de la presión. Se suele utilizar el mercurio por su gran densidad.

EJEMPLO 9.3

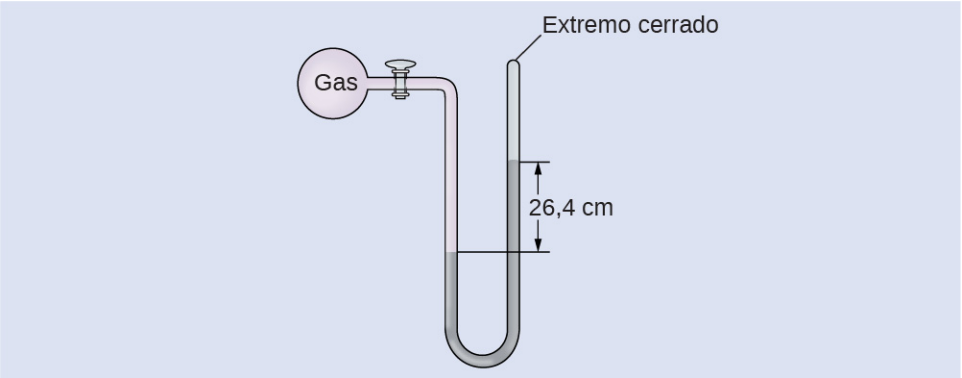
Cálculo de la presión con un manómetro de extremo cerrado

La presión de una muestra de gas se mide con un manómetro de extremo cerrado, como se muestra a la derecha. El líquido del manómetro es mercurio. Determine la presión del gas en:

(a) torr

(b) Pa

(c) bar



Solución

La presión del gas es igual a una columna de mercurio de 26,4 cm de altura (la presión en la línea horizontal inferior es igual en ambos lados del tubo. La presión de la izquierda se debe al gas y la de la derecha a los 26,4 cm Hg, o sea, al mercurio). Podríamos utilizar la ecuación $p = h\rho g$ como en el Ejemplo 9.2, pero es más sencillo convertir entre unidades utilizando la Tabla 9.1.

(a) $26{,}4\ \cancel{\text{cm Hg}} \times \frac{10\ \cancel{\text{mm Hg}}}{1\ \cancel{\text{cm Hg}}} \times \frac{1\ \text{torr}}{1\ \cancel{\text{mm Hg}}} = 264\ \text{torr}$

(b) $264\ \cancel{\text{torr}} \times \frac{1\ \cancel{\text{atm}}}{760\ \cancel{\text{torr}}} \times \frac{101.325\ \text{Pa}}{1\ \cancel{\text{atm}}} = 35.200\ \text{Pa}$

(c) $35{,}200\ \cancel{\text{Pa}} \times \frac{1\ \text{bar}}{100.000\ \cancel{\text{Pa}}} = 0{,}352\ \text{bar}$

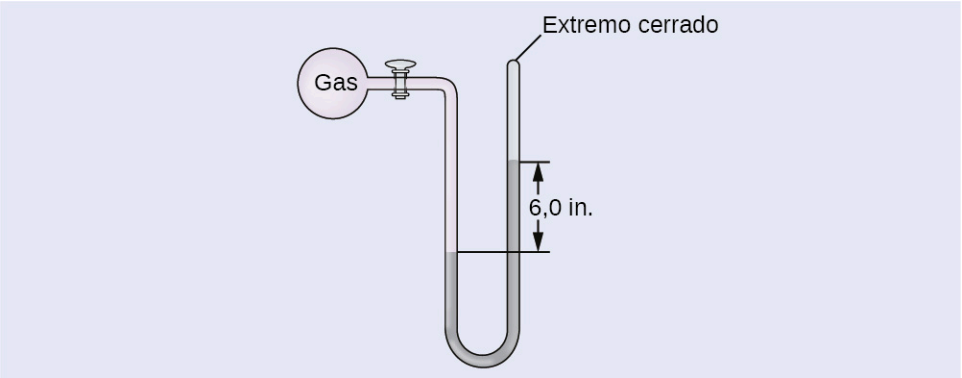
Compruebe lo aprendido

La presión de una muestra de gas se mide con un manómetro de extremo cerrado. El líquido del manómetro es mercurio. Determine la presión del gas en:

(a) torr

(b) Pa

(c) bar



Respuesta:

(a) ~150 torr; (b) ~20.000 Pa; (c) ~0,20 bar

EJEMPLO 9.4

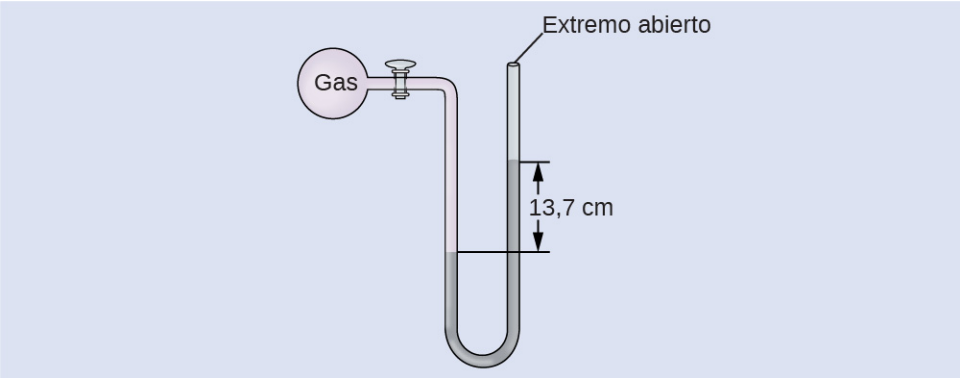
Cálculo de la presión con un manómetro de extremo abierto

La presión de una muestra de gas se mide a nivel del mar con un manómetro de Hg (mercurio) de extremo abierto, como se muestra a la derecha. Determine la presión del gas en:

(a) mm Hg

(b) atm

(c) kPa



Solución

La presión del gas es igual a la presión hidrostática debida a una columna de mercurio de 13,7 cm de altura más la presión de la atmósfera a nivel del mar. (la presión en la línea horizontal inferior es igual en ambos lados del tubo. La presión de la izquierda se debe al gas y la de la derecha a los 13,7 cm de Hg más la presión atmosférica).

(a) En mm Hg, esto es: 137 mm Hg + 760 mm Hg = 897 mm Hg

(b) $897 \cancel{\text{ mm Hg}} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \cancel{\text{ mm Hg}}} = 1{,}18 \text{ atm}$

(c) $1{,}18 \cancel{\text{ atm}} \times \frac{101{,}325 \text{ kPa}}{1 \cancel{\text{ atm}}} = 1{,}20 \times 10^2 \text{ kPa}$

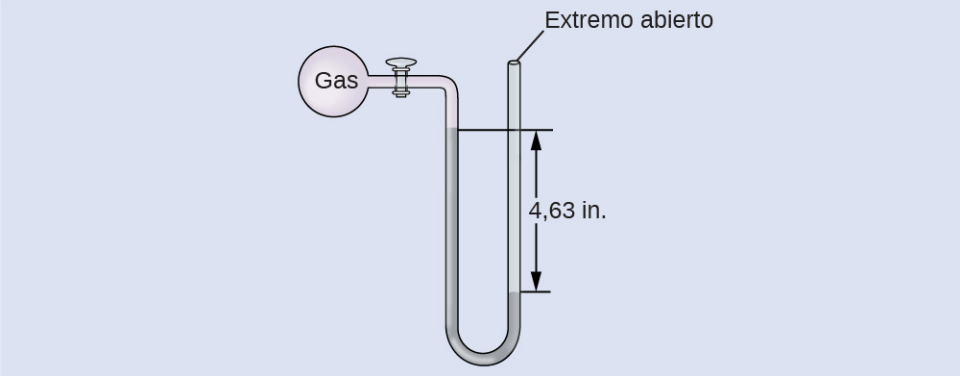
Compruebe lo aprendido

La presión de una muestra de gas se mide a nivel del mar con un manómetro de Hg abierto, como se muestra a la derecha. Determine la presión del gas en:

(a) mm Hg

(b) atm

(c) kPa



Respuesta:

(a) 642 mm Hg; (b) 0,845 atm; (c) 85,6 kPa

La química en la vida cotidiana

Medición de la presión arterial

La presión arterial se mide con un aparato llamado esfigmomanómetro (en griego *sphygmos* = "pulso"). Consiste

en un manguito inflable para restringir el flujo sanguíneo, un manómetro para medir la presión y un método para determinar cuándo comienza el flujo sanguíneo y cuándo se ve impedido (Figura 9.6). Desde su invención en 1881, ha sido un dispositivo médico esencial. Hay muchos tipos de esfigmomanómetros: los manuales, que requieren un estetoscopio y son utilizados por los profesionales de la medicina; los de mercurio, que se emplean cuando se requiere mayor precisión; los mecánicos, menos precisos; y los digitales, que pueden utilizarse con poca capacitación pero que tienen limitaciones. Cuando se utiliza un esfigmomanómetro, el manguito se coloca alrededor de la parte superior del brazo y se infla hasta que el flujo sanguíneo está completamente bloqueado, y luego se suelta lentamente. Cuando el corazón late, la sangre que pasa por las arterias provoca un aumento de la presión. Este aumento de presión en el que se inicia el flujo sanguíneo es la *presión sistólica*, la presión máxima del ciclo cardíaco. Cuando la presión del manguito es igual a la presión arterial sistólica, la sangre pasa por el manguito, creando sonidos audibles que pueden escucharse con un estetoscopio. A continuación, se produce una disminución de la presión cuando los ventrículos del corazón se preparan para otro latido. A medida que la presión del manguito disminuye, finalmente deja de oírse el sonido; se trata de la *presión diastólica*, la presión más baja (fase de reposo) del ciclo cardíaco. Las unidades de presión arterial de un esfigmomanómetro están en términos de milímetros de mercurio (mm Hg).



FIGURA 9.6 (a) Un técnico médico se prepara para medir la presión arterial de un paciente con un esfigmomanómetro. (b) Un esfigmomanómetro típico utiliza una pera de goma con válvula para inflar el manguito y un medidor de diafragma para medir la presión (créditos a: modificación del trabajo del sargento mayor Jeffrey Allen).

CÓMO SE INTERCONECTAN LAS CIENCIAS

Meteorología, climatología y ciencias atmosféricas

A lo largo de los siglos, la gente ha observado las nubes, los vientos y las precipitaciones, tratando de discernir patrones y hacer predicciones: cuándo es mejor plantar y cosechar; si es seguro emprender un viaje por mar; y mucho más. Ahora nos enfrentamos a complejos retos relacionados con el clima y la atmósfera que tendrán un gran impacto en nuestra civilización y el ecosistema. Varias disciplinas científicas utilizan los principios químicos para ayudarnos a comprender mejor el tiempo, la atmósfera y el clima. Se trata de la meteorología, la climatología y la ciencia atmosférica. La meteorología es el estudio de la atmósfera, los fenómenos atmosféricos y los efectos atmosféricos en el clima de la Tierra. Los meteorólogos tratan de entender y predecir el tiempo a corto plazo, lo que puede salvar vidas y beneficiar a la economía. Las previsiones meteorológicas (Figura 9.7) son el resultado de miles de mediciones de la presión atmosférica, la temperatura, etc., que se compilan, modelan y analizan en centros meteorológicos de todo el mundo.

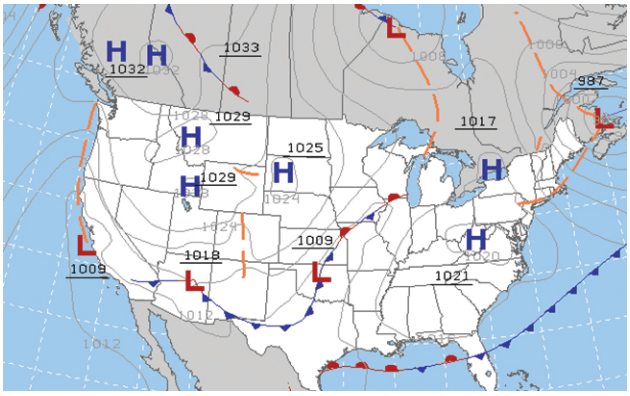


FIGURA 9.7 Los meteorólogos utilizan los mapas del tiempo para describir y predecir el tiempo. Las regiones de alta (H) y baja (L) presión tienen grandes efectos en las condiciones meteorológicas. Las líneas grises representan lugares de presión constante conocidos como isobaras (créditos: modificación del trabajo de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica).

En términos meteorológicos, los sistemas de bajas presiones se producen cuando la presión atmosférica de la superficie de la tierra es inferior a la del entorno: el aire húmedo sube y se condensa, produciendo nubes. El movimiento de la humedad y el aire dentro de varios frentes meteorológicos provoca la mayoría de los fenómenos meteorológicos.

La atmósfera es la capa gaseosa que rodea a un planeta. La atmósfera terrestre, de unos 100-125 km de espesor, está compuesta por un 78,1 % de nitrógeno y un 21,0 % de oxígeno, y puede subdividirse en las regiones que se muestran en la Figura 9.8: la exosfera (la más alejada de la Tierra, > a 700 km sobre el nivel del mar), la termosfera (80-700 km), la mesosfera (50-80 km), la estratosfera (el segundo nivel más bajo de nuestra atmósfera, 12-50 km sobre el nivel del mar) y la troposfera (hasta 12 km sobre el nivel del mar, aproximadamente el 80 % de la atmósfera terrestre en masa y la capa donde se originan la mayoría de los fenómenos meteorológicos). A medida que se asciende en la troposfera, la densidad del aire y la temperatura disminuyen.

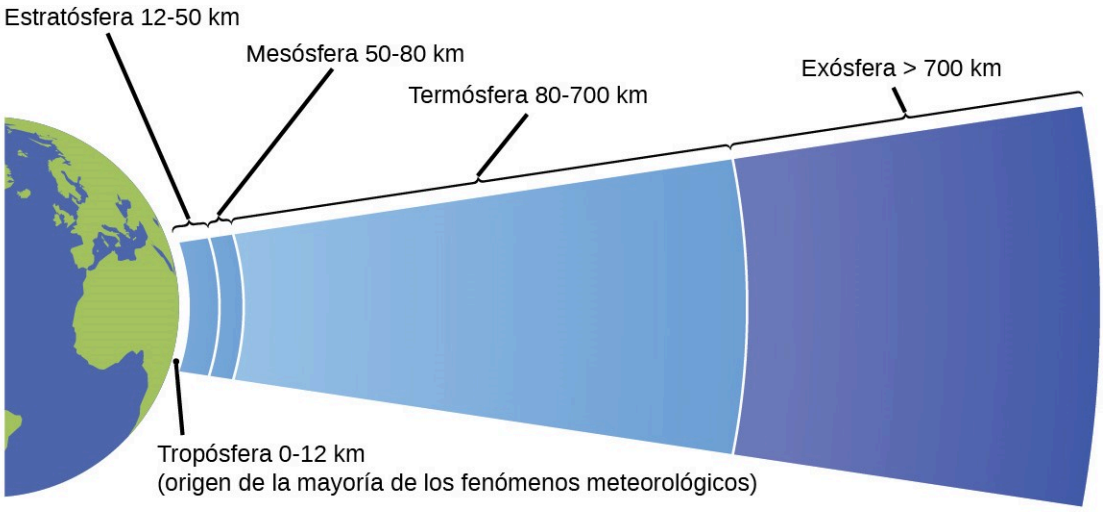


FIGURA 9.8 La atmósfera de la Tierra tiene cinco capas: la troposfera, la estratosfera, la mesosfera, la termosfera y la exosfera.

La climatología es el estudio del clima, de las condiciones meteorológicas promediadas durante largos periodos de tiempo, utilizando datos atmosféricos. Sin embargo, los climatólogos estudian patrones y efectos que se producen a lo largo de décadas, siglos y milenios, en lugar de marcos temporales más cortos de horas, días y semanas como los meteorólogos. La ciencia atmosférica es un campo aún más amplio, que combina la meteorología, la climatología y otras disciplinas científicas que estudian la atmósfera.

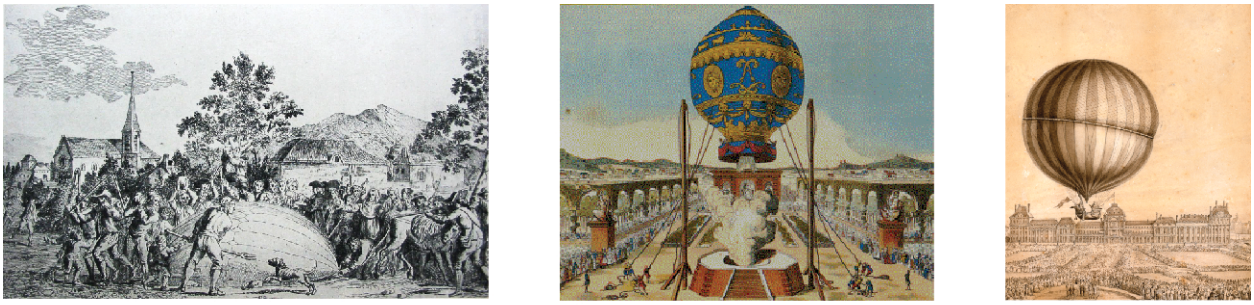
9.2 Relaciones entre presión, volumen, cantidad y temperatura: la ley de los gases ideales

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Identificar las relaciones matemáticas entre las distintas propiedades de los gases.
- Utilizar la ley de los gases ideales, y las leyes de los gases relacionadas, para calcular los valores de diversas propiedades de los gases en condiciones específicas.

Durante el siglo XVII y sobre todo en el XVIII, impulsados tanto por el deseo de comprender la naturaleza como por la búsqueda de fabricar globos en los que poder volar (Figura 9.9), varios científicos establecieron las relaciones entre las propiedades físicas macroscópicas de los gases, es decir, la presión, el volumen, la temperatura y la cantidad de gas. Aunque sus mediciones no eran precisas según los estándares actuales, pudieron determinar las relaciones matemáticas entre los pares de estas variables (por ejemplo, presión y temperatura, presión y volumen) que se mantienen en un gas *ideal*, una construcción hipotética a la que se aproximan los gases reales bajo ciertas condiciones. Con el tiempo, estas leyes individuales se combinaron en una única ecuación -la *ley de los gases ideales- que* relaciona las cantidades de gas en los gases y es bastante precisa para presiones bajas y temperaturas moderadas. Consideraremos los desarrollos clave en las relaciones individuales (por razones pedagógicas, no en orden histórico), y luego los pondremos juntos en la ley de los gases ideales.



(a) (b) (c)

FIGURA 9.9 En 1783 se produjo el primer (a) vuelo en globo lleno de hidrógeno, (b) vuelo en globo aerostático tripulado y (c) vuelo en globo tripulado lleno de hidrógeno. Cuando el globo lleno de hidrógeno representado en (a) aterrizó, los asustados habitantes de Gonesse lo destruyeron con horcas y cuchillos. Se dice que el lanzamiento de este último fue visto por 400.000 personas en París.

Presión y temperatura: ley de Amontons

Imagina que llena un recipiente rígido unido a un manómetro con gas y luego lo sella para que el gas no escape. Si el recipiente se enfría, el gas del interior también se enfría y se observa que su presión disminuye. Como el recipiente es rígido y está bien cerrado, tanto el volumen como el número de moles de gas permanecen constantes. Si calentamos la esfera, el gas del interior se calienta (Figura 9.10) y la presión aumenta.

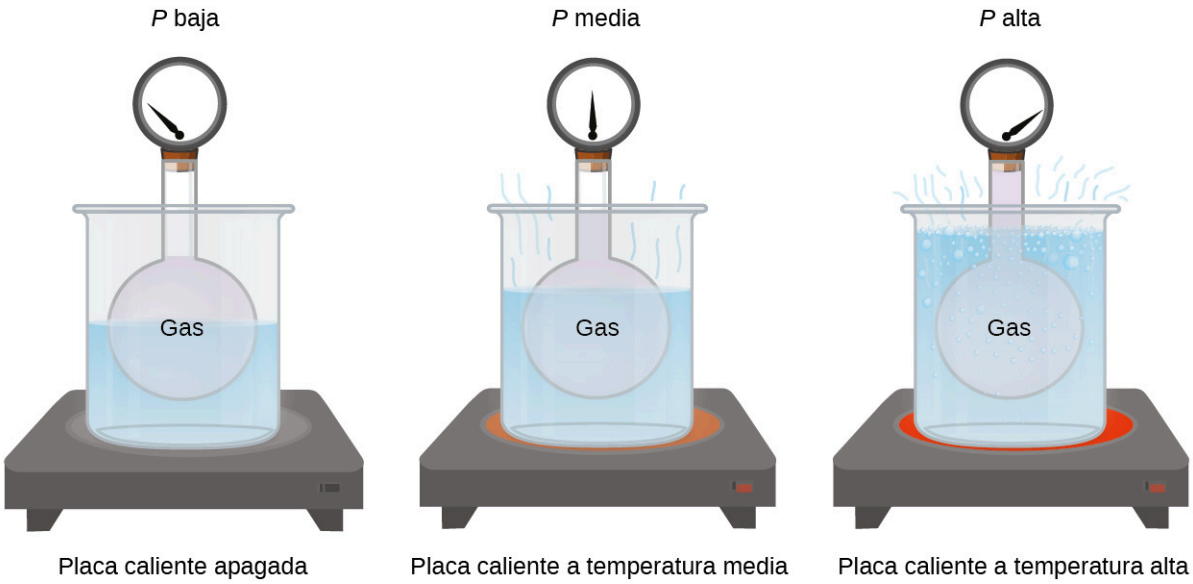


FIGURA 9.10 El efecto de la temperatura en la presión del gas: cuando la placa caliente está apagada, la presión del gas en la esfera es relativamente baja. A medida que el gas se calienta, la presión del gas en la esfera aumenta.

Esta relación entre temperatura y presión se observa para cualquier muestra de gas confinada en un volumen constante. Se muestra un ejemplo de datos experimentales de presión-temperatura para una muestra de aire en estas condiciones en la Figura 9.11. Encontramos que la temperatura y la presión se relacionan linealmente, y si la temperatura está en la escala kelvin, entonces *P* y *T* son directamente proporcionales (de nuevo, cuando el *volumen y los moles de gas se mantienen constantes*); si la temperatura en la escala kelvin aumenta en un determinado factor, la presión del gas aumenta en el mismo factor.

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Presión (kPa)
100	173	36,0
50	223	46,4
0	273	56,7
50	323	67,1
100	373	77,5
150	423	88,0

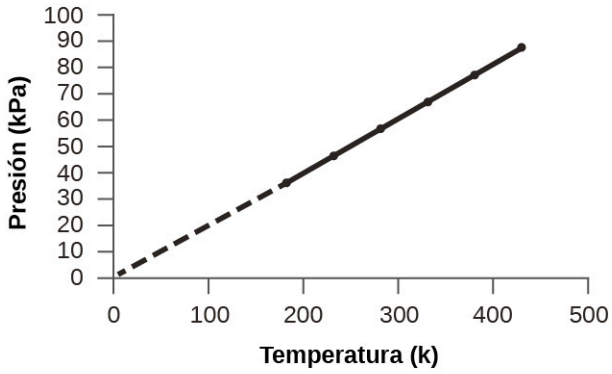


FIGURA 9.11 En un volumen y una cantidad de aire constantes, la presión y la temperatura son directamente proporcionales, siempre que la temperatura esté en kelvin. (Las mediciones no pueden realizarse a temperaturas inferiores debido a la condensación del gas). Cuando esta línea se extrapola a presiones más bajas, alcanza una presión de 0 a -273 °C, que es el 0 en la escala kelvin y la temperatura más baja posible, llamada cero absoluto.

Guillaume Amontons fue el primero en establecer empíricamente la relación entre la presión y la temperatura de un gas (~1700), y Joseph Louis Gay-Lussac determinó la relación con mayor precisión (~1800). Por ello, la relación *P*-*T* en los gases se conoce como **ley de Amontons** o **ley de Gay-Lussac**. Con cualquiera de los dos nombres, afirma que *la presión de una determinada cantidad de gas es directamente proporcional a su temperatura en la escala kelvin cuando el volumen se mantiene constante*. Matemáticamente, esto se puede escribir:

$$P \propto T \text{ o } P = \text{constante} \times T \text{ o } P = k \times T$$

donde ∝ significa "es proporcional a", y *k* es una constante de proporcionalidad que depende de la identidad, la cantidad y el volumen del gas.

En un volumen constante de gas confinado, la relación $\frac{P}{T}$ es, por tanto, constante (es decir, $\frac{P}{T} = k$). Si el gas está inicialmente en la "Condición 1" (con $P = P_1$ y $T = T_1$), y luego cambia a la "Condición 2" (con $P = P_2$ y $T = T_2$),

tenemos que $\frac{P_1}{T_1} = k$ y $\frac{P_2}{T_2} = k$, que se reduce a $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$. Esta ecuación es útil para los cálculos de presión-temperatura de un gas confinado a volumen constante. Tenga en cuenta que las temperaturas deben estar en la escala kelvin en cualquier cálculo de la ley de los gases (0 en la escala kelvin y la temperatura más baja posible se llama **cero absoluto**) (también hay que tener en cuenta que hay, al menos, tres formas de describir cómo cambia la presión de un gas al variar su temperatura: podemos utilizar una tabla de valores, un gráfico o una ecuación matemática).

EJEMPLO 9.5

Predicción del cambio de presión con la temperatura

Una lata de laca para el cabello se utiliza hasta que está vacía, excepto el propulsor, el gas isobutano.

(a) En la lata aparece la advertencia: "Almacenar solo a temperaturas inferiores a 120 °F (48,8 °C). No incinerar" ¿Por qué?

b) El gas de la lata está inicialmente a 24 °C y 360 kPa, y la lata tiene un volumen de 350 mL. Si la lata se deja en un automóvil que alcanza los 50 °C en un día caluroso, ¿cuál es la nueva presión de la lata?

Solución

(a) La lata contiene una cantidad de gas isobutano a volumen constante, por lo que si se aumenta la temperatura por calentamiento, la presión aumentará proporcionalmente. La alta temperatura podría provocar una alta presión, haciendo que la lata reviente. (Además, el isobutano es combustible, por lo que la incineración podría hacer explotar la lata).

(b) Buscamos un cambio de presión debido a un cambio de temperatura a volumen constante, por lo que utilizaremos la ley de Amontons/Gay-Lussac. Tomando P_1 y T_1 como los valores iniciales, T_2 como la temperatura donde se desconoce la presión y P_2 como la presión desconocida, y convirtiendo °C a K, tenemos:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \text{ lo que significa que } \frac{360\text{ kPa}}{297\text{ K}} = \frac{P_2}{323\text{ K}}$$

Al reorganizar y resolver da: $P_2 = \frac{360\text{ kPa} \times 323\ \cancel{\text{K}}}{297\ \cancel{\text{K}}} = 390\text{ kPa}$

Compruebe lo aprendido

Una muestra de nitrógeno, N_2, ocupa 45,0 mL a 27 °C y 600 torr. ¿Qué presión tendrá si se enfría a -73 °C mientras el volumen permanece constante?

Respuesta:
400 torr

Volumen y temperatura: ley de Charles

Si llenamos un globo de aire y lo sellamos, el globo contiene una cantidad específica de aire a presión atmosférica, digamos 1 atm. Si metemos el globo en un refrigerador, el gas del interior se enfría y el globo se encoge (aunque tanto la cantidad de gas como su presión permanecen constantes). Si hacemos que el globo esté muy frío, se encogerá mucho, y volverá a expandirse cuando se caliente.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Este video (http://openstax.org/l/16CharlesLaw) muestra cómo el enfriamiento y el calentamiento de un gas hacen que su volumen disminuya o aumente, respectivamente.

Estos ejemplos del efecto de la temperatura sobre el volumen de una cantidad dada de un gas confinado a presión constante son ciertos en general: el volumen aumenta a medida que la temperatura aumenta, y disminuye a medida que la temperatura disminuye. Los datos volumen-temperatura de una muestra de 1 mol de gas metano a 1 atm se enumeran y grafican en la Figura 9.12.

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Volumen (L)
−3	270	22
−23	250	21
−53	220	18
−162	111	9

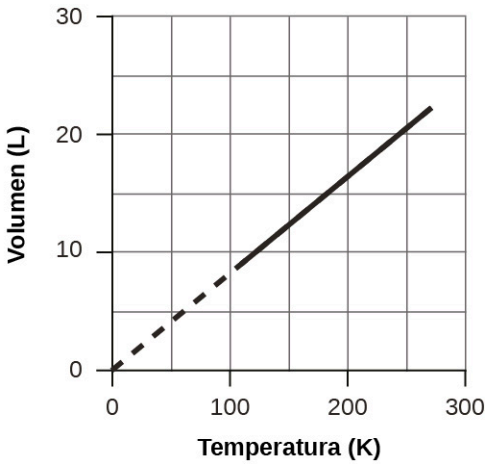


FIGURA 9.12 El volumen y la temperatura están relacionados linealmente para 1 mol de gas metano a una presión constante de 1 atm. Si la temperatura está en kelvin, el volumen y la temperatura son directamente proporcionales. La línea se detiene en 111 K porque el metano se licua a esta temperatura; al extrapolarla, se cruza con el origen del gráfico, lo que representa una temperatura de cero absoluto.

La relación entre el volumen y la temperatura de una determinada cantidad de gas a presión constante se conoce como ley de Charles en reconocimiento al científico francés y pionero del vuelo en globo Jacques Alexandre César Charles. La **ley de Charles** establece que *el volumen de una determinada cantidad de gas es directamente proporcional a su temperatura en la escala kelvin cuando la presión se mantiene constante*.

Matemáticamente, esto se puede escribir como

$$V \propto T \text{ o } V = \text{constante} \cdot T \text{ o } V = k \cdot T \text{ o } V_1/T_1 = V_2/T_2$$

siendo *k* una constante de proporcionalidad que depende de la cantidad y la presión del gas.

En una muestra de gas confinada y a presión constante, $\frac{V}{T}$ es constante (es decir, la relación = *k*), y como se ha visto con la relación *P*-*T*, esto conduce a otra forma de la ley de Charles $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$.

EJEMPLO 9.6

Predicción del cambio de volumen con la temperatura

Una muestra de dióxido de carbono, CO_2, ocupa 0,300 L a 10 °C y 750 torr. ¿Qué volumen tendrá el gas a 30 °C y 750 torr?

Solución

Como buscamos el cambio de volumen causado por un cambio de temperatura a presión constante, este es un trabajo para la ley de Charles. Tomando V_1 y T_1 como valores iniciales, T_2 como la temperatura a la que se desconoce el volumen y V_2 como el volumen desconocido, y convirtiendo °C en K tenemos:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \text{ lo que significa que } \frac{0{,}300\text{ L}}{283\text{ K}} = \frac{V_2}{303\text{ K}}$$

Al reorganizar y resolver da: $V_2 = \frac{0{,}300\text{ L} \times 303\ \cancel{\text{K}}}{283\ \cancel{\text{K}}} = 0{,}321\text{ L}$

Esta respuesta apoya nuestra expectativa de la ley de Charles, a saber, que el aumento de la temperatura del gas (de 283 K a 303 K) a una presión constante producirá un aumento de su volumen (de 0,300 L a 0,321 L).

Compruebe lo aprendido

Una muestra de oxígeno, O_2, ocupa 32,2 mL a 30 °C y 452 torr. ¿Qué volumen ocupará a -70 °C y a la misma presión?

Respuesta:

21,6 ml

EJEMPLO 9.7

Medición de la temperatura con un cambio de volumen

La temperatura se mide a veces con un termómetro de gas observando el cambio en el volumen del gas a medida que cambia la temperatura a presión constante. El hidrógeno de un determinado termómetro de gas hidrógeno tiene un volumen de 150,0 cm^3 cuando se sumerge en una mezcla de hielo y agua (0,00 °C). Cuando se sumerge en amoníaco líquido en ebullición, el volumen del hidrógeno, a la misma presión, es de 131,7 cm^3. Halle la temperatura del amoníaco en ebullición en las escalas kelvin y Celsius.

Solución

Un cambio de volumen causado por un cambio de temperatura a presión constante significa que debemos utilizar la ley de Charles. Tomando V_1 y T_1 como valores iniciales, T_2 como la temperatura a la que se desconoce el volumen y V_2 como el volumen desconocido, y convirtiendo °C en K tenemos:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \text{ lo que significa que } \frac{150{,}0\ \text{cm}^3}{273{,}15\ \text{K}} = \frac{131{,}7\ \text{cm}^3}{T_2}$$

La reordenación da como resultado $T_2 = \frac{131{,}7\ \cancel{\text{cm}}^3 \times 273{,}15\ \text{K}}{150{,}0\ \cancel{\text{cm}}^3} = 239{,}8\ \text{K}$

Restando 273,15 de 239,8 K, encontramos que la temperatura del amoníaco en ebullición en la escala Celsius es de -33,4 °C.

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es el volumen de una muestra de etano a 467 K y 1,1 atm si ocupa 405 mL a 298 K y 1,1 atm?

Respuesta:

635 mL

Volumen y presión: la ley de Boyle

Si llenamos parcialmente una jeringa hermética con aire, la jeringa contiene una cantidad específica de aire a temperatura constante, digamos 25 °C. Si empujamos lentamente el émbolo manteniendo la temperatura constante, el gas de la jeringa se comprime en un volumen menor y su presión aumenta; si sacamos el émbolo, el volumen aumenta y la presión disminuye. Este ejemplo del efecto del volumen sobre la presión de una cantidad dada de un gas confinado es cierto en general. La disminución del volumen de un gas contenido aumentará su presión, y el aumento de su volumen disminuirá su presión. De hecho, si el volumen aumenta en un determinado factor, la presión disminuye en el mismo factor, y viceversa. Los datos de volumen-presión de una muestra de aire a temperatura ambiente se grafican en la Figura 9.13.

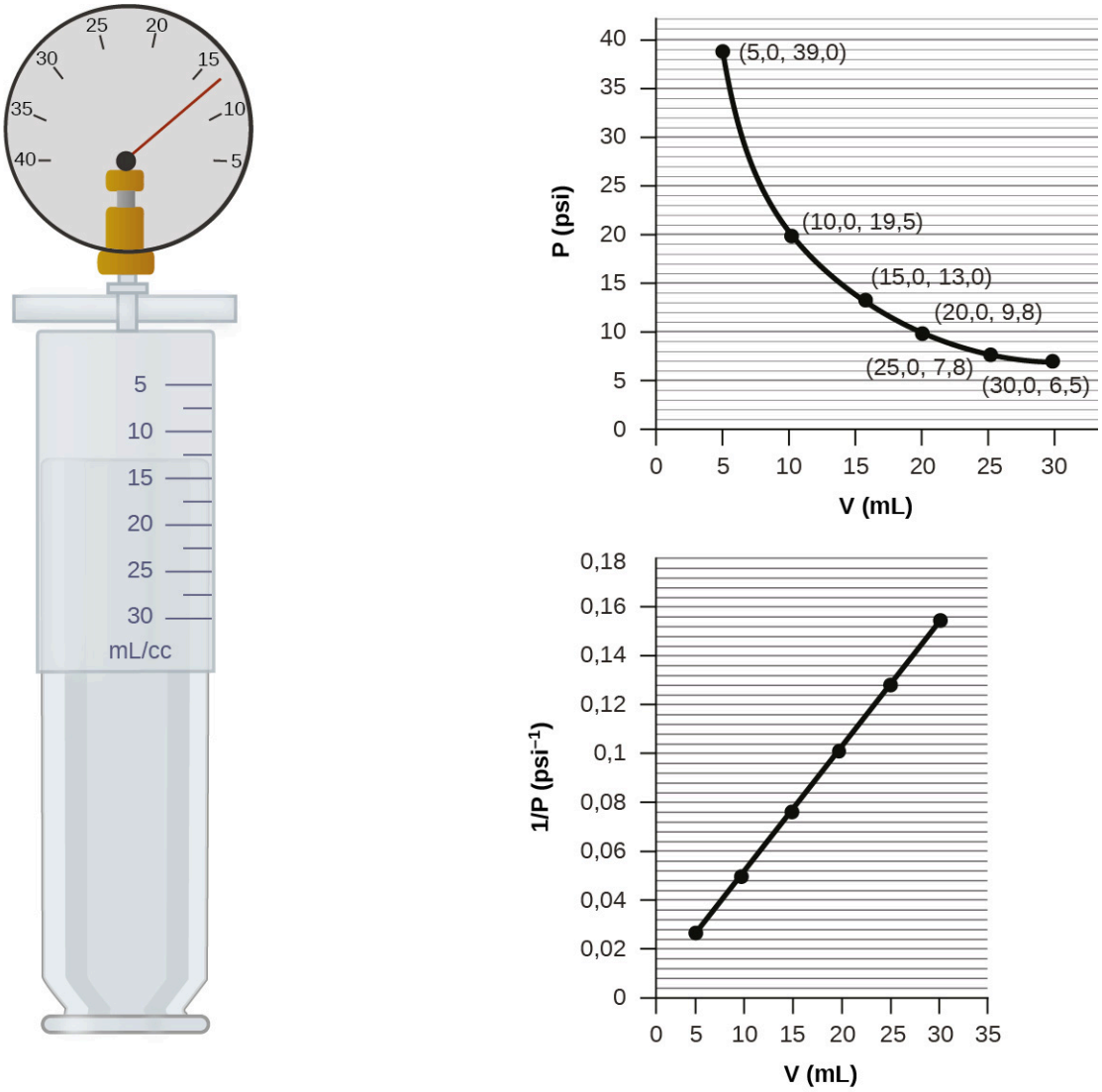


FIGURA 9.13 Cuando un gas ocupa un volumen menor, ejerce una presión mayor; cuando ocupa un volumen mayor, ejerce una presión menor (suponiendo que la cantidad de gas y la temperatura no cambian). Como *P* y *V* son inversamente proporcionales, un gráfico de $\frac{1}{P}$ frente a *V* es lineal.

A diferencia de las relaciones *P*-*T* y *V*-*T*, la presión y el volumen no son directamente proporcionales entre sí. En cambio, *P* y *V* presentan una proporcionalidad inversa: El aumento de la presión provoca una disminución del volumen del gas. Matemáticamente esto se puede escribir:

$$P \propto 1/V \text{ o } P = k \cdot 1/V \text{ o } P \cdot V = k \text{ o } P_1 V_1 = P_2 V_2$$

siendo *k* una constante. Gráficamente, esta relación se muestra mediante la línea recta que resulta al trazar la inversa de la presión $\left(\frac{1}{P}\right)$ frente al volumen (*V*), o la inversa del volumen $\left(\frac{1}{V}\right)$ frente a la presión (*P*). Los gráficos con líneas curvas son difíciles de leer con precisión en valores bajos o altos de las variables, y son más difíciles de utilizar para ajustar las ecuaciones y los parámetros teóricos a los datos experimentales. Por estas razones, los científicos a menudo tratan de encontrar una manera de "linealizar" sus datos. Si representamos *P* frente a *V*, obtenemos una hipérbola (vea la Figura 9.14).

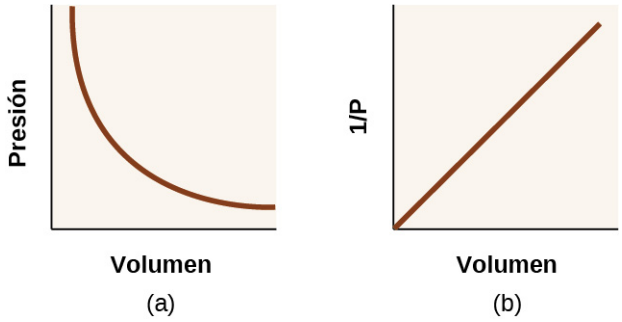


FIGURA 9.14 La relación entre la presión y el volumen es inversamente proporcional. (a) El gráfico de *P* frente a *V* es una hipérbola, mientras que (b) el gráfico de $\left(\frac{1}{P}\right)$ frente a *V* es lineal.

La relación entre el volumen y la presión de una determinada cantidad de gas a temperatura constante fue publicada por primera vez por el filósofo natural inglés Robert Boyle hace más de 300 años. Se resume en el enunciado que ahora se conoce como **ley de Boyle**: *el volumen de una determinada cantidad de gas mantenida a temperatura constante es inversamente proporcional a la presión a la que se mide.*

EJEMPLO 9.8

Volumen de una muestra de gas

La muestra de gas en la Figura 9.13 tiene un volumen de 15,0 mL a una presión de 13,0 psi. Determina la presión del gas a un volumen de 7,5 mL, utilizando:

(a) el gráfico *P*-*V* en la Figura 9.13

b) el $\frac{1}{P}$ frente a *V* gráfico en la Figura 9.13

c) la ecuación de la ley de Boyle

Comente la exactitud probable de cada método.

Solución

(a) La estimación a partir del gráfico *P*-*V* da un valor de *P* en torno a 27 psi.

(b) La estimación de la $\frac{1}{P}$ frente al gráfico *V* da un valor de unos 26 psi.

(c) A partir de la ley de Boyle, sabemos que el producto de la presión y el volumen (*PV*) en una muestra dada de gas a una temperatura constante es siempre igual al mismo valor. Por lo tanto, tenemos $P_1V_1 = k$ y $P_2V_2 = k$ lo que significa que $P_1V_1 = P_2V_2$.

Usando P_1 y V_1 como los valores conocidos 13,0 psi y 15,0 mL, P_2 como la presión a la que se desconoce el volumen y V_2 como el volumen desconocido, tenemos:

$$P_1V_1 = P_2V_2 \text{ o } 13{,}0 \text{ psi} \times 15{,}0 \text{ mL} = P_2 \times 7{,}5 \text{ mL}$$

Resolver:

$$P_2 = \frac{13{,}0 \text{ psi} \times 15{,}0 \cancel{\text{mL}}}{7{,}5 \cancel{\text{mL}}} = 26 \text{ psi}$$

Era más difícil hacer una buena estimación a partir del gráfico *P*-*V*, por lo que (a) es probablemente más inexacta que (b) o (c). El cálculo será tan preciso como la ecuación y las medidas lo permitan.

Compruebe lo aprendido

La muestra de gas en la Figura 9.13 tiene un volumen de 30,0 mL a una presión de 6,5 psi. Determine el volumen del gas a una presión de 11,0 psi, utilizando:

(a) el gráfico *P*-*V* en la Figura 9.13

b) el $\frac{1}{P}$ frente a *V* gráfico en la Figura 9.13

c) la ecuación de la ley de Boyle

Comente la exactitud probable de cada método.

Respuesta:
(a) unos 17-18 mL; (b) ~18 mL; (c) 17,7 mL; era más difícil de estimar bien a partir del gráfico *P*-*V*, por lo que (a) es probablemente más inexacto que (b); el cálculo será tan preciso como la ecuación y las mediciones lo permitan.

La química en la vida cotidiana

La respiración y la ley de Boyle

¿Qué haces unas 20 veces por minuto durante toda tu vida, sin descanso, y a menudo sin ser siquiera consciente de ello? La respuesta, por supuesto, es la respiración. ¿Cómo funciona? Resulta que aquí se aplican las leyes de los gases. Los pulmones toman los gases que el cuerpo necesita (oxígeno) y eliminan los gases de desecho (dióxido de carbono). Los pulmones están formados por un tejido esponjoso y elástico que se expande y contrae al respirar. Al inhalar, el diafragma y los músculos intercostales (los músculos entre las costillas) se contraen, expandiendo la cavidad torácica y aumentando el volumen pulmonar. El aumento de volumen conduce a una disminución de la presión (ley de Boyle). Esto hace que el aire fluya hacia los pulmones (de alta presión a baja presión). Al exhalar, el proceso se invierte: el diafragma y los músculos de las costillas se relajan, la cavidad torácica se contrae y el volumen pulmonar disminuye, lo que hace que la presión aumente (de nuevo la ley de Boyle) y el aire salga de los pulmones (de alta presión a baja presión). A continuación, inhalas y exhalas una y otra vez, repitiendo este ciclo de la ley de Boyle durante el resto de tu vida (Figura 9.15).

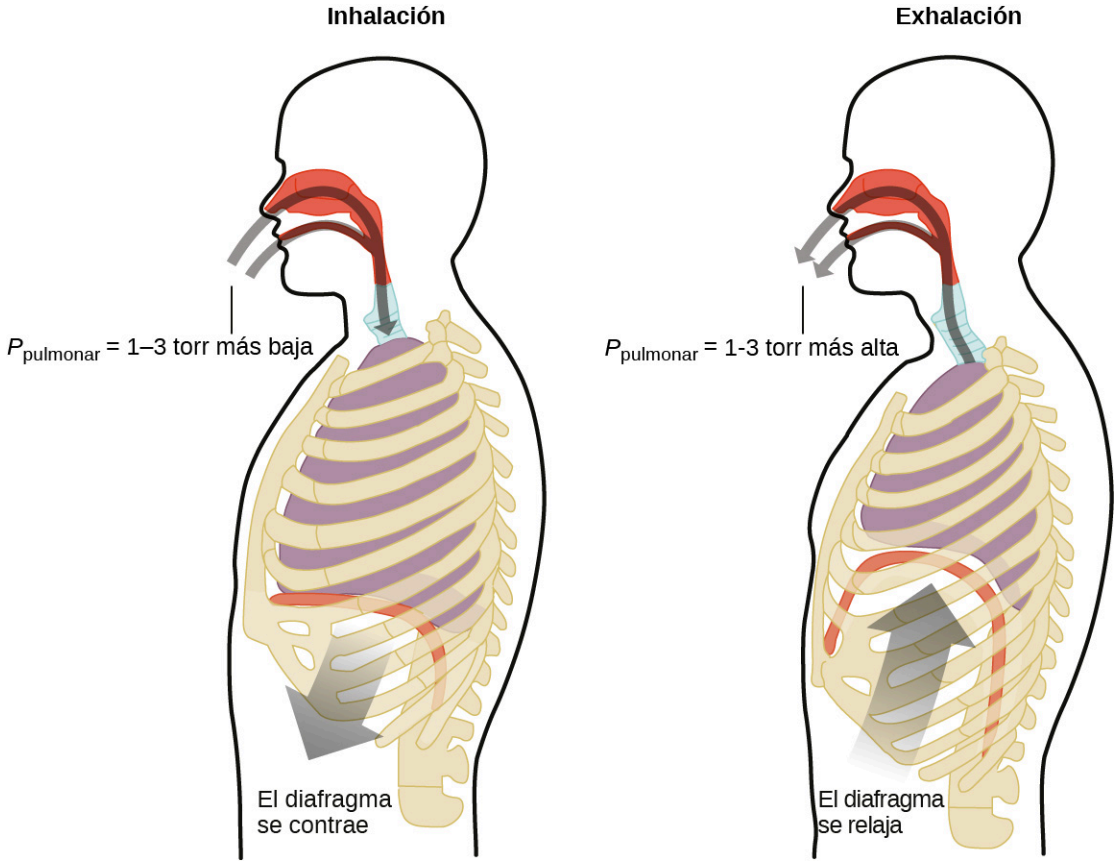


FIGURA 9.15 La respiración se produce porque la expansión y contracción del volumen pulmonar crea pequeñas diferencias de presión entre los pulmones y el entorno, lo que hace que el aire entre y salga de los pulmones.

Moles de gas y volumen: ley de Avogadro

El científico italiano Amedeo Avogadro propuso una hipótesis en 1811 para explicar el comportamiento de los gases, afirmando que volúmenes iguales de todos los gases, medidos en las mismas condiciones de temperatura y presión, contienen el mismo número de moléculas. Con el tiempo, esta relación se vio respaldada por muchas observaciones experimentales, tal y como lo expresa **la ley de Avogadro**: *en un gas confinado, el volumen (V) y el número de moles (n) son directamente proporcionales si la presión y la temperatura permanecen constantes*.

En forma de ecuación, esto se escribe como

$$V \propto n \quad \text{o} \quad V = k \times n \quad \text{o} \quad \frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$$

También se pueden determinar relaciones matemáticas para los demás pares de variables, como *P* frente a *n*, y *n* frente a *T*.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Visite esta simulación interactiva de PhET (http://openstax.org/l/16IdealGasLaw) para investigar las relaciones entre presión, volumen, temperatura y cantidad de gas. Utilice la simulación para examinar el efecto de la modificación de un parámetro sobre otro, manteniendo los demás parámetros constantes (como se ha descrito en los apartados anteriores sobre las distintas leyes de los gases).

Ley de los gases ideales

Hasta aquí se han discutido cuatro leyes distintas que relacionan la presión, el volumen, la temperatura y el número de moles del gas:

- La ley de Boyle: PV = constante a T constante y n
- La ley de Amontons: $\frac{P}{T}$ = constante a V constante y n
- La ley de Charles $\frac{V}{T}$ = constante a P constante y n
- La ley de Avogadro: $\frac{V}{n}$ = constante a P y T constantes

Combinando estas cuatro leyes se obtiene la **ley de los gases ideales**, una relación entre la presión, el volumen, la temperatura y el número de moles de un gas:

$$PV = nRT$$

donde P es la presión de un gas, V es su volumen, n es el número de moles del gas, T es su temperatura en la escala kelvin y R es una constante llamada **constante de los gases ideales** o constante universal de los gases. Las unidades utilizadas para expresar la presión, el volumen y la temperatura determinarán la forma adecuada de la constante de los gases según lo requiera el análisis dimensional, siendo los valores más comunes 0,08206 L atm mol^{-1} K^{-1} y 8,314 kPa L mol^{-1} K^{-1}.

Se dice que los gases cuyas propiedades de P, V y T se describen con exactitud mediante la ley de los gases ideales (o las demás leyes de los gases) presentan *un comportamiento ideal* o se aproximan a los rasgos de un **gas ideal**. Un gas ideal es una construcción hipotética que puede utilizarse junto con *la teoría cinética molecular* para explicar eficazmente las leyes de los gases, como se describirá en un módulo posterior de este capítulo. Aunque todos los cálculos presentados en este módulo suponen un comportamiento ideal, esta suposición solo es razonable para los gases en condiciones de presión relativamente baja y temperatura alta. En el último módulo de este capítulo, se introducirá una ley de los gases modificada que da cuenta del comportamiento *no ideal* observado para muchos gases a presiones relativamente altas y bajas temperaturas.

La ecuación de los gases ideales contiene cinco términos, la constante de los gases R y las propiedades variables P, V, n y T. La especificación de cualquiera de estos términos permitirá el uso de la ley de los gases ideales para calcular el quinto término, como se demuestra en los siguientes ejercicios de ejemplo.

EJEMPLO 9.9

Uso de la ley de los gases ideales

El metano, CH_4, está siendo considerado para su uso como combustible alternativo para automóviles en sustitución de la gasolina. Un galón de gasolina podría ser sustituido por 655 g de CH_4. ¿Cuál es el volumen de esta cantidad de metano a 25 °C y 745 torr?

Solución

Debemos reordenar $PV = nRT$ para resolver V $V = \frac{nRT}{P}$

Si elegimos usar $R = 0{,}08206$ L atm mol^{-1} K^{-1}, entonces la cantidad debe estar en moles, la temperatura debe estar en kelvin y la presión debe estar en atm.

Conversión a las unidades "correctas":

$$n = 6\,55\ \cancel{\text{g CH}_4} \times \frac{1\ \text{mol}}{16{,}043\ \cancel{\text{g CH}_4}} = 40{,}8\ \text{mol}$$

$$T = 25\ ^\circ\text{C} + 273 = 298\ \text{K}$$

$$P = 745\ \cancel{\text{torr}} \times \frac{1\ \text{atm}}{760\ \cancel{\text{torr}}} = 0{,}980\ \text{atm}$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(40{,}8\ \cancel{\text{mol}})(0{,}08206\ \text{L}\ \cancel{\text{atm mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}})(298\ \cancel{\text{K}})}{0{,}980\ \cancel{\text{atm}}} = 1{,}02 \times 10^3\ \text{L}$$

Se necesitarían 1020 L (269 gal) de metano gaseoso a aproximadamente 1 atm de presión para sustituir 1 gal de gasolina. Se necesita un gran recipiente para contener suficiente metano a 1 atm para sustituir varios galones de gasolina.

Compruebe lo aprendido

Calcule la presión en bares de 2520 moles de hidrógeno gaseoso almacenado a 27 °C en el depósito de 180 L de un automóvil moderno impulsado por hidrógeno.

Respuesta:

350 bar

Si el número de moles de un gas ideal se mantiene constante bajo dos conjuntos diferentes de condiciones, se obtiene una relación matemática útil llamada ley de los gases combinados $\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$ utilizando unidades de atm, L y K. Ambos conjuntos de condiciones son iguales al producto de $n \times R$ (donde n = el número de moles del gas y R es la constante de la ley de los gases ideales).

EJEMPLO 9.10

Uso de la ley de los gases combinados

Cuando se llena de aire, una botella de buceo típica con un volumen de 13,2 L tiene una presión de 153 atm (Figura 9.16). Si la temperatura del agua es de 27 °C, ¿cuántos litros de aire proporcionará un tanque de este tipo a los pulmones de un buceador a una profundidad de aproximadamente 70 pies en el océano donde la presión es de 3,13 atm?



FIGURA 9.16 Los buceadores utilizan aire comprimido para respirar bajo el agua (créditos: modificación del trabajo de Mark Goodchild).

Dejando que *1* represente el aire del tanque de buceo y *2* el aire de los pulmones, y observando que la temperatura del cuerpo (la temperatura que tendrá el aire en los pulmones) es de 37 °C, tenemos:

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \longrightarrow \frac{(153\text{ atm})(13{,}2\text{ L})}{(300\text{ K})} = \frac{(3{,}13\text{ atm})(V_2)}{(310\text{ K})}$$

Resolver para V_2:

$$V_2 = \frac{(153\ \cancel{\text{atm}})(13{,}2\text{ L})(310\ \cancel{\text{K}})}{(300\ \cancel{\text{K}})(3{,}13\ \cancel{\text{atm}})} = 667\text{ L}$$

(Nota: Hay que tener en cuenta que en este ejemplo concreto la suposición del comportamiento de los gases ideales no es muy razonable, ya que se trata de gases a presiones relativamente altas y temperaturas bajas. A pesar de esta limitación, el volumen calculado puede considerarse una buena estimación "aproximada").

Compruebe lo aprendido

Una muestra de amoníaco ocupa 0,250 L en condiciones de laboratorio de 27 °C y 0,850 atm. Halle el volumen de esta muestra a 0 °C y 1,00 atm.

Respuesta:
0,193 L

La química en la vida cotidiana

La interdependencia entre la profundidad del océano y la presión en el buceo

Ya sea buceando en la Gran Barrera de Coral de Australia (que se muestra en la Figura 9.17) o en el Caribe, los buceadores deben comprender cómo afecta la presión a una serie de cuestiones relacionadas con su comodidad y seguridad.



FIGURA 9.17 Los buceadores, ya sea en la Gran Barrera de Coral o en el Caribe, deben ser conscientes de la flotabilidad, la ecualización de la presión y la cantidad de tiempo que pasan bajo el agua, para evitar los riesgos asociados a los gases presurizados en el cuerpo (créditos: Kyle Taylor).

La presión aumenta con la profundidad del océano, y la presión cambia más rápidamente cuando los buceadores llegan a la superficie. La presión que experimenta un buceador es la suma de todas las presiones por encima del buceador (del agua y del aire). La mayoría de las mediciones de presión se dan en unidades de atmósferas, expresadas como "atmósferas absolutas" o ATA en la comunidad de buceo: Cada 33 pies de agua salada representan 1 ATA de presión además de 1 ATA de presión de la atmósfera a nivel del mar. Cuando un buceador desciende, el aumento de la presión hace que las bolsas de aire del cuerpo en los oídos y los pulmones se compriman; en el ascenso, la disminución de la presión hace que estas bolsas de aire se expandan, pudiendo romper los tímpanos o reventar los pulmones. Por lo tanto, los buceadores deben someterse a la ecualización añadiendo aire a los espacios aéreos del cuerpo en el descenso respirando normalmente y añadiendo aire a la máscara respirando por la nariz o añadiendo aire a los oídos y senos paranasales mediante técnicas de ecualización; el corolario también es cierto en el ascenso, los buceadores deben liberar aire del cuerpo para mantener la ecualización. La flotabilidad, o la capacidad de controlar si un buceador se hunde o flota, está controlada por el dispositivo compensador de flotabilidad (Buoyancy Control Device, BCD). Si un buceador asciende, el aire de su BCD se expande debido a la disminución de la presión según la ley de Boyle (la disminución de la presión de los gases aumenta el volumen). El aire que se expande aumenta la flotabilidad del buceador y este comienza a ascender. El buceador debe ventilar el aire del chaleco o arriesgarse a un ascenso incontrolado que podría romper los pulmones. Al descender, el aumento de la presión hace que el aire del chaleco se comprima y el buceador se hunda mucho más rápidamente; el buceador debe añadir aire al chaleco o arriesgarse a un descenso incontrolado, enfrentándose a presiones mucho más altas cerca del fondo del océano. La presión también influye en el tiempo que un buceador puede permanecer bajo el agua antes de ascender. Cuanto más profundo se sumerge un buceador, más comprimido está el aire que se respira debido al aumento de la presión: Si un buceador se sumerge 33 pies, la presión es de 2 ATA y el aire se comprimiría a la mitad de su volumen original. El buceador consume el aire disponible el doble de rápido que en la superficie.

Condiciones estándar de temperatura y presión

Hemos visto que el volumen de una determinada cantidad de gas y el número de moléculas (moles) en un determinado volumen de gas varían con los cambios de presión y temperatura. Los químicos a veces hacen comparaciones con una **temperatura y presión estándar (STP**) para informar las propiedades de los gases: 273,15 K y 1 atm (101,325 kPa).[1] A STP, un mol de un gas ideal tiene un volumen de aproximadamente 22,4 L, lo que se denomina **volumen molar estándar** (Figura 9.18).

1 La definición de presión estándar de la IUPAC se cambió de 1 atm a 1 bar (100 kPa) en 1982, pero la definición anterior sigue siendo utilizada por muchos recursos bibliográficos y se utilizará en este texto.

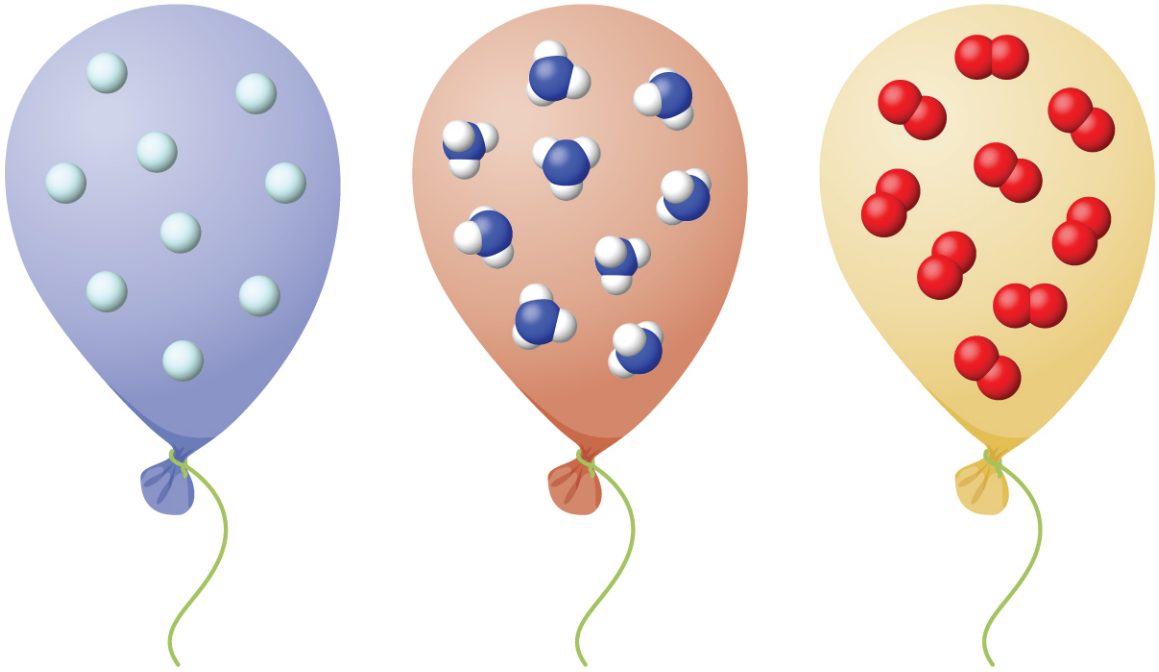


FIGURA 9.18 Sin importar su identidad química, un mol de gas que se comporta de forma ideal ocupa un volumen de ~22,4 L a STP.

9.3 Estequiometría de sustancias gaseosas, mezclas y reacciones

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Utilizar la ley de los gases ideales para calcular las densidades de los gases y las masas molares.
- Realizar cálculos estequiométricos con sustancias gaseosas.
- Enunciar la ley de presiones parciales de Dalton y utilizarla en los cálculos relativos a las mezclas gaseosas.

El estudio del comportamiento químico de los gases formó parte de la base de la que quizá sea la revolución química más fundamental de la historia. El noble francés Antoine Lavoisier, ampliamente considerado como el "padre de la química moderna", cambió la química de una ciencia cualitativa a una cuantitativa a través de su trabajo con los gases. Descubrió la ley de conservación de la materia, descubrió el papel del oxígeno en las reacciones de combustión, determinó la composición del aire, explicó la respiración en términos de reacciones químicas, y mucho más. Fue víctima de la Revolución Francesa, guillotinado en 1794. De su muerte, el matemático y astrónomo Joseph-Louis Lagrange dijo: "La turba tardó solo un momento en quitarle la cabeza; un siglo no bastará para producir otra igual".[2] Gran parte de los conocimientos que tenemos sobre los aportes de Lavoisier se deben a su esposa, Marie-Anne Paulze Lavoisier, que trabajó con él en su laboratorio. Una artista de formación que dominaba varios idiomas, creó ilustraciones detalladas de los equipos del laboratorio de su esposo y tradujo textos de científicos extranjeros para complementar sus conocimientos. Tras su ejecución, ella fue fundamental en la publicación del principal tratado de Lavoisier, que unificó muchos conceptos de la química y sentó las bases de importantes estudios posteriores.

Como se ha descrito en un capítulo anterior de este texto, podemos recurrir a la estequiometría química para responder muchas de las preguntas que plantean "¿Cuánto?". La propiedad esencial implicada en este uso de la estequiometría es la cantidad de sustancia, que suele medirse en moles (*n*). En el caso de los gases, la cantidad molar puede obtenerse a partir de mediciones experimentales prácticas de la presión, la temperatura y el volumen. Por lo tanto, estas mediciones son útiles para evaluar la estequiometría de los gases puros, las mezclas de gases y las reacciones químicas en las que intervienen los gases. Esta sección no introducirá ningún material o idea nueva, sino que proporcionará ejemplos de aplicaciones y formas de integrar los conceptos ya discutidos.

2 "Quotations by Joseph-Louis Lagrange", modificado por última vez en febrero de 2006, consultado el 10 de febrero de 2015, http://www-history.mcs.st-andrews.ac.uk/Quotations/Lagrange.html

Densidad de los gases y masa molar

La ley de los gases ideales descrita anteriormente en este capítulo relaciona las propiedades de presión *P*, volumen *V*, temperatura *T* y cantidad molar *n*. Esta ley es universal y relaciona estas propiedades de forma idéntica independientemente de la identidad química del gas:

$$PV = nRT$$

La densidad *d* de un gas, en cambio, viene determinada por su identidad. Como se describe en otro capítulo de este texto, la densidad de una sustancia es una propiedad característica que puede utilizarse para identificarla.

$$d = \frac{m}{V}$$

Al reordenar la ecuación del gas ideal para aislar *V* y sustituir en la ecuación de la densidad se obtiene

$$d = \frac{mP}{nRT} = \left(\frac{m}{n}\right)\frac{P}{RT}$$

La relación *m*/*n* es la definición de la masa molar, $\mathcal{M}$:

$$\mathcal{M} = \frac{m}{n}$$

Luego, la ecuación de la densidad se escribe:

$$d = \frac{\mathcal{M}P}{RT}$$

Esta relación puede utilizarse para calcular las densidades de gases de identidades conocidas a valores específicos de presión y temperatura, como se demuestra en el Ejemplo 9.11.

EJEMPLO 9.11

Medición de la densidad del gas

¿Cuál es la densidad del gas nitrógeno molecular a STP?

Solución

La masa molar del nitrógeno molecular, N_2, es de 28,01 g/mol. Al sustituir este valor junto con la temperatura y la presión estándar en la ecuación de la densidad del gas se obtiene

$$d = \frac{\mathcal{M}P}{RT} = \frac{(28{,}01\text{ g/mol})(1{,}00\text{ atm})}{(0{,}0821\text{ L·atm·mol}^{-1}\text{ K}^{-1})(273\text{ K})} = 1{,}25\text{ g/L}$$

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es la densidad del gas hidrógeno molecular a 17,0 °C y a una presión de 760 torr?

Respuesta:
d = 0,0847 g/L

Cuando se desconoce la identidad de un gas, las mediciones de la masa, la presión, el volumen y la temperatura de una muestra pueden utilizarse para calcular la masa molar del gas (una propiedad útil para su identificación). Combinando la ecuación de los gases ideales

$$PV = nRT$$

y la definición de masa molar

$$\mathcal{M} = \frac{m}{n}$$

se obtiene la siguiente ecuación:

$$\mathcal{M} = \frac{mRT}{PV}$$

La determinación de la masa molar de un gas mediante este enfoque se demuestra en el Ejemplo 9.12.

EJEMPLO 9.12

Determinación de la fórmula molecular de un gas a partir de su masa molar y su fórmula empírica

El ciclopropano, un gas que antiguamente se utilizaba con el oxígeno como anestésico general, está compuesto por un 85,7 % de carbono y un 14,3 % de hidrógeno en masa. Halle la fórmula empírica. Si 1,56 g de ciclopropano ocupan un volumen de 1,00 L a 0,984 atm y 50 °C, ¿cuál es la fórmula molecular del ciclopropano?

Solución

Primero determine la fórmula empírica del gas. Suponga 100 g y convierta el porcentaje de cada elemento en gramos. Determine el número de moles de carbono e hidrógeno en la muestra de 100 g de ciclopropano. Divida por el menor número de moles para relacionar el número de moles de carbono con el número de moles de hidrógeno. En el último paso, dese cuenta de que la relación de números enteros más pequeña es la fórmula empírica:

$$85{,}7\text{ g C} \times \frac{1\text{ mol C}}{12{,}01\text{ g C}} = 7{,}136\text{ mol C} \qquad \frac{7{,}136}{7{,}136} = 1{,}00\text{ mol C}$$

$$14{,}3\text{ g H} \times \frac{1\text{ mol de H}}{1{,}01\text{ g H}} = 14{,}158\text{ mol de H} \qquad \frac{14{,}158}{7{,}136} = 1{,}98\text{ mol de H}$$

La fórmula empírica es CH_2 [masa empírica (EM) de 14,03 g/unidad empírica].

A continuación, utilice los valores proporcionados de masa, presión, temperatura y volumen para calcular la masa molar del gas:

$$\mathcal{M} = \frac{mRT}{PV} = \frac{(1{,}56\text{ g})(0{,}0821\text{ L·atm·mol}^{-1}\text{ K}^{-1})(323\text{ K})}{(0{,}984\text{ atm})(1{,}00\text{ L})} = 42{,}0\text{ g/mol}$$

La comparación de la masa molar con la masa de la fórmula empírica muestra cuántas unidades de fórmula empírica componen una molécula:

$$\frac{\mathcal{M}}{EM} = \frac{42{,}0\text{ g/mol}}{14{,}0\text{ g/mol}} = 3$$

La fórmula molecular se obtiene así de la fórmula empírica multiplicando por tres cada uno de sus subíndices:

$$(CH_2)_3 = C_3H_6$$

Compruebe lo aprendido

El acetileno, combustible utilizado en los sopletes, está compuesto por un 92,3 % de C y un 7,7 % de H en masa. Halle la fórmula empírica. Si 1,10 g de acetileno ocupan un volumen de 1,00 L a 1,15 atm y 59,5 °C, ¿cuál es la fórmula molecular del acetileno?

Respuesta:

Fórmula empírica, CH; fórmula molecular, C_2H_2

EJEMPLO 9.13

Determinación de la masa molar de un líquido volátil

La masa molar aproximada de un líquido volátil puede determinarse mediante:

1. Calentar una muestra de líquido en un matraz con un pequeño orificio en la parte superior, que convierte el líquido en gas que puede escapar por el orificio.

2. Retirar el matraz del calor en el instante en que el último trozo de líquido se convierta en gas, momento en el que el matraz estará lleno solo de muestra gaseosa a presión ambiente.
3. Sellar el matraz y permitir que la muestra gaseosa se condense a líquido, y luego pesar el matraz para determinar la masa de la muestra (vea la Figura 9.19)

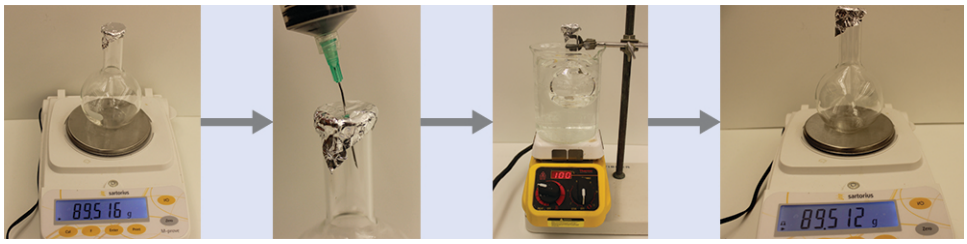


FIGURA 9.19 Cuando el líquido volátil del matraz se calienta más allá de su punto de ebullición, se convierte en gas y expulsa el aire del matraz. A $t_{l \longrightarrow g}$, el matraz se llena de gas líquido volátil a la misma presión que la atmósfera. Si a continuación se enfría el matraz a temperatura ambiente, el gas se condensa y se puede medir la masa del gas que llenaba el matraz y que ahora es líquido (créditos: modificación del trabajo de Mark Ott).

Mediante este procedimiento, se recoge una muestra de gas cloroformo de 0,494 g en un matraz de 129 cm^3 de volumen a 99,6 °C cuando la presión atmosférica es de 742,1 mm Hg. ¿Cuál es la masa molar aproximada del cloroformo?

Solución

Ya que $\mathcal{M}= \frac{m}{n}$ y $n = \frac{PV}{RT}$, al sustituir y reordenar da como resultado $\mathcal{M}= \frac{mRT}{PV}$,

entonces

$$\mathcal{M}= \frac{mRT}{PV} = \frac{(0{,}494\text{ g}) \times 0{,}08206\text{ L-atm/mol K} \times 372{,}8\text{ K}}{0{,}976\text{ atm} \times 0{,}129\text{ L}} = 120\text{ g/mol.}$$

Compruebe lo aprendido

Una muestra de fósforo que pesa $3{,}243 \times 10^{-2}$ g ejerce una presión de 31,89 kPa en un bulbo de 56,0 mL a 550 °C. ¿Cuáles son la masa molar y la fórmula molecular del vapor de fósforo?

Respuesta:

124 g/mol P_4

La presión de una mezcla de gases: ley de Dalton

A menos que reaccionen químicamente entre sí, los gases individuales de una mezcla de gases no afectan a la presión de los demás. Cada gas individual de una mezcla ejerce la misma presión que ejercería si estuviera solo en el recipiente (Figura 9.20). La presión ejercida por cada gas individual en una mezcla se denomina **presión parcial**. Esta observación se resume en **ley de presiones parciales de Dalton**: *La presión total de una mezcla de gases ideales es igual a la suma de las presiones parciales de los gases componentes*:

$$P_{Total} = P_A + P_B + P_C + \ldots = \Sigma_i P_i$$

En la ecuación P_{Total} es la presión total de una mezcla de gases, P_A es la presión parcial del gas A; P_B es la presión parcial del gas B; P_C es la presión parcial del gas C; y así sucesivamente.

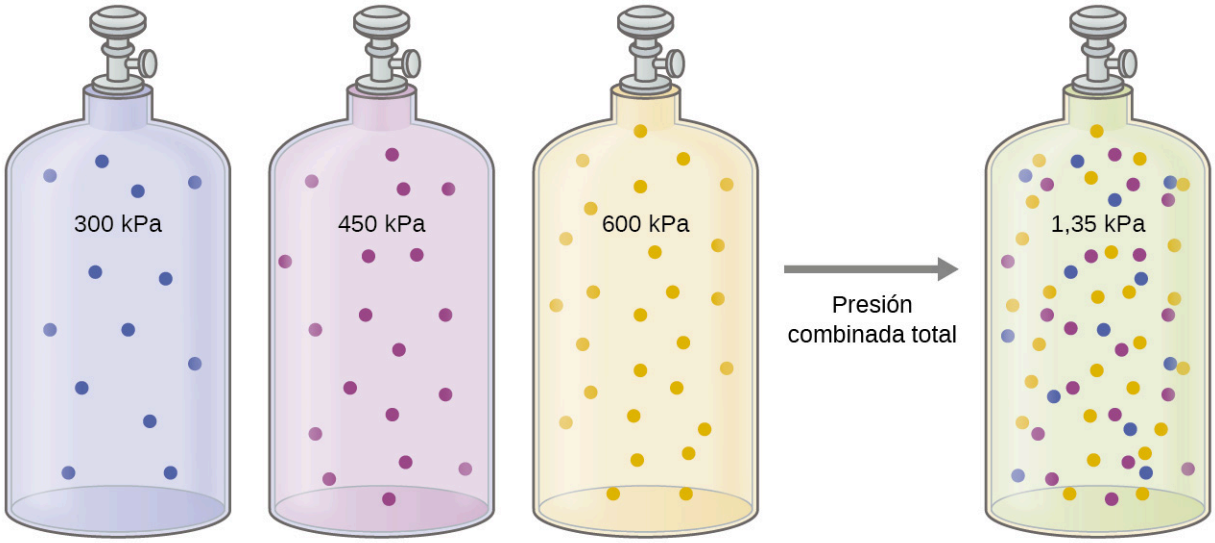


FIGURA 9.20 Si se combinan cilindros de igual volumen que contienen gases a una presión de 300 kPa, 450 kPa y 600 kPa en un cilindro del mismo tamaño, la presión total de la mezcla es de 1350 kPa.

La presión parcial del gas A está relacionada con la presión total de la mezcla de gases a través de su **fracción molar (*X*)**, una unidad de concentración definida como el número de moles de un componente de una solución dividido entre el número total de moles de todos los componentes:

$$P_A = X_A \times P_{Total} \qquad \text{donde} \qquad X_A = \frac{n_A}{n_{Total}}$$

donde P_A, X_A y n_A son la presión parcial, la fracción molar y el número de moles del gas A, respectivamente, y n_{Total} es el número de moles de todos los componentes de la mezcla.

EJEMPLO 9.14

La presión de una mezcla de gases

Un recipiente de 10,0 L contiene $2{,}50 \times 10^{-3}$ mol de H_2, $1{,}00 \times 10^{-3}$ mol de He, y $3{,}00 \times 10^{-4}$ mol de Ne a 35 °C.

(a) ¿Cuál es la presión parcial de cada uno de los gases?

(b) ¿Cuál es la presión total en atmósferas?

Solución

Los gases se comportan de forma independiente, por lo que la presión parcial de cada gas se puede determinar a partir de la ecuación de los gases ideales, utilizando $P = \frac{nRT}{V}$:

$$P_{H_2} = \frac{(2{,}50 \times 10^{-3}\ \cancel{\text{mol}})\,(0{,}08206\ \cancel{\text{L}}\ \text{atm}\ \cancel{\text{mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}})\,(308\ \cancel{\text{K}})}{10{,}0\ \cancel{\text{L}}} = 6{,}32 \times 10^{-3}\ \text{atm}$$

$$P_{He} = \frac{(1{,}00 \times 10^{-3}\ \cancel{\text{mol}})\,(0{,}08206\ \cancel{\text{L}}\ \text{atm}\ \cancel{\text{mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}})\,(308\ \cancel{\text{K}})}{10{,}0\ \cancel{\text{L}}} = 2{,}53 \times 10^{-3}\ \text{atm}$$

$$P_{Ne} = \frac{(3{,}00 \times 10^{-4}\ \cancel{\text{mol}})\,(0{,}08206\ \cancel{\text{L}}\ \text{atm}\ \cancel{\text{mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}})\,(308\ \cancel{\text{K}})}{10{,}0\ \cancel{\text{L}}} = 7{,}58 \times 10^{-4}\ \text{atm}$$

La presión total viene dada por la suma de las presiones parciales:

$$P_T = P_{H_2} + P_{He} + P_{Ne} = (0{,}00632 + 0{,}00253 + 0{,}00076)\ \text{atm} = 9{,}61 \times 10^{-3}\ \text{atm}$$

Compruebe lo aprendido

Un matraz de 5,73 L a 25 °C contiene 0,0388 mol de N_2, 0,147 mol de CO y 0,0803 mol de H_2. ¿Cuál es la presión total en el matraz en atmósferas?

Respuesta:
1,137 atm

He aquí otro ejemplo de este concepto, pero relacionado con el cálculo de fracciones molares.

EJEMPLO 9.15

La presión de una mezcla de gases

Una mezcla de gases utilizada para la anestesia contiene 2,83 mol de oxígeno, O_2, y 8,41 mol de óxido nitroso, N_2O. La presión total de la mezcla es de 192 kPa.

(a) ¿Cuáles son las fracciones molares de O_2 y N_2O?

(b) ¿Cuáles son las presiones parciales de O_2 y N_2O?

Solución

La fracción molar viene dada por $X_A = \frac{n_A}{n_{Total}}$ y la presión parcial es $P_A = X_A \times P_{Total}$.

En el O_2,

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{Total}} = \frac{2{,}83 \text{ mol}}{(2{,}83 + 8{,}41) \text{ mol}} = 0{,}252$$

y $P_{O_2} = X_{O_2} \times P_{Total} = 0{,}252 \times 192 \text{ kPa} = 48{,}4 \text{ kPa}$

En el N_2O,

$$X_{N_2O} = \frac{n_{N_2O}}{n_{\text{Total}}} = \frac{8{,}41 \text{ mol}}{(2{,}83 + 8{,}41) \text{ mol}} = 0{,}748$$

y

$$P_{N_2O} = X_{N_2O} \times P_{\text{Número}} = 0{,}748 \times 192 \text{ kPa} = 144 \text{ kPa}$$

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es la presión de una mezcla de 0,200 g de H_2, 1,00 g de N_2 y 0,820 g de Ar en un recipiente con un volumen de 2,00 L a 20 °C?

Respuesta:
1,87 atm

Recolección de gases sobre el agua

Una forma sencilla de recolectar los gases que no reaccionan con el agua es capturarlos en una botella llena de agua e invertida en un plato lleno de agua. La presión del gas dentro de la botella puede igualarse a la presión del aire en el exterior subiendo o bajando la botella. Cuando el nivel del agua es el mismo tanto dentro como fuera de la botella (Figura 9.21), la presión del gas es igual a la presión atmosférica, que se puede medir con un barómetro.

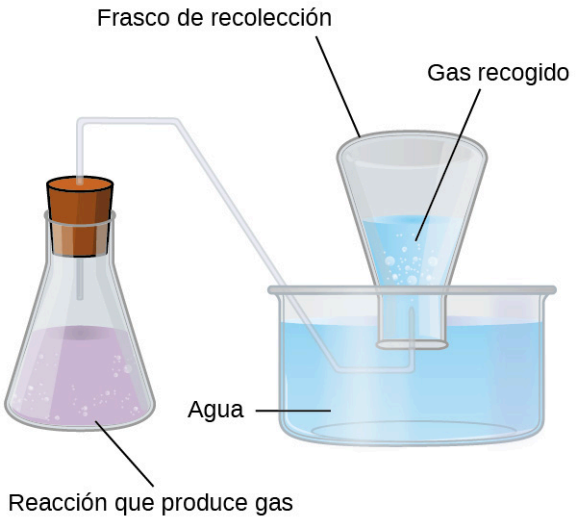


FIGURA 9.21 Cuando una reacción produce un gas que se recolecta sobre el agua, el gas atrapado es una mezcla del gas producido por la reacción y el vapor de agua. Si el matraz de recolección se coloca adecuadamente para igualar los niveles de agua tanto dentro como fuera del matraz, la presión de la mezcla de gas atrapada será igual a la presión atmosférica fuera del matraz (consulte la discusión anterior sobre los manómetros).

Sin embargo, hay otro factor que debemos considerar cuando medimos la presión del gas por este método. El agua se evapora y siempre hay agua gaseosa (vapor de agua) sobre una muestra de agua líquida. Cuando un gas se recolecta sobre el agua, se satura con vapor de agua y la presión total de la mezcla es igual a la presión parcial del gas más la presión parcial del vapor de agua. La presión del gas puro es, por tanto, igual a la presión total menos la presión del vapor de agua, lo que se denomina presión "seca" del gas, es decir, la presión del gas solo, sin vapor de agua. La **presión de vapor del agua**, que es la presión que ejerce el vapor de agua en equilibrio con el agua líquida en un recipiente cerrado y depende de la temperatura (Figura 9.22); se puede encontrar información más detallada sobre la dependencia de la temperatura del vapor de agua en la Tabla 9.2, y la presión de vapor se tratará con más detalle en el próximo capítulo sobre líquidos.

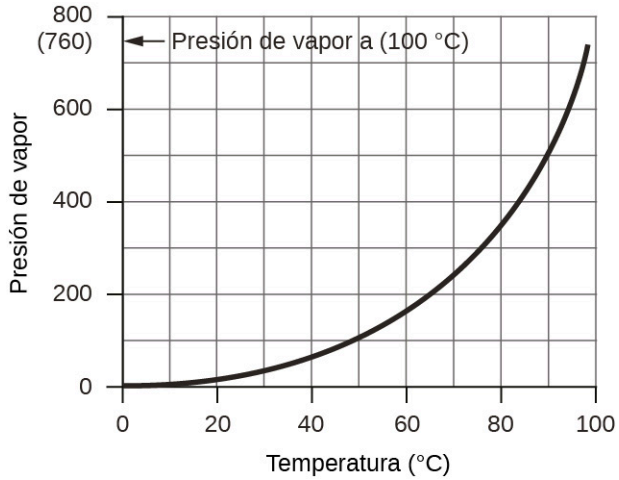


FIGURA 9.22 Este gráfico muestra la presión de vapor del agua a nivel del mar en función de la temperatura.

Presión de vapor del hielo y del agua a distintas temperaturas a nivel del mar

Temperatura (°C)	Presión (torr)	Temperatura (°C)	Presión (torr)	Temperatura (°C)	Presión (torr)
-10	1,95	18	15,5	30	31,8
–5	3,0	19	16,5	35	42,2
-2	3,9	20	17,5	40	55,3
0	4,6	21	18,7	50	92,5
2	5,3	22	19,8	60	149,4
4	6,1	23	21,1	70	233,7
6	7,0	24	22,4	80	355,1
8	8,0	25	23,8	90	525,8
10	9,2	26	25,2	95	633,9
12	10,5	27	26,7	99	733,2
14	12,0	28	28,3	100,0	760,0
16	13,6	29	30,0	101,0	787,6

TABLA 9.2

EJEMPLO 9.16

Presión de un gas recogido sobre el agua

Si se recogen 0,200 L de argón sobre agua a una temperatura de 26 °C y una presión de 750 torr en un sistema como el que se muestra en la Figura 9.21, ¿cuál es la presión parcial de argón?

Solución

Según la ley de Dalton, la presión total en la botella (750 torr) es la suma de la presión parcial del argón y la presión parcial del agua gaseosa:

$$P_{\mathrm{T}} = P_{\mathrm{Ar}} + P_{\mathrm{H_2O}}$$

Reordenando esta ecuación para resolver la presión del argón se obtiene:

$$P_{\mathrm{Ar}} = P_{\mathrm{T}} - P_{\mathrm{H_2O}}$$

La presión del vapor de agua sobre una muestra de agua líquida a 26 °C es de 25,2 torr (Apéndice E), por lo que:

$$P_{\mathrm{Ar}} = 750\ \mathrm{torr} - 25{,}2\ \mathrm{torr} = 725\ \mathrm{torr}$$

Compruebe lo aprendido

Una muestra de oxígeno recogida sobre agua a una temperatura de 29,0 °C y una presión de 764 torr tiene un volumen de 0,560 L. ¿Qué volumen tendría el oxígeno seco de esta muestra en las mismas condiciones de temperatura y presión?

Respuesta:
0,537 L

Estequiometría química y gases

La estequiometría química describe las relaciones cuantitativas entre reactivos y productos en las reacciones químicas.

Anteriormente medimos las cantidades de reactivos y productos utilizando masas para los sólidos y volúmenes junto con la molaridad para las soluciones; ahora también podemos utilizar los volúmenes de los gases para indicar las cantidades. Si conocemos el volumen, la presión y la temperatura de un gas, podemos utilizar la ecuación de los gases ideales para calcular cuántos moles del gas hay. Si sabemos cuántos moles de un gas hay, podemos calcular el volumen de un gas a cualquier temperatura y presión.

La ley de Avogadro revisada

A veces podemos aprovechar una característica simplificadora de la estequiometría de los gases que los sólidos y las soluciones no presentan: Todos los gases que muestran un comportamiento ideal contienen el mismo número de moléculas en el mismo volumen (a la misma temperatura y presión). Así, las relaciones de los volúmenes de los gases que intervienen en una reacción química vienen dadas por los coeficientes de la ecuación de la reacción, siempre que los volúmenes de los gases se midan a la misma temperatura y presión.

Podemos extender la ley de Avogadro (que el volumen de un gas es directamente proporcional al número de moles del mismo) a las reacciones químicas con gases: Los gases se combinan, o reaccionan, en proporciones definidas y simples por volumen, siempre que todos los volúmenes de gas se midan a la misma temperatura y presión. Por ejemplo, como los gases nitrógeno e hidrógeno reaccionan para producir gas amoníaco según $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$, un volumen determinado de gas nitrógeno reacciona con tres veces ese volumen de gas hidrógeno para producir dos veces ese volumen de gas amoníaco, si la presión y la temperatura permanecen constantes.

La explicación de esto se ilustra en la Figura 9.23. Según la ley de Avogadro, volúmenes iguales de N_2, H_2 y NH_3 gaseosos a la misma temperatura y presión, contienen el mismo número de moléculas. Como una molécula de N_2 reacciona con tres moléculas de H_2 para producir dos moléculas de NH_3, el volumen de H_2 necesario es tres veces el volumen de N_2, y el volumen de NH_3 producido es dos veces el volumen de N_2.

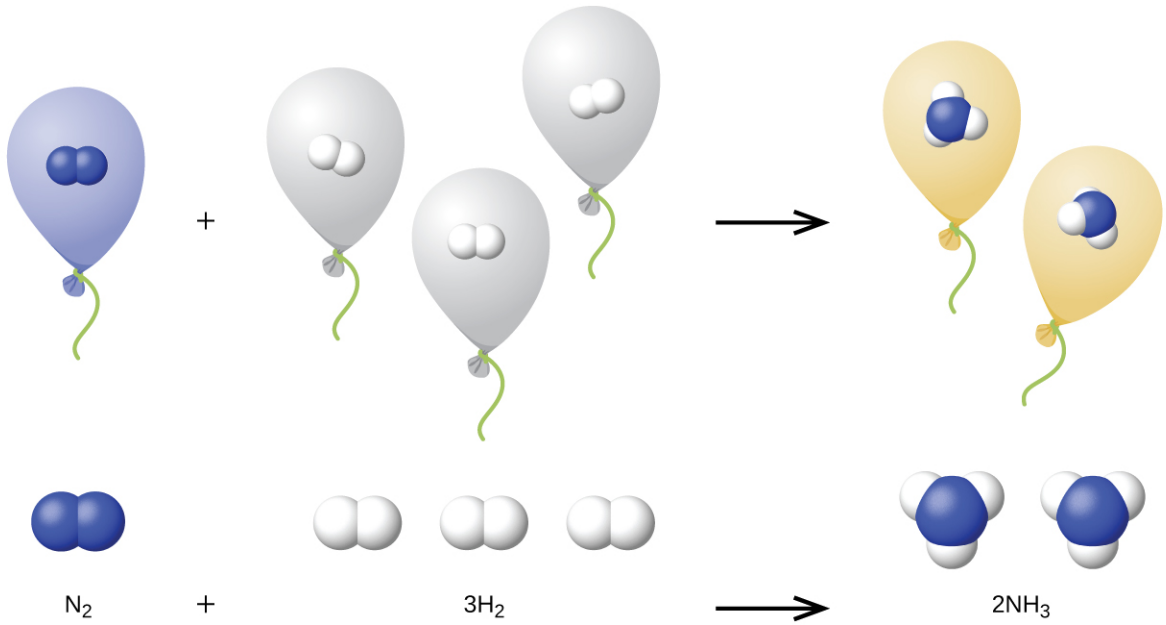


FIGURA 9.23 Un volumen de N_2 se combina con tres volúmenes de H_2 para formar dos volúmenes de NH_3.

EJEMPLO 9.17

Reacción de los gases

El propano, $C_3H_8(g)$, se utiliza en las parrillas de gas para proporcionar el calor para cocinar. ¿Qué volumen de $O_2(g)$ medido a 25 °C y 760 torr es necesario para reaccionar con 2,7 L de propano medidos en las mismas condiciones de temperatura y presión? Supongamos que el propano sufre una combustión completa.

Solución

La relación de los volúmenes de C_3H_8 y O_2 será igual a la relación de sus coeficientes en la ecuación balanceada para la reacción:

$$\begin{array}{ccc} C_3H_8(g) + 5O_2(g) & \longrightarrow & 3CO_2(g) + 4H_2O(l) \\ 1 \text{ volumen} + 5 \text{ volúmenes} & & 3 \text{ volúmenes} + 4 \text{ volúmenes} \end{array}$$

A partir de la ecuación, vemos que un volumen de C_3H_8 reaccionará con cinco volúmenes de O_2:

$$2{,}7 \cancel{\text{ L } C_3H_8} \times \frac{5 \text{ L } O_2}{1 \cancel{\text{ L } C_3H_8}} = 13{,}5 \text{ L } O_2$$

Se necesitará un volumen de 13,5 L de O_2 para reaccionar con 2,7 L de C_3H_8.

Compruebe lo aprendido

Un depósito de acetileno para un soplete oxiacetilénico proporciona 9340 L de gas acetileno, C_2H_2, a 0 °C y 1 atm. ¿Cuántos tanques de oxígeno, cada uno de los cuales proporciona $7{,}00 \times 10^3$ L de O_2 a 0 °C y 1 atm, serán necesarios para quemar el acetileno?

$$2C_2H_2 + 5O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 2H_2O$$

Respuesta:

3,34 tanques ($2{,}34 \times 10^4$ L)

EJEMPLO 9.18

Volúmenes de gases que reaccionan

El amoníaco es un importante fertilizante y producto químico industrial. Supongamos que se fabrica un volumen de 683 mil millones de pies cúbicos de amoníaco gaseoso, medido a 25 °C y 1 atm. ¿Qué volumen de $H_2(g)$, medido en las mismas condiciones, fue necesario para preparar esta cantidad de amoníaco por reacción con N_2?

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

Solución

Puesto que volúmenes iguales de H_2 y NH_3 contienen igual número de moléculas y cada tres moléculas de H_2 que reaccionan producen dos moléculas de NH_3, la relación de los volúmenes de H_2 y NH_3 será igual a 3:2. A partir de tres volúmenes de H_2 se formarán dos volúmenes de NH^3, en este caso en unidades de mil millones de pies$_3$:

$$683 \cancel{\text{ mil millones ft}^3 \text{ NH}_3} \times \frac{3.000 \text{ millones pies}^3 \text{ H}_2}{2 \cancel{\text{ mil millones ft}^3 \text{ NH}_3}} = 1{,}02 \times 10^3 \text{ mil millones ft}^3 \text{ H}_2$$

La fabricación de 683 mil millones de pies^3 de NH_3 requirió 1020 mil millones de pies^3 de H_2. (A 25 °C y 1 atm, este es el volumen de un cubo con una longitud de arista de aproximadamente 1,9 millas).

Compruebe lo aprendido

¿Qué volumen de $O_2(g)$ medido a 25 °C y 760 torr es necesario para reaccionar con 17,0 L de etileno, $C_2H_4(g)$ medido en las mismas condiciones de temperatura y presión? Los productos son CO_2 y vapor de agua.

Respuesta:
51,0 L

EJEMPLO 9.19

Volumen de producto gaseoso

¿Qué volumen de hidrógeno a 27 °C y 723 torr se puede preparar por la reacción de 8,88 g de galio con un exceso de ácido clorhídrico?

$$2\text{Ga}\,(s) + 6\text{HCl}\,(aq) \longrightarrow 2\text{GaCl}_3\,(aq) + 3\text{H}_2\,(g)$$

Solución

Convierta la masa proporcionada del reactivo limitante, Ga, en moles de hidrógeno producido:

$$8{,}88\ \cancel{\text{g Ga}} \times \frac{1\ \cancel{\text{mol Ga}}}{69{,}723\ \cancel{\text{g Ga}}} \times \frac{3\ \text{mol H}_2}{2\ \cancel{\text{mol Ga}}} = 0{,}191\ \text{mol H}_2$$

Convierta los valores de temperatura y presión proporcionados a las unidades apropiadas (K y atm, respectivamente) y, a continuación utilice la cantidad molar de gas hidrógeno y la ecuación de los gases ideales para calcular el volumen de gas:

$$V = \left(\frac{nRT}{P}\right) = \frac{0{,}191\ \cancel{\text{mol}} \times 0{,}08206\ \text{L}\ \cancel{\text{atm mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \times 300\ \text{K}}{0{,}951\ \cancel{\text{atm}}} = 4{,}94\ \text{L}$$

Compruebe lo aprendido

El dióxido de azufre es un producto intermedio en la preparación del ácido sulfúrico. ¿Qué volumen de SO_2 a 343 °C y 1,21 atm se produce al quemar 1,00 kg de azufre en exceso de oxígeno?

Respuesta:
$1{,}30 \times 10^3$ L

CÓMO SE INTERCONECTAN LAS CIENCIAS

Gases de efecto invernadero y cambio climático

La fina piel de nuestra atmósfera evita que la Tierra sea un planeta de hielo y la hace habitable. De hecho, esto se debe a menos del 0,5 % de las moléculas de aire. De la energía del sol que llega a la tierra, casi $\frac{1}{3}$ se refleja en el espacio, y el resto es absorbido por la atmósfera y la superficie de la tierra. Parte de la energía que absorbe la Tierra se reemite en forma de radiación infrarroja (infrared radiation, IR), una parte de la cual vuelve a salir al espacio a través de la atmósfera. Sin embargo, la mayor parte de esta IR es absorbida por ciertos gases atmosféricos, atrapando el calor en la atmósfera en un fenómeno conocido como *efecto invernadero*. Este efecto mantiene las temperaturas globales dentro del rango necesario para sostener la vida en la Tierra. Sin nuestra atmósfera, la temperatura media de la Tierra sería inferior en más de 30 °C (casi 60 °F). Los principales gases de efecto invernadero (GEI) son el vapor de agua, el dióxido de carbono, el metano y el ozono. Desde la Revolución Industrial, la actividad humana ha aumentado las concentraciones de GEI, que han modificado el balance energético y están alterando significativamente el clima de la Tierra (Figura 9.24).

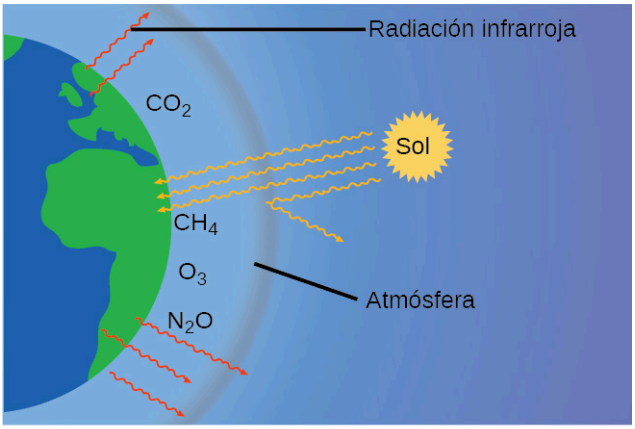


FIGURA 9.24 Los gases de efecto invernadero atrapan suficiente energía solar para que el planeta sea habitable, lo que se conoce como efecto invernadero. Las actividades humanas están aumentando los niveles de gases de efecto invernadero, calentando el planeta y provocando más fenómenos meteorológicos extremos.

Hay pruebas sólidas de múltiples fuentes de que los niveles atmosféricos más altos de CO_2 son causados por la actividad humana, con la quema de combustibles fósiles que representa alrededor de $\frac{3}{4}$ del reciente aumento del CO_2. Los datos fiables de los núcleos de hielo revelan que la concentración de CO_2 en la atmósfera se halle en el nivel más alto de los últimos 800.000 años; otras pruebas indican que puede estar en su nivel más alto en 20 millones de años. En los últimos años, la concentración de CO_2 ha aumentado de los niveles preindustriales de ~280 ppm a más de 400 ppm en la actualidad (Figura 9.25).

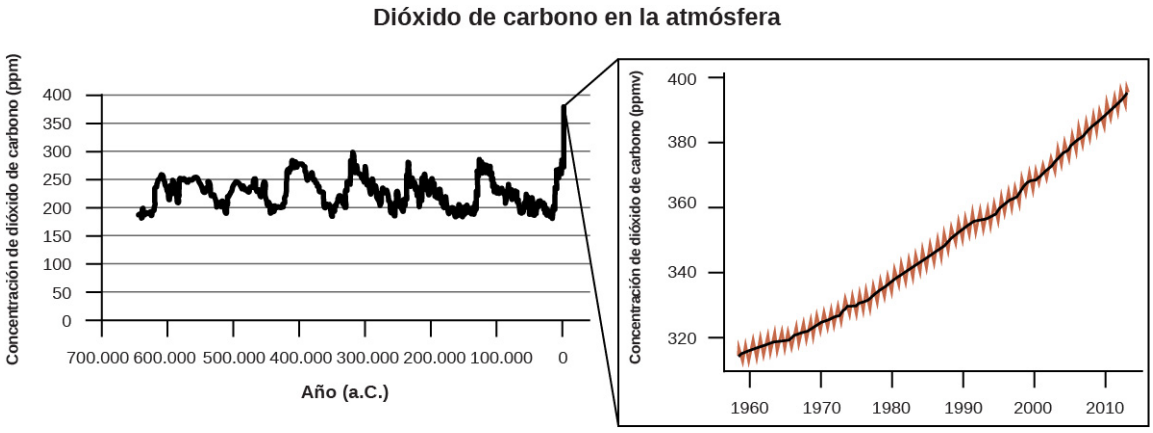


FIGURA 9.25 Los niveles de CO_2 en los últimos 700.000 años han sido típicamente de 200-300 ppm, con un aumento pronunciado y sin precedentes en los últimos 50 años.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Haga clic aquí (http://openstax.org/l/16GlobalWarming) para ver un video de 2 minutos que explica los gases de efecto invernadero y el calentamiento global.

Retrato de un químico

Susan Solomon

La científica atmosférica y climática Susan Solomon (Figura 9.26) es la autora de uno de los libros del año de *The New York Times* (*The Coldest March*, 2001), una de las 100 personas más influyentes del mundo de la

revista Time (2008) y líder del grupo de trabajo del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC), que recibió el Premio Nobel de la Paz en 2007. Ayudó a determinar y explicar la causa de la formación del agujero de la capa de ozono sobre la Antártida y es autora de numerosos e importantes trabajos sobre el cambio climático. Ha recibido las máximas distinciones científicas en los Estados Unidos y Francia (la Medalla Nacional de la Ciencia y la Gran Medalla, respectivamente), y es miembro de la Academia Nacional de Ciencias, la Royal Society, la Academia Francesa de Ciencias y la Academia Europea de Ciencias. Anteriormente profesora de la Universidad de Colorado, ahora está en el MIT y sigue trabajando en la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA).

Para más información, vea este video (http://openstax.org/l/16SusanSolomon) sobre Susan Solomon.



FIGURA 9.26 Las investigaciones de Solomon se centran en el cambio climático y han sido fundamentales para determinar la causa del agujero de ozono sobre la Antártida (créditos: Administración Nacional Oceánica y Atmosférica).

9.4 Efusión y difusión de los gases

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Definir y explicar la efusión y la difusión.
- Enunciar la ley de Graham y utilizarla para calcular las propiedades relevantes de los gases.

Si alguna vez ha estado en una habitación cuando le han entregado una pizza bien caliente, se habrá dado cuenta de que las moléculas gaseosas pueden extenderse rápidamente por la habitación, como demuestra el agradable aroma que pronto llega a su nariz. Aunque las moléculas gaseosas viajan a enormes velocidades (cientos de metros por segundo), chocan con otras moléculas gaseosas y viajan en muchas direcciones diferentes antes de alcanzar el objetivo deseado. A temperatura ambiente, una molécula gaseosa experimenta miles de colisiones por segundo. La **trayectoria libre media** es la distancia media que recorre una molécula entre colisiones. La trayectoria libre media aumenta con la disminución de la presión; en general, la trayectoria libre media de una molécula gaseosa será cientos de veces el diámetro de la molécula

En general, sabemos que cuando se introduce una muestra de gas en una parte de un recipiente cerrado, sus moléculas se dispersan muy rápidamente por todo el recipiente; este proceso por el que las moléculas se dispersan en el espacio en respuesta a las diferencias de concentración se llama **difusión** (se muestra en la Figura 9.27). Los átomos o las moléculas gaseosas, por supuesto, no son conscientes de ningún gradiente de concentración, simplemente se mueven al azar: las regiones de mayor concentración tienen más partículas que las regiones de menor concentración, por lo que se produce un movimiento neto de especies desde las zonas de mayor concentración a las de menor. En un entorno cerrado, la difusión acabará dando lugar a concentraciones iguales de gas en toda la superficie, como se muestra en la Figura 9.27. Los átomos y las moléculas gaseosas siguen moviéndose, pero como sus concentraciones son las mismas en ambos focos, las tasas de transferencia entre los focos son iguales (no hay transferencia *neta* de moléculas).

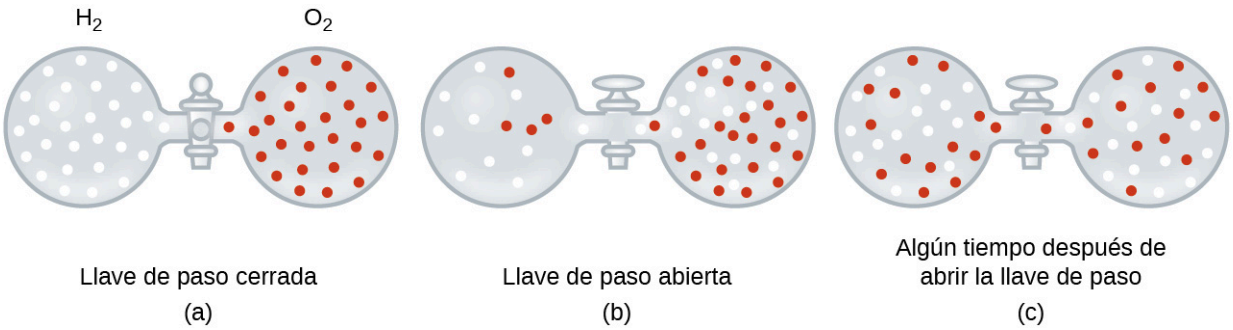


FIGURA 9.27 (a) Dos gases, H_2 y O_2, están separados al principio. (b) Cuando se abre la llave de paso, se mezclan. El gas más ligero, el H_2, pasa a través de la abertura más rápido que el O_2, por lo que justo después de abrir la llave de paso, más moléculas de H_2 se mueven hacia el lado del O_2 que las de O_2 que se mueven hacia el lado del H_2. (c) Después de un corto tiempo, tanto las moléculas de O_2 que se mueven más lentamente como las moléculas de H_2 que se mueven más rápido se han distribuido uniformemente en ambos lados del recipiente.

A menudo estamos interesados en la **velocidad de difusión**, la cantidad de gas que pasa a través de un área por unidad de tiempo:

$$\text{velocidad de difusión} = \frac{\text{cantidad de gas que pasa por una zona}}{\text{unidad de tiempo}}$$

La velocidad de difusión depende de varios factores: el gradiente de concentración (el aumento o disminución de la concentración de un punto a otro); la cantidad de área superficial disponible para la difusión; y la distancia que deben recorrer las partículas de gas. Observe también que el tiempo necesario para que se produzca la difusión es inversamente proporcional a la velocidad de difusión, como se muestra en la ecuación de la velocidad de difusión.

Un proceso que implica el movimiento de especies gaseosas similar a la difusión es la **efusión**, el escape de moléculas de gas a través de un pequeño orificio, como el de un globo, hacia el vacío (Figura 9.28). Aunque las velocidades de difusión y efusión dependen de la masa molar del gas involucrado, sus velocidades no son iguales; sin embargo, las relaciones de sus velocidades son las mismas.

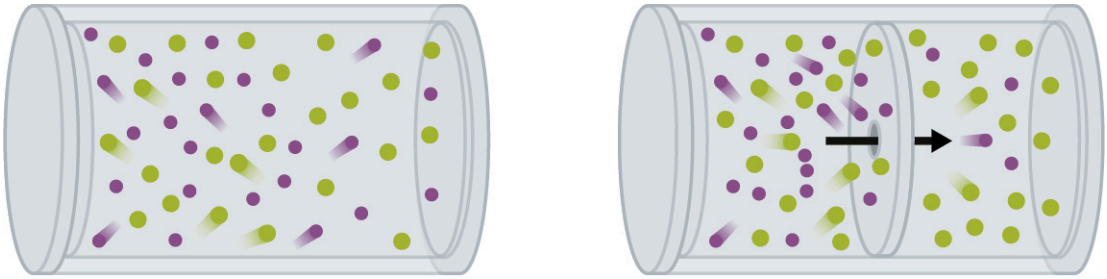


FIGURA 9.28 La difusión implica la dispersión sin restricciones de las moléculas en el espacio debido a su movimiento aleatorio. Cuando este proceso se limita al paso de moléculas a través de aberturas muy pequeñas en una barrera física, el proceso se denomina efusión.

Si se coloca una mezcla de gases en un recipiente con paredes porosas, los gases salen por las pequeñas aberturas de las paredes. Los gases más ligeros atraviesan las pequeñas aberturas más rápidamente (a mayor velocidad) que los más pesados (Figura 9.29). En 1832, Thomas Graham estudió las tasas de efusión de diferentes gases y formuló **la ley de Graham de efusión**: *la velocidad de efusión de un gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa de sus partículas*:

$$\text{velocidad de efusión} \propto \frac{1}{\sqrt{\mathcal{M}}}$$

Esto significa que si dos gases A y B tienen la misma temperatura y presión, la relación de sus velocidades de efusión es inversamente proporcional a la relación de las raíces cuadradas de las masas de sus partículas:

$$\frac{\text{velocidad de efusión de A}}{\text{velocidad de efusión de B}} = \frac{\sqrt{\mathcal{M}_B}}{\sqrt{\mathcal{M}_A}}$$

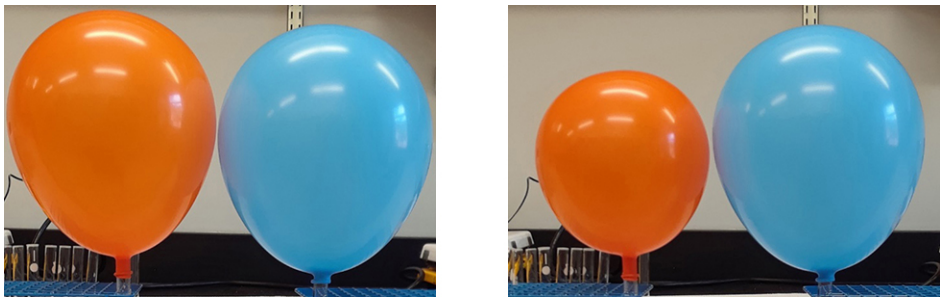


FIGURA 9.29 La fotografía de la izquierda muestra dos globos inflados con diferentes gases, helio (naranja) y argón (azul). La de la de la derecha muestra los globos aproximadamente 12 horas después de ser llenados, momento en el que el globo de helio se ha desinflado notablemente más que el de argón, debido a la mayor velocidad de efusión del gas helio, más ligero (créditos: modificación del trabajo de Paul Flowers).

EJEMPLO 9.20

Aplicación de la Ley de Graham a las velocidades de efusión

Calcule la relación entre la velocidad de efusión de hidrógeno y la velocidad de efusión de oxígeno.

Solución

De la ley de Graham, tenemos:

$$\frac{\text{velocidad de efusión de hidrógeno}}{\text{velocidad de efusión de oxígeno}} = \frac{\sqrt{32\ \cancel{\text{g mol}^{-1}}}}{\sqrt{2\ \cancel{\text{g mol}^{-1}}}} = \frac{\sqrt{16}}{\sqrt{1}} = \frac{4}{1}$$

El hidrógeno se efusiona cuatro veces más rápido que el oxígeno.

Compruebe lo aprendido

A una presión y temperatura determinadas, la velocidad de efusión del gas nitrógeno es de 79 mL/s. En las mismas condiciones, ¿cuál es la velocidad de efusión del dióxido de azufre?

Respuesta:

52 mL/s

EJEMPLO 9.21

Cálculo del tiempo de efusión

Se necesitan 243 s para $4{,}46 \times 10^{-5}$ mol de Xe para que ocurra la efusión a través de un pequeño agujero. En las mismas condiciones, ¿cuánto tiempo tardará $4{,}46 \times 10^{-5}$ mol de Ne para que ocurra la efusión?

Solución

Es importante resistir la tentación de utilizar los tiempos directamente, y recordar cómo la velocidad se relaciona con el tiempo y cómo se relaciona con la masa. Recordemos la definición de velocidad de efusión:

$$\text{velocidad de efusión} = \frac{\text{cantidad de gas transferido}}{\text{tiempo}}$$

y combinarlo con la ley de Graham:

$$\frac{\text{velocidad de efusión del gas Xe}}{\text{velocidad de efusión de gas Ne}} = \frac{\sqrt{\mathcal{M}_{\text{Ne}}}}{\sqrt{\mathcal{M}_{\text{Xe}}}}$$

Para conseguirlo:

$$\frac{\frac{\text{cantidad de Xe transferido}}{\text{tiempo de Xe}}}{\frac{\text{cantidad de Ne transferida}}{\text{tiempo de Ne}}} = \frac{\sqrt{\mathcal{M}_{\text{Ne}}}}{\sqrt{\mathcal{M}_{\text{Xe}}}}$$

Al observar que la *cantidad de A* = la *cantidad de B*, y resolviendo el *tiempo para Ne*:

$$\frac{\frac{\cancel{\text{cantidad de Xe}}}{\text{tiempo de Xe}}}{\frac{\cancel{\text{cantidad de Ne}}}{\text{tiempo de Ne}}} = \frac{\text{tiempo de Ne}}{\text{tiempo de Xe}} = \frac{\sqrt{\mathcal{M}_{\text{Ne}}}}{\sqrt{\mathcal{M}_{\text{Xe}}}} = \frac{\sqrt{\mathcal{M}_{\text{Ne}}}}{\sqrt{\mathcal{M}_{\text{Xe}}}}$$

y los valores de sustitución:

$$\frac{\text{tiempo de Ne}}{243\ \text{s}} = \sqrt{\frac{20{,}2\ \cancel{\text{g mol}}}{131{,}3\ \cancel{\text{g mol}}}} = 0{,}392$$

Por último, resuelva la cantidad deseada:

$$\text{tiempo de Ne} = 0{,}392 \times 243\ \text{s} = 95{,}3\ \text{s}$$

Tenga en cuenta que esta respuesta es razonable: Como el Ne es más ligero que el Xe, la velocidad de efusión del Ne será mayor que la del Xe, lo que significa que el tiempo de efusión del Ne será menor que el del Xe.

Compruebe lo aprendido

Un globo de fiesta lleno de helio se desinfla hasta $\frac{2}{3}$ de su volumen original en 8,0 horas. ¿Cuánto tiempo tardará un globo idéntico lleno del mismo número de moles de aire ($\mathcal{M}$ = 28,2 g/mol) en desinflarse hasta $\frac{1}{2}$ de su volumen original?

Respuesta:

32 h

EJEMPLO 9.22

Determinación de la masa molar mediante la ley de Graham

Un gas desconocido se derrama 1,66 veces más rápido que el CO_2. ¿Cuál es la masa molar del gas desconocido? ¿Puede hacer una conjetura razonable sobre su identidad?

Solución

De la ley de Graham, tenemos:

$$\frac{\text{velocidad de efusión del gas Desconocido (unknown)}}{\text{velocidad de efusión de } CO_2} = \frac{\sqrt{\mathcal{M}_{CO_2}}}{\sqrt{\mathcal{M}_{Unknown}}}$$

Introduzca los datos conocidos:

$$\frac{1{,}66}{1} = \frac{\sqrt{44{,}0\ \text{g/mol}}}{\sqrt{\mathcal{M}_{Unknown}}}$$

Resuelva:

$$\mathcal{M}_{Unknown} = \frac{44{,}0\ \text{g/mol}}{(1{,}66)^2} = 16{,}0\ \text{g/mol}$$

El gas bien podría ser CH_4, el único gas con esta masa molar.

Compruebe lo aprendido

El gas hidrógeno fluye a través de un recipiente poroso 8,97 veces más rápido que un gas desconocido. Estime la masa molar del gas desconocido.

Respuesta:
163 g/mol

CÓMO SE INTERCONECTAN LAS CIENCIAS

Uso de la difusión para aplicaciones de energía nuclear: enriquecimiento de uranio

La difusión gaseosa se ha utilizado para producir uranio enriquecido para su uso en centrales nucleares y armas. El uranio natural solo contiene un 0,72 % de ^{235}U, el tipo de uranio que es "fisible", es decir, capaz de mantener una reacción nuclear de fisión en cadena. Los reactores nucleares requieren un combustible con un 2-5 % de ^{235}U, y las bombas nucleares necesitan concentraciones aún mayores. Una forma de enriquecer el uranio hasta los niveles deseados es aprovechar la ley de Graham. En una planta de enriquecimiento por difusión gaseosa, el hexafluoruro de uranio (UF_6, el único compuesto de uranio lo suficientemente volátil como para funcionar) se bombea lentamente a través de grandes recipientes cilíndricos llamados difusores, que contienen barreras porosas con aberturas microscópicas. El proceso es de difusión porque el otro lado de la barrera no está evacuado. Las moléculas de $^{235}UF_6$ tienen una mayor velocidad media y se difunden a través de la barrera un poco más rápido que las moléculas más pesadas de $^{238}UF_6$ El gas que ha atravesado la barrera está ligeramente enriquecido en $^{235}UF_6$ y el gas residual está ligeramente agotado. La pequeña diferencia de pesos moleculares entre el $^{235}UF_6$ y el $^{238}UF_6$, solo un 0,4 % de enriquecimiento, se consigue en un difusor (Figura 9.30). Pero si se conectan muchos difusores en una secuencia de etapas (llamada cascada), se puede alcanzar el nivel de enriquecimiento deseado.

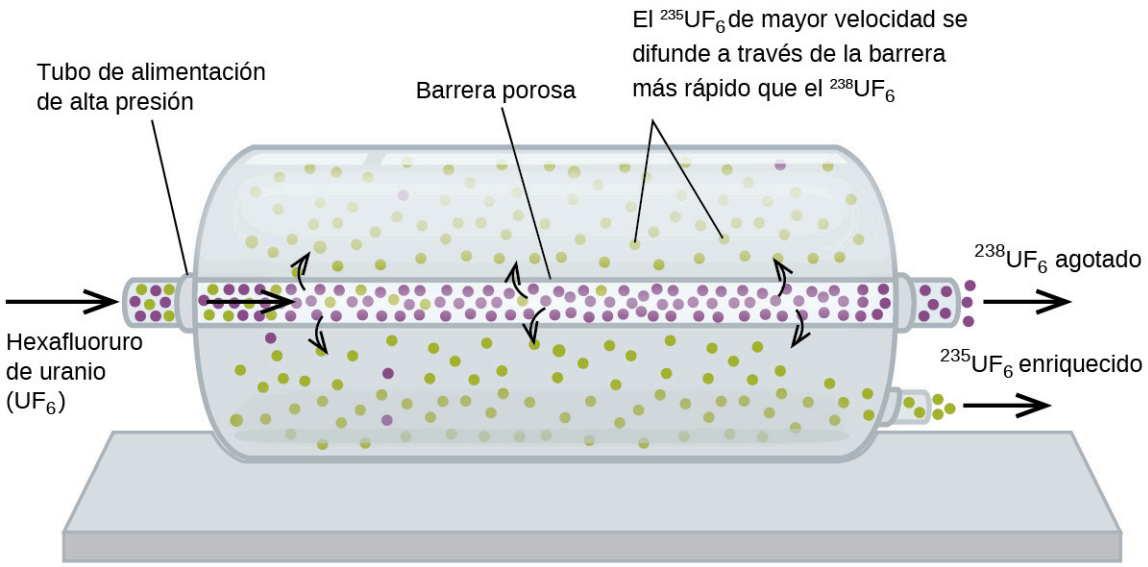


FIGURA 9.30 En un difusor, el UF_6 gaseoso se bombea a través de una barrera porosa, que separa parcialmente el $^{235}UF_6$ del $^{238}UF_6$. El UF_6 debe pasar por muchas unidades difusoras de gran tamaño para lograr un enriquecimiento suficiente en el ^{235}U.

La separación a gran escala del $^{235}UF_6$ del $^{238}UF_6$ se realizó por primera vez durante la Segunda Guerra Mundial, en la instalación de energía atómica de Oak Ridge, Tennessee, como parte del Proyecto Manhattan (el desarrollo de la primera bomba atómica). Aunque la teoría es sencilla, para que funcione en la práctica fue necesario superar muchos retos técnicos de enormes proporciones. La barrera debe tener agujeros minúsculos y uniformes (de unos

10^{-6} cm de diámetro) y ser lo suficientemente porosa como para producir altas tasas de flujo. Todos los materiales (la barrera, los tubos, los revestimientos superficiales, los lubricantes y las juntas) deben ser capaces de contener el UF_6, altamente reactivo y corrosivo, pero no reaccionar con él.

Puesto que las plantas de difusión gaseosa requieren grandes cantidades de energía (para comprimir el gas a las altas presiones requeridas e impulsarlo a través de la cascada de difusores, para eliminar el calor producido durante la compresión, etc.), en la actualidad se está sustituyendo por la tecnología de centrifugado de gas, que requiere mucha menos energía. Una cuestión política candente en la actualidad es cómo negar esta tecnología a Irán, para evitar que produzca suficiente uranio enriquecido que pueda utilizar para fabricar armas nucleares.

9.5 La teoría cinético-molecular

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

- Enunciar los postulados de la teoría cinético-molecular.
- Utilizar los postulados de esta teoría para explicar las leyes de los gases.

Las leyes de los gases que hemos visto hasta ahora, así como la ecuación de los gases ideales, son empíricas, es decir, derivan de observaciones experimentales. Las formas matemáticas de estas leyes describen fielmente el comportamiento macroscópico de la mayoría de los gases a presiones inferiores a 1 o 2 atm. Aunque las leyes de los gases describen relaciones que han sido verificadas por muchos experimentos, no nos dicen por qué los gases obedecen estas relaciones.

La **teoría cinética molecular** (Kinetic Molecular Theory, KMT) es un modelo microscópico simple que explica eficazmente las leyes de los gases descritas en los módulos anteriores de este capítulo. Esta teoría se basa en los siguientes cinco postulados que se describen a continuación. (Nota: El término "molécula" se utilizará para referirse a las especies químicas individuales que componen el gas, aunque algunos gases están compuestos por especies atómicas, por ejemplo, los gases nobles).

1. Los gases se componen de moléculas que están en continuo movimiento, viajando en línea recta y cambiando de dirección solo cuando chocan con otras moléculas o con las paredes de un recipiente.
2. Las moléculas que componen el gas son insignificantes en comparación con las distancias entre ellas.
3. La presión ejercida por un gas en un recipiente es el resultado de las colisiones entre las moléculas del gas y las paredes del recipiente.
4. Las moléculas de gas no ejercen fuerzas de atracción ni de repulsión entre sí ni sobre las paredes del recipiente; por lo tanto, sus colisiones son *elásticas* (no implican una pérdida de energía).
5. La energía cinética media de las moléculas del gas es proporcional a la temperatura kelvin del gas.

La prueba de la KMT y sus postulados es su capacidad para explicar y describir el comportamiento de un gas. Las distintas leyes de los gases pueden derivarse de los supuestos de la KMT, lo que ha llevado a los químicos a creer que los supuestos de la teoría representan con exactitud las propiedades de las moléculas de los gases. Primero veremos conceptualmente las leyes individuales de los gases (leyes de Boyle, de Charles, de Amontons, de Avogadro y de Dalton) para ver cómo la KMT las explica. A continuación, estudiaremos más detenidamente las relaciones entre las masas moleculares, las velocidades y las energías cinéticas con la temperatura, y explicaremos la ley de Graham.

La teoría cinético-molecular explica el comportamiento de los gases, Parte I

Al recordar que la presión del gas la ejercen las moléculas de gas que se mueven rápidamente y depende directamente del número de moléculas que golpean una unidad de superficie de la pared por unidad de tiempo, vemos que la KMT explica conceptualmente el comportamiento de un gas de la siguiente manera:

- *Ley de Amontons.* Si se aumenta la temperatura, la velocidad media y la energía cinética de las moléculas del gas aumentan. Si el volumen se mantiene constante, el aumento de la velocidad de las moléculas de gas provoca choques más frecuentes y más fuertes con las paredes del recipiente, aumentando así la presión (Figura 9.31).
- *Ley de Charles.* Si se aumenta la temperatura de un gas, solo se puede mantener una presión constante si aumenta el volumen ocupado por el gas. Esto dará lugar a mayores distancias medias recorridas por las

moléculas para alcanzar las paredes del contenedor, así como a un aumento del área superficial de las paredes. Estas condiciones disminuirán tanto la frecuencia de las colisiones entre la molécula y la pared como el número de colisiones por unidad de superficie, cuyos efectos combinados equilibran el efecto del aumento de las fuerzas de colisión debido a la mayor energía cinética a mayor temperatura.

- *Ley de Boyle.* Si el volumen de gas de una cantidad determinada de gas a una temperatura determinada disminuye (es decir, si el gas está *comprimido*), las moléculas estarán expuestas a una menor superficie de la pared del recipiente. Por lo tanto, las colisiones con la pared del recipiente serán más frecuentes y la presión ejercida por el gas aumentará (Figura 9.31).
- *Ley de Avogadro.* A presión y temperatura constantes, la frecuencia y la fuerza de las colisiones entre moléculas y paredes son constantes. En tales condiciones, el aumento del número de moléculas gaseosas requerirá un aumento proporcional del volumen del contenedor para producir una disminución del número de colisiones por unidad de superficie que compense el aumento de la frecuencia de colisiones (Figura 9.31).
- *Ley de Dalton.* Debido a las grandes distancias entre ellas, las moléculas de un gas de una mezcla bombardean las paredes del recipiente con la misma frecuencia, estén o no presentes otros gases, y la presión total de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones (parciales) de los gases individuales.

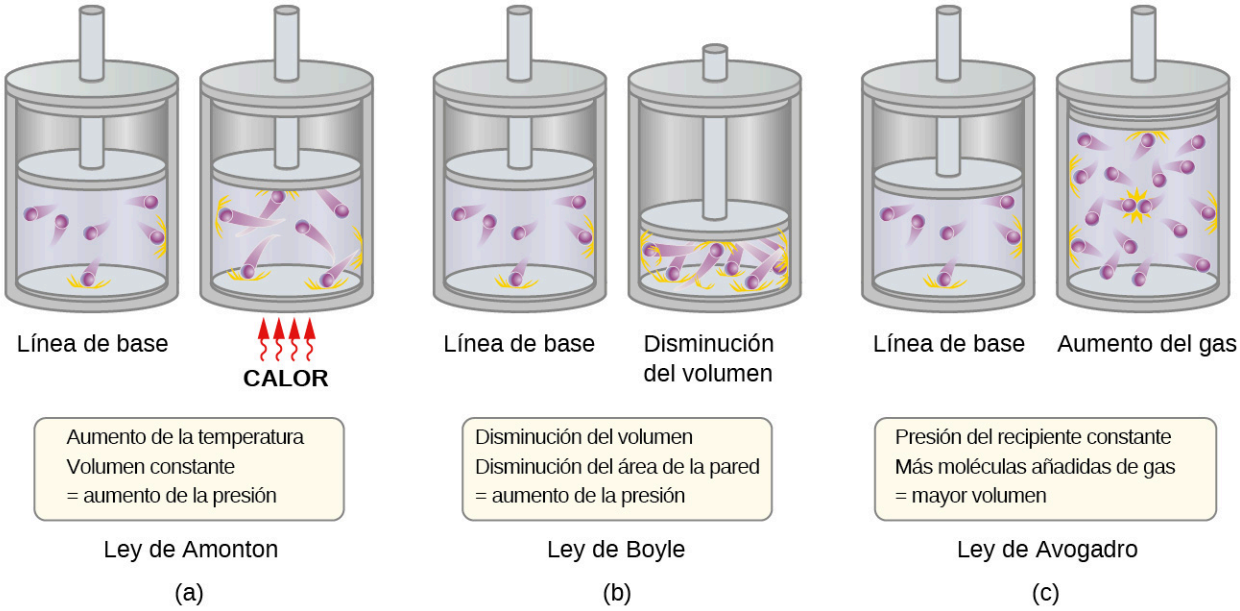


FIGURA 9.31 (a) Cuando la temperatura del gas aumenta, la presión del gas aumenta debido al aumento de la fuerza y la frecuencia de las colisiones moleculares. (b) Cuando el volumen disminuye, la presión del gas aumenta debido al aumento de la frecuencia de las colisiones moleculares. (c) Cuando la cantidad de gas aumenta a una presión constante, el volumen aumenta para producir un número constante de colisiones por unidad de superficie de pared por unidad de tiempo.

velocidades moleculares y energía cinética

La discusión anterior mostró que la KMT explica cualitativamente los comportamientos descritos según las diversas leyes de los gases. Los postulados de esta teoría pueden aplicarse de forma más cuantitativa para derivar estas leyes individuales. Para ello, primero hay que fijarse en las velocidades y energías cinéticas de las moléculas de gas, y en la temperatura de una muestra de gas.

En una muestra de gas, las moléculas individuales tienen velocidades muy variables; sin embargo, debido al *gran* número de moléculas y a las colisiones que se producen, la distribución de la velocidad molecular y la velocidad media son constantes. Esta distribución de la velocidad molecular se conoce como distribución de Maxwell-Boltzmann, y representa el número relativo de moléculas en una muestra de gas que posee una velocidad determinada (Figura 9.32).

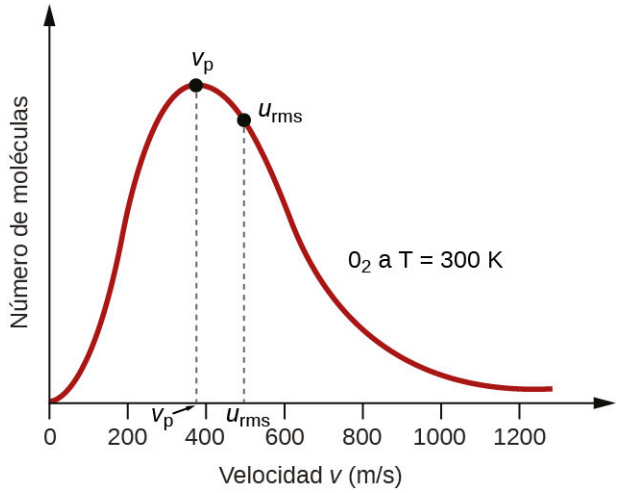


FIGURA 9.32 Aquí se muestra la distribución de la velocidad molecular para el gas oxígeno a 300 K. Muy pocas moléculas se mueven a velocidades muy bajas o muy altas. El número de moléculas con velocidades intermedias aumenta rápidamente hasta un máximo, que es la velocidad más probable, y luego disminuye rápidamente. Observe que la velocidad más probable, v_p, es un poco menos de 400 m/s, mientras que la velocidad media cuadrática, u_{rms}, está más cerca de los 500 m/s.

La energía cinética (KE) de una partícula de masa (m) y velocidad (u) viene dada por:

$$\text{KE} = \frac{1}{2}mu^2$$

Al expresar la masa en kilogramos y la velocidad en metros por segundo se obtienen valores de energía en unidades de julios (J = kg m^2 s^{-2}). Para tratar un gran número de moléculas de gas, utilizamos promedios tanto para la velocidad como para la energía cinética. En la KMT, la **velocidad media cuadrática** de una partícula, $\boldsymbol{u_{rms}}$, se define como la raíz cuadrada de la media de los cuadrados de las velocidades con n = el número de partículas:

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{\frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 + \ldots}{n}}$$

La energía cinética media para un mol de partículas, KE_{avg}, es entonces igual a:

$$\text{KE}_{\text{avg}} = \frac{1}{2}Mu_{\text{rms}}^2$$

donde M es la masa molar expresada en unidades de kg/mol. La KE_{avg} de un mol de moléculas de gas también es directamente proporcional a la temperatura del gas y puede describirse mediante la ecuación:

$$\text{KE}_{\text{avg}} = \frac{3}{2}RT$$

donde R es la constante del gas y T es la temperatura kelvin. Cuando se utiliza en esta ecuación, la forma adecuada de la constante de los gases es 8,314 J/mol·K (8,314 kg $m^2s^{-2}mol^{-1}K^{-1}$). Estas dos ecuaciones separadas para KE_{avg} pueden combinarse y reordenarse para obtener una relación entre la velocidad molecular y la temperatura:

$$\frac{1}{2}Mu_{\text{rms}}^2 = \frac{3}{2}RT$$

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

EJEMPLO 9.23

Cálculo de las u_{rms}

Calcule la velocidad media cuadrática de una molécula de nitrógeno a 30 °C.

Solución

Convierta la temperatura en Kelvin:

$$30\ ^\circ\text{C} + 273 = 303\ \text{K}$$

Determina la masa molar del nitrógeno en kilogramos:

$$\frac{28{,}0\ \cancel{\text{g}}}{1\ \text{mol}} \times \frac{1\ \text{kg}}{1.000\ \cancel{\text{g}}} = 0{,}028\ \text{kg/mol}$$

Reemplace las variables y las constantes en la ecuación de la velocidad media cuadrática, sustituyendo los julios por el equivalente kg m^2s^{-2}:

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3(8{,}314\ \text{J/mol K})(303\ \text{K})}{(0{,}028\ \text{kg/mol})}} = \sqrt{2{,}70 \times 10^5\ \text{m}^2\text{s}^{-2}} = 519\ \text{m/s}$$

Compruebe lo aprendido

Calcule la velocidad media cuadrática de un mol de moléculas de oxígeno a -23 °C.

Respuesta:

441 m/s

Si la temperatura de un gas aumenta, su KE_{avg} aumenta, más moléculas tienen velocidades más altas y menos moléculas tienen velocidades más bajas, y la distribución se desplaza hacia velocidades más altas en general, es decir, hacia la derecha. Si la temperatura disminuye, la KE_{avg} disminuye, más moléculas tienen velocidades más bajas y menos moléculas tienen velocidades más altas, y la distribución se desplaza hacia velocidades más bajas en general, es decir, hacia la izquierda. Este comportamiento se ilustra para el gas nitrógeno en la Figura 9.33.

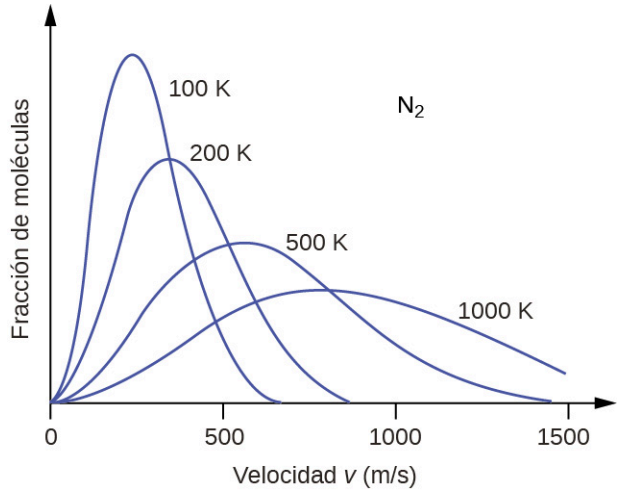


FIGURA 9.33 La distribución de la velocidad molecular del gas nitrógeno (N_2) se desplaza hacia la derecha y se aplana a medida que aumenta la temperatura; se desplaza hacia la izquierda y se acentúa a medida que la temperatura disminuye.

A una temperatura determinada, todos los gases tienen la misma KE_{avg} para sus moléculas. Los gases compuestos por moléculas más ligeras tienen más partículas de alta velocidad y una u_{rms} más alta, con una distribución de la velocidad que alcanza su punto máximo a velocidades relativamente más altas. Los gases formados por moléculas más pesadas tienen más partículas de baja velocidad, una u_{rms} más baja y una distribución de la velocidad que alcanza su punto máximo a velocidades relativamente más bajas. Esta tendencia queda demostrada por los datos de una serie de gases nobles que se muestran en la Figura 9.34.

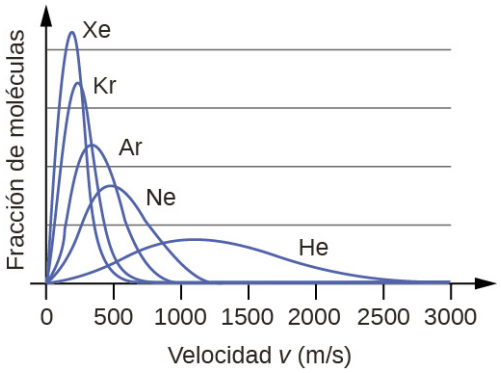


FIGURA 9.34 La velocidad molecular está directamente relacionada con la masa molecular. A una temperatura determinada, las moléculas más ligeras se mueven más rápido por término medio que las más pesadas.

ENLACE AL APRENDIZAJE

El simulador de gas (http://openstax.org/l/16MolecVelocity) puede utilizarse para examinar el efecto de la temperatura en las velocidades moleculares. Examine los "histogramas de energía" del simulador (distribuciones de la velocidad molecular) y la "información de especies" (que da los valores de la velocidad media) para moléculas de diferentes masas a varias temperaturas.

La teoría cinético-molecular explica el comportamiento de los gases, parte II

Según la ley de Graham, las moléculas de un gas están en rápido movimiento y ellas mismas son pequeñas. La distancia media entre las moléculas de un gas es grande en comparación con el tamaño de las moléculas. En consecuencia, las moléculas de gas pueden moverse entre sí con facilidad y difundirse a velocidades relativamente rápidas.

La velocidad de efusión de un gas depende directamente de la velocidad (media) de sus moléculas:

$$\text{velocidad de efusión} \propto u_{\text{rms}}$$

Utilizando esta relación, y la ecuación que relaciona la velocidad molecular con la masa, la ley de Graham puede derivarse fácilmente como se muestra aquí:

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$M = \frac{3RT}{u_{\text{rms}}^2} = \frac{3RT}{\overline{u}^2}$$

$$\frac{\text{velocidad de efusión A}}{\text{velocidad de efusión B}} = \frac{u_{\text{rms A}}}{u_{\text{rms B}}} = \frac{\sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{A}}}}}{\sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{B}}}}} = \sqrt{\frac{M_{\text{B}}}{M_{\text{A}}}}$$

De ello se deduce que la relación de las velocidades de efusión es inversamente proporcional a la relación de las raíces cuadradas de sus masas. Esta es la misma relación observada experimentalmente y expresada como ley de Graham.

9.6 Comportamiento no ideal de los gases

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir los factores físicos que conducen a las desviaciones del comportamiento de los gases ideales.
- Explicar cómo se representan estos factores en la ecuación de van der Waals.
- Definir la compresibilidad (Z) y describir cómo su variación con la presión refleja un comportamiento no ideal.
- Cuantificar el comportamiento no ideal comparando los cálculos de las propiedades de los gases utilizando la ley de los gases ideales y la ecuación de van der Waals.

Hasta ahora, la ley de los gases ideales, *PV = nRT*, se ha aplicado a diversos tipos de problemas, que van desde la estequiometría de las reacciones y los problemas de fórmulas empíricas y moleculares hasta la determinación de la densidad y la masa molar de un gas. Sin embargo, como se mencionó en los módulos anteriores de este capítulo, el comportamiento de un gas a menudo no es ideal, lo que significa que las leyes de los gases no describen con precisión las relaciones observadas entre su presión, volumen y temperatura. En esta sección, se consideran las razones de estas desviaciones del comportamiento del gas ideal.

Una forma de juzgar la exactitud de *PV = nRT* es comparando el volumen real de 1 mol de gas (su volumen molar, V_m) con el volumen molar de un gas ideal a la misma temperatura y presión. Esta relación se denomina **factor de compresibilidad (Z)** con:

$$Z = \frac{\text{volumen molar de gas a la misma } T \text{ y } P}{\text{volumen molar de gas ideal a la misma } T \text{ y } P} = \left(\frac{PV_m}{RT}\right)_{\text{medida}}$$

Por lo tanto, el comportamiento de un gas ideal se indica cuando esta relación es igual a 1, y cualquier desviación de 1 es una indicación de un comportamiento no ideal. La Figura 9.35 muestra gráficos de Z en un amplio rango de presión para varios gases comunes.

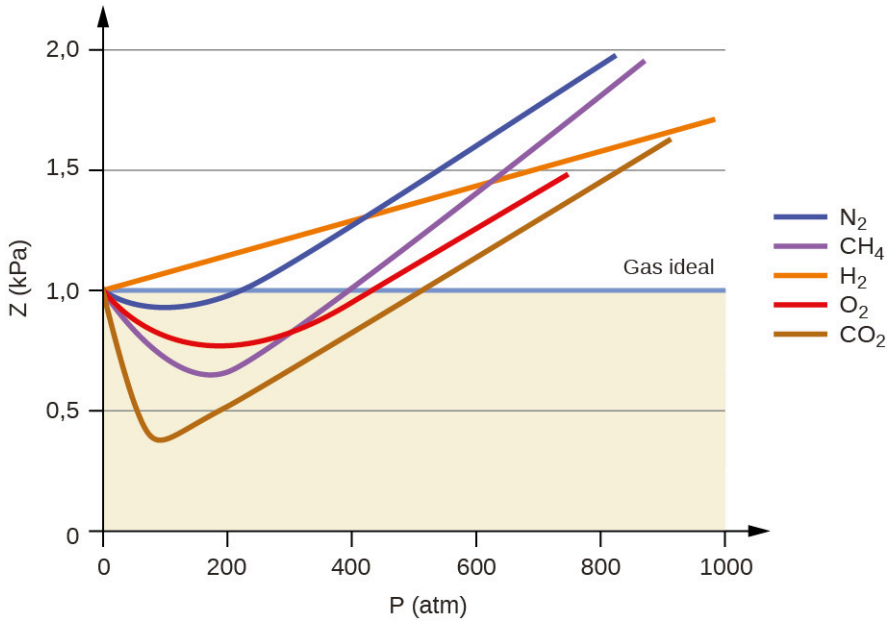


FIGURA 9.35 Un gráfico del factor de compresibilidad (Z) frente a la presión muestra que los gases pueden presentar desviaciones significativas del comportamiento predicho por la ley de los gases ideales.

Como se desprende de la Figura 9.35, la ley de los gases ideales no describe bien el comportamiento de los gases a presiones relativamente altas. Para determinar el porqué de esto, considere las diferencias entre las propiedades reales de los gases y lo que se espera de un gas ideal hipotético.

Las partículas de un hipotético gas ideal no tienen un volumen significativo y no se atraen ni se repelen. En general, los gases reales se aproximan a este comportamiento a presiones relativamente bajas y temperaturas altas. Sin embargo, a altas presiones, las moléculas de un gas se apiñan más y la cantidad de espacio vacío entre las moléculas se reduce. A estas presiones más altas, el volumen de las propias moléculas del gas se vuelve apreciable en relación con el volumen total ocupado por el gas. Por lo tanto, el gas se vuelve menos compresible a estas altas presiones, y aunque su volumen sigue disminuyendo con el aumento de la presión, esta disminución no es *proporcional* como predice la ley de Boyle.

A presiones relativamente bajas, las moléculas del gas prácticamente no se atraen entre sí porque están (en promedio) muy separadas, y se comportan casi como partículas de un gas ideal. Sin embargo, a mayores presiones, la fuerza de atracción ya no es insignificante. Esta fuerza acerca un poco más las moléculas, disminuyendo ligeramente la presión (si el volumen es constante) o disminuyendo el volumen (a presión constante) (Figura 9.36). Este cambio es más pronunciado a bajas temperaturas porque las moléculas tienen una energía cinética (kinetic energy, KE) más baja en relación con las fuerzas de atracción, por lo que son menos efectivas a la hora de superar

estas atracciones tras colisionar unas con otras.

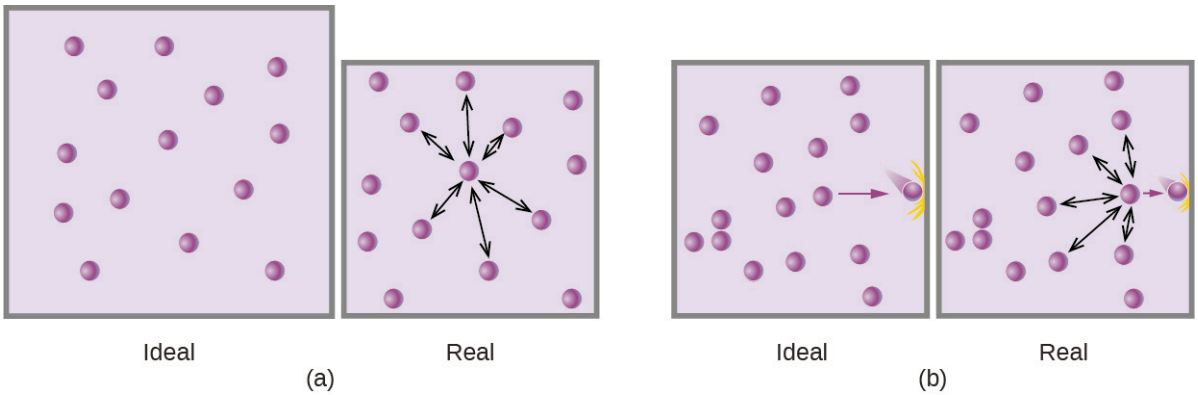


FIGURA 9.36 (a) Las atracciones entre las moléculas del gas sirven para disminuir el volumen del gas a presión constante en comparación con un gas ideal cuyas moléculas no experimentan fuerzas de atracción. (b) Estas fuerzas de atracción disminuirán la fuerza de las colisiones entre las moléculas y las paredes del recipiente, por lo que se reduce la presión ejercida a volumen constante en comparación con un gas ideal.

Hay varias ecuaciones diferentes que aproximan mejor el comportamiento de los gases que la ley de los gases ideales. La primera y más sencilla fue desarrollada por el científico holandés Johannes van der Waals en 1879. La **ecuación de Van der Waals** mejora la ley de los gases ideales añadiendo dos términos: uno para tener en cuenta el volumen de las moléculas del gas y otro para las fuerzas de atracción entre ellas.

$$PV = nRT \longrightarrow \left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Corrección de la atracción molecular

Corrección del volumen de las moléculas

La constante *a* corresponde a la fuerza de atracción entre las moléculas de un determinado gas, y la constante *b* corresponde al tamaño de las moléculas de un determinado gas. La "corrección" del término de presión en la ley de los gases ideales es $\frac{n^2a}{V^2}$, y la "corrección" del volumen es *nb*. Note que cuando *V* es relativamente grande y *n* es relativamente pequeño, ambos términos de corrección se vuelven despreciables, y la ecuación de van der Waals se reduce a la ley del gas ideal, *PV* = *nRT*. Esta condición corresponde a un gas en el que un número relativamente bajo de moléculas ocupa un volumen relativamente grande, es decir, un gas a una presión relativamente baja. Los valores experimentales de las constantes de Van der Waals de algunos gases comunes se indican en la Tabla 9.3.

Valores de las constantes de van der Waals para algunos gases comunes

Gas	*a* (L^2 atm/mol^2)	*b* (L/mol)
N_2	1,39	0,0391
O_2	1,36	0,0318
CO_2	3,59	0,0427
H_2O	5,46	0,0305
He	0,0342	0,0237
CCl_4	20,4	0,1383

TABLA 9.3

A bajas presiones, la corrección por la atracción intermolecular, *a*, es más importante que la del volumen molecular, *b*. A altas presiones y pequeños volúmenes, la corrección del volumen de las moléculas se vuelve importante porque las propias moléculas son incompresibles y constituyen una fracción apreciable del volumen total. A cierta presión intermedia, las dos correcciones tienen influencias opuestas y el gas parece seguir la relación dada por $PV = nRT$ en un pequeño rango de presiones. Este comportamiento se refleja en las "caídas" de varias de las curvas de compresibilidad que se muestran en la Figura 9.35. La fuerza de atracción entre las moléculas hace que, inicialmente, el gas sea más compresible que un gas ideal, a medida que aumenta la presión (Z disminuye al aumentar *P*). A presiones muy altas, el gas se vuelve menos compresible (Z aumenta con *P*), ya que las moléculas de gas comienzan a ocupar una fracción cada vez más significativa del volumen total del gas.

En sentido estricto, la ecuación del gas ideal funciona bien cuando las atracciones intermoleculares entre las moléculas del gas son despreciables y las propias moléculas del gas no ocupan una parte apreciable de todo el volumen. Estos criterios se cumplen en condiciones de *baja presión y alta temperatura*. En tales condiciones, se dice que el gas se comporta de forma ideal, y las desviaciones de las leyes de los gases son lo suficientemente pequeñas como para no tenerlas en cuenta; sin embargo, esto no suele ser así.

EJEMPLO 9.24

Comparación de la ley de los gases ideales y la ecuación de van der Waals

Un matraz de 4,25 L contiene 3,46 mol de CO_2 a 229 °C. Calcule la presión de esta muestra de CO_2:

(a) por la ley de los gases ideales

(b) por la ecuación de van der Waals

(c) Explique la(s) razón(es) de la diferencia.

Solución

(a) Por la ley de los gases ideales:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{3{,}46\ \cancel{\text{mol}} \times 0{,}08206\ \cancel{\text{L}}\ \text{atm}\ \cancel{\text{mol}^{-1}}\ \cancel{\text{K}^{-1}} \times 502\ \cancel{\text{K}}}{4{,}25\ \cancel{\text{L}}} = 33{,}5\ \text{atm}$$

(b) Por la ecuación de van der Waals:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right) \times (V - nb) = nRT \longrightarrow P = \frac{nRT}{(V - nb)} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$P = \frac{3{,}46\ \text{mol} \times 0{,}08206\ \text{L atm mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 502\ \text{K}}{\left(4{,}25\ \text{L} - 3{,}46\ \text{mol} \times 0{,}0427\ \text{L mol}^{-1}\right)} - \frac{(3{,}46\ \text{mol})^2 \times 3{,}59\ \text{L}^2\ \text{atm mol}^2}{(4{,}25\ \text{L})^2}$$

El resultado final es $P = 32{,}4$ atm.

(c) Esto difiere mucho del valor de la ley de los gases ideales porque la presión no es muy alta y la temperatura no es muy baja. El valor es algo diferente porque las moléculas de CO_2 sí tienen cierto volumen y atracciones entre las moléculas, y la ley de los gases ideales supone que no tienen volumen ni atracciones.

Compruebe lo aprendido

Un matraz de 560 mL contiene 21,3 g de N_2 a 145 °C. Calcule la presión del N_2:

(a) por la ley de los gases ideales

(b) por la ecuación de van der Waals

(c) Explique la(s) razón(es) de la diferencia.

Respuesta:

(a) 46,562 atm; (b) 46,594 atm; (c) La ecuación de van der Waals tiene en cuenta el volumen de las propias moléculas del gas, así como las atracciones intermoleculares.

Términos clave

atmósfera (atm) unidad de presión; 1 atm = 101.325 Pa

bar (bar o b) unidad de presión; 1 bar = 100.000 Pa.

barómetro dispositivo utilizado para medir la presión atmosférica.

cero absoluto temperatura a la que el volumen de un gas sería cero según la ley de Charles.

condiciones estándar de temperatura y presión (STP) 273,15 K (0 °C) y 1 atm (101,325 kPa)

constante de los gases ideales (*R*) constante derivada de la ecuación del gas ideal $R = 0{,}08206$ L atm mol^{-1} K^{-1} o 8,314 L kPa mol^{-1} K^{-1}

difusión movimiento de un átomo o una molécula desde una región de concentración relativamente alta a otra de concentración relativamente baja (expuesto en este capítulo con respecto a las especies gaseosas, pero aplicable a las especies en cualquier fase).

ecuación de van der Waals versión modificada de la ecuación del gas ideal que contiene términos adicionales para tener en cuenta el comportamiento del gas no ideal.

efusión transferencia de átomos o moléculas gaseosas de un recipiente al vacío a través de aberturas muy pequeñas.

factor de compresibilidad (Z) relación entre el volumen molar medido experimentalmente para un gas y su volumen molar calculado a partir de la ecuación de los gases ideales.

fracción molar (*X*) unidad de concentración que se define como la relación entre la cantidad molar de un componente de la mezcla y el número total de moles de todos los componentes de la mezcla.

gas ideal gas hipotético cuyas propiedades físicas están perfectamente descritas por las leyes de los gases.

ley de Amontons (también, ley de Gay-Lussac) la presión de un número determinado de moles de gas es directamente proporcional a su temperatura kelvin cuando el volumen se mantiene constante.

ley de Avogadro el volumen de un gas a temperatura y presión constantes es proporcional al número de moléculas del gas.

ley de Boyle el volumen de un número determinado de moles de gas que se mantiene a temperatura constante es inversamente proporcional a la presión a la que se mide.

ley de Charles el volumen de un número determinado de moles de gas es directamente proporcional a su temperatura kelvin cuando la presión se mantiene constante.

ley de Graham de la efusión las tasas de difusión y efusión de los gases son inversamente proporcionales a las raíces cuadradas de sus masas moleculares.

ley de los gases ideales relación entre la presión, el volumen, la cantidad y la temperatura de un gas en condiciones derivadas de la combinación de las leyes simples de los gases.

ley de presiones parciales de Dalton la presión total de una mezcla de gases ideales es igual a la suma de las presiones parciales de los gases componentes.

libras por pulgada cuadrada (psi) unidad de presión común en los EE. UU.

manómetro dispositivo utilizado para medir la presión de un gas atrapado en un recipiente.

pascal (Pa) Unidad de presión del SI; 1 Pa = 1 N/m^2.

presión fuerza ejercida por unidad de superficie.

presión de vapor del agua presión ejercida por el vapor de agua en equilibrio con el agua líquida en un recipiente cerrado a una temperatura determinada.

presión hidrostática presión ejercida por un fluido debido a la gravedad.

presión parcial presión ejercida por un gas individual en una mezcla.

teoría cinética molecular teoría basada en principios y suposiciones simples que explica eficazmente el comportamiento de los gases ideales.

torr unidad de presión: $1 \text{ torr} = \frac{1}{760} \text{ atm}$

trayectoria libre media distancia media que recorre una molécula entre colisiones.

velocidad de difusión cantidad de gas que se difunde a través de un área determinada en un tiempo determinado.

velocidad media cuadrática (u_{rms}) medida de la velocidad promedio de un grupo de partículas calculada como la raíz cuadrada de la velocidad promedio al cuadrado.

volumen molar estándar volumen de 1 mol de gas a STP, aproximadamente 22,4 L para los gases de comportamiento ideal.

Ecuaciones clave

$$P = \frac{F}{A}$$

$$p = h\rho g$$

$$PV = nRT$$

$$P_{Total} = P_A + P_B + P_C + \ldots = \Sigma_i P_i$$

$$P_A = X_A P_{Total}$$

$$X_A = \frac{n_A}{n_{Total}}$$

$$\text{velocidad de difusión} = \frac{\text{cantidad de gas que pasa por una zona}}{\text{unidad de tiempo}}$$

$$\frac{\text{velocidad de efusión del gas A}}{\text{velocidad de efusión del gas B}} = \frac{\sqrt{m_B}}{\sqrt{m_A}} = \frac{\sqrt{\mathcal{M}_B}}{\sqrt{\mathcal{M}_A}}$$

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{\frac{u_1^2+u_2^2+u_3^2+u_4^2+\ldots}{n}}$$

$$\text{KE}_{\text{avg}} = \frac{3}{2}RT$$

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$Z = \frac{\text{molar volumen de gas a la misma } T \text{ y } P}{\text{volumen molar de gas ideal a la misma } T \text{ y } P} = \left(\frac{P \times V_m}{R \times T}\right)_{\text{medida}}$$

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right) \times (V - nb) = nRT$$

Resumen

9.1 Presión del gas

Los gases ejercen presión, que es la fuerza por unidad de superficie. La presión de un gas puede expresarse en la unidad del SI de pascal o kilopascal, así como en muchas otras unidades como torr, atmósfera y bar. La presión atmosférica se mide con un barómetro; las presiones de otros gases pueden medirse con uno de los distintos tipos de manómetros.

9.2 Relaciones entre presión, volumen, cantidad y temperatura: la ley de los gases ideales

El comportamiento de los gases puede describirse mediante varias leyes basadas en observaciones experimentales de sus propiedades. La presión de una determinada cantidad de gas es directamente proporcional a su temperatura absoluta, siempre que el volumen no cambie (ley de Amontons). El volumen de una determinada muestra de gas es directamente proporcional a su temperatura absoluta a presión constante (ley de Charles). El volumen de una determinada cantidad de gas es inversamente proporcional a su presión cuando la temperatura se mantiene constante (ley de Boyle). En las mismas condiciones de temperatura y presión, volúmenes iguales de todos los gases contienen el mismo número de moléculas (ley de Avogadro).

Las ecuaciones que describen estas leyes son casos especiales de la ley de los gases ideales, $PV = nRT$, donde P es la presión del gas, V es su volumen, n es el número de moles del gas, T es su temperatura kelvin y R es la constante ideal (universal) de los gases ideales.

9.3 Estequiometría de sustancias gaseosas, mezclas y reacciones

La ley de los gases ideales puede utilizarse para derivar una serie de ecuaciones convenientes que relacionan las cantidades medidas directamente con las propiedades de interés para las sustancias gaseosas y las mezclas. Se puede realizar una reordenación adecuada de la ecuación de los gases ideales para permitir el cálculo de las densidades de los gases y las masas molares. La ley de presiones parciales de Dalton puede utilizarse para relacionar las presiones de gas medidas para las mezclas gaseosas con sus composiciones. La ley de Avogadro puede utilizarse en los cálculos estequiométricos de las reacciones químicas en las que intervienen reactivos o productos gaseosos.

9.4 Efusión y difusión de los gases

Los átomos y las moléculas gaseosas se mueven libremente y al azar por el espacio. La difusión es el proceso por el cual los átomos y las moléculas gaseosas se transfieren de regiones de concentración

relativamente alta a regiones de concentración relativamente baja. La efusión es un proceso similar en el que las especies gaseosas pasan de un recipiente al vacío a través de orificios muy pequeños. Las velocidades de efusión de los gases son inversamente proporcionales a las raíces cuadradas de sus densidades o a las raíces cuadradas de las masas de sus átomos/moléculas (ley de Graham).

9.5 La teoría cinético-molecular

La teoría cinética molecular es un modelo sencillo pero muy eficaz que explica de forma efectiva el comportamiento de los gases ideales. La teoría asume que los gases están formados por moléculas muy separadas de volumen despreciable que están en constante movimiento; estas chocan elásticamente entre sí y con las paredes de su contenedor con un promedio de velocidad determinado por sus temperaturas absolutas. Cada una de las moléculas de un gas presenta un rango de velocidades, cuya distribución depende de la temperatura del gas y de la masa de sus moléculas.

9.6 Comportamiento no ideal de los gases

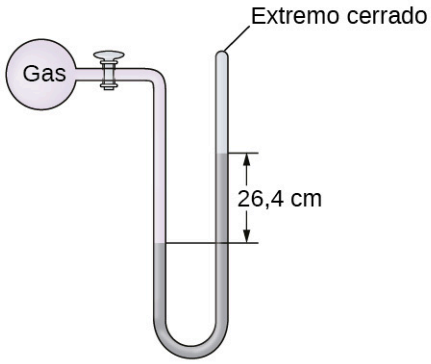
Las moléculas de los gases poseen un volumen finito y experimentan fuerzas de atracción entre sí. En consecuencia, el comportamiento de los gases no se describe necesariamente bien mediante la ley de los gases ideales. En condiciones de baja presión y alta temperatura, estos factores son despreciables, la ecuación del gas ideal es una descripción exacta del comportamiento del gas, y se dice que el gas muestra un comportamiento ideal. Sin embargo, a temperaturas más bajas y presiones más altas, se requieren correcciones para el volumen molecular y las atracciones moleculares para tener en cuenta el tamaño molecular finito y las fuerzas de atracción. La ecuación de van der Waals es una versión modificada de la ley de los gases ideales que puede utilizarse para explicar el comportamiento no ideal de los gases en estas condiciones.

Ejercicios

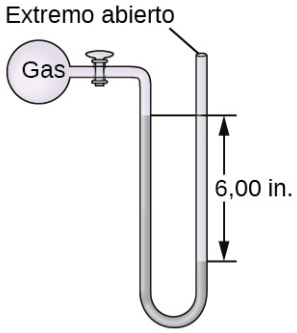
9.1 Presión del gas

1. ¿Por qué los cuchillos afilados son más eficaces que los desafilados? (Pista: Piense en la definición de presión)
2. ¿Por qué algunos puentes pequeños tienen límites de peso que dependen de cuántas ruedas o ejes tiene el vehículo que cruza?
3. ¿Por qué debería rodar o arrastrarse en lugar de cruzar a pie un estanque poco congelado?
4. La presión barométrica típica en Redding, California, es de unos 750 mm Hg. Calcule esta presión en atm y kPa.
5. La presión barométrica típica en Denver, Colorado, es de 615 mm Hg. ¿Cuál es esta presión en atmósferas y kilopascales?
6. La presión barométrica típica en Kansas City es de 740 torr. ¿Cuál es esta presión en atmósferas, en milímetros de mercurio y en kilopascales?
7. Los manómetros canadienses están marcados en unidades de kilopascales. ¿Qué lectura en dicho manómetro corresponde a 32 psi?
8. Durante los aterrizajes de las Viking en Marte, se determinó que la presión atmosférica era de media unos 6,50 milibares (1 bar = 0,987 atm). ¿Cuál es esa presión en torr y kPa?
9. La presión de la atmósfera en la superficie del planeta Venus es de aproximadamente 88,8 atm. Compare esa presión en psi con la presión normal en la tierra a nivel del mar en psi.
10. Un catálogo de laboratorio médico describe la presión en un cilindro de un gas como 14,82 MPa. ¿Cuál es la presión de este gas en atmósferas y torr?
11. Considere este escenario y responda las siguientes preguntas: Un día a mediados de agosto en el noreste de los Estados Unidos, apareció la siguiente información en el periódico local: presión atmosférica a nivel del mar 29,97 in Hg, 1013,9 mbar.
(a) ¿Cuál era la presión en kPa?
(b) La presión cerca de la costa marítima en el noreste de los Estados Unidos suele estar cerca de 30,0 in Hg. Durante un huracán, la presión puede caer hasta cerca de 28,0 pulgadas. Hg. Calcule la caída de presión en torr.
12. ¿Por qué es necesario utilizar un líquido no volátil en un barómetro o manómetro?

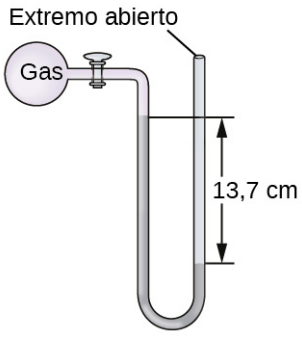
13. La presión de una muestra de gas se mide a nivel del mar con un manómetro cerrado. El líquido del manómetro es mercurio. Determine la presión del gas en:
(a) torr
(b) Pa
(c) bar



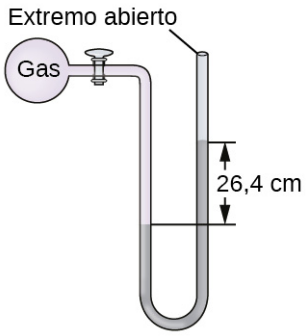
14. La presión de una muestra de gas se mide con un manómetro de extremo abierto, mostrado parcialmente a la derecha. El líquido del manómetro es mercurio. Suponiendo que la presión atmosférica es de 29,92 in Hg, determine la presión del gas en:
(a) torr
(b) Pa
(c) bar



15. La presión de una muestra de gas se mide a nivel del mar con un manómetro de mercurio de extremo abierto. Suponiendo que la presión atmosférica es de 760,0 mm Hg, determine la presión del gas en:
(a) mm Hg
(b) atm
(c) kPa



16. La presión de una muestra de gas se mide a nivel del mar con un manómetro de mercurio de extremo abierto. Suponiendo que la presión atmosférica es de 760 mm Hg, determine la presión del gas en:
(a) mm Hg
(b) atm
(c) kPa



17. ¿Cómo afectaría el uso de un líquido volátil a la medición de un gas utilizando manómetros de extremo abierto frente a manómetros de extremo cerrado?

9.2 Relaciones entre presión, volumen, cantidad y temperatura: la ley de los gases ideales

18. A veces, dejar una bicicleta al sol en un día caluroso puede provocar un reventón. ¿Por qué?
19. Explique cómo cambia el volumen de las burbujas exhaladas por un buceador (Figura 9.16) a medida que suben a la superficie, suponiendo que permanecen intactas.
20. Una forma de enunciar la ley de Boyle es "En igualdad de condiciones, la presión de un gas es inversamente proporcional a su volumen". (a) ¿Qué significa el término "inversamente proporcional"? (b) ¿Qué "otras condiciones" deben ser iguales?
21. Una forma alternativa de enunciar la ley de Avogadro es: "En igualdad de condiciones, el número de moléculas de un gas es directamente proporcional al volumen del gas" (a) ¿Qué significa el término "directamente proporcional"? (b) ¿Qué "otras condiciones" deben ser iguales?
22. ¿Cómo cambiaría el gráfico en la Figura 9.12 si se duplicara el número de moles de gas en la muestra utilizada para determinar la curva?
23. ¿Cómo cambiaría el gráfico en la Figura 9.13 si se duplicara el número de moles de gas en la muestra utilizada para determinar la curva?
24. Además de los datos encontrados en la Figura 9.13, ¿qué otra información necesitamos para encontrar la masa de la muestra de aire utilizada para determinar el gráfico?
25. Determine el volumen de 1 mol de gas CH_4 a 150 K y 1 atm, utilizando la Figura 9.12.
26. Determina la presión del gas en la jeringa mostrada en la Figura 9.13 cuando su volumen es de 12,5 mL, utilizando:
a) el gráfico correspondiente
b) La ley de Boyle
27. Una lata de aerosol se utiliza hasta que se vacía, excepto el gas propulsor, que tiene una presión de 1344 torr a 23 °C. Si la lata se lanza al fuego (T = 475 °C), ¿cuál será la presión en la lata caliente?
28. ¿Cuál es la temperatura de una muestra de 11,2 L de monóxido de carbono, CO, a 744 torr si ocupa 13,3 L a 55 °C y 744 torr?
29. Un volumen de 2,50 L de hidrógeno medido a -196 °C se calienta a 100 °C. Calcule el volumen del gas a la temperatura más alta, suponiendo que no hay cambio de presión.
30. Un globo inflado con tres bocanadas de aire tiene un volumen de 1,7 L. A la misma temperatura y presión, ¿cuál es el volumen del globo si se le añaden otras cinco bocanadas del mismo tamaño?

31. Un globo meteorológico contiene 8,80 moles de helio a una presión de 0,992 atm y una temperatura de 25 °C a nivel del suelo. ¿Cuál es el volumen del globo en estas condiciones?



32. El volumen de una bolsa de aire de automóvil era de 66,8 L cuando se inflaba a 25 °C con 77,8 g de gas nitrógeno. ¿Cuál era la presión en la bolsa en kPa?

33. ¿Cuántos moles de trifluoruro de boro gaseoso, BF_3, están contenidos en un bulbo de 4,3410 L a 788,0 K si la presión es de 1,220 atm? ¿Cuántos gramos de BF_3?

34. El yodo, I_2, es un sólido a temperatura ambiente pero se sublima (se convierte de sólido a gas) cuando se calienta. ¿Cuál es la temperatura en un bulbo de 73,3 mL que contiene 0,292 g de vapor de I_2 a una presión de 0,462 atm?

35. ¿Cuántos gramos de gas hay en cada uno de los siguientes casos?
(a) 0,100 L de CO_2 a 307 torr y 26 °C
(b) 8,75 L de C_2H_4, a 378,3 kPa y 483 K
(c) 221 mL de Ar a 0,23 torr y –54 °C

36. Un globo de gran altitud se llena con $1{,}41 \times 10^4$ L de hidrógeno a una temperatura de 21 °C y una presión de 745 torr. ¿Cuál es el volumen del globo a una altura de 20 km, donde la temperatura es de –48 °C y la presión es de 63,1 torr?

37. Un cilindro de oxígeno medicinal tiene un volumen de 35,4 L, y contiene O_2 a una presión de 151 atm y una temperatura de 25 °C. ¿A qué volumen de O_2 corresponde esto en condiciones corporales normales, es decir, 1 atm y 37 °C?

38. Un tanque de buceo grande (Figura 9.16) con un volumen de 18 L está clasificado para una presión de 220 bar. El tanque se llena a 20 °C y contiene suficiente aire para suministrar 1860 L de aire a un buceador a una presión de 2,37 atm (una profundidad de 45 pies). ¿Se llenó el depósito hasta su capacidad a 20 °C?

39. Se abrió a la atmósfera un cilindro de 20,0 L que contenía 11,34 kg de butano, C_4H_{10}. Calcule la masa del gas que queda en el cilindro si se abre y el gas escapa hasta que la presión en el cilindro sea igual a la presión atmosférica, 0,983 atm, y una temperatura de 27 °C.

40. En reposo, el hombre medio de 70 kg consume 14 L de O_2 puro por hora a 25 °C y 100 kPa. ¿Cuántos moles de O_2 consume un hombre de 70 kg mientras descansa durante 1,0 h?

41. En una cantidad dada de gas que muestra un comportamiento ideal, dibujar gráficos marcados de:
(a) la variación de la P con la V
(b) la variación de la V con la T
(c) la variación de la P con la T
(d) la variación de $\frac{1}{P}$ con la V

42. Un litro de gas metano, CH_4, a STP contiene más átomos de hidrógeno que un litro de gas hidrógeno puro, H_2, a STP. Utilizando la ley de Avogadro como punto de partida, explique por qué.

43. El efecto de los clorofluorocarbonos (como el CCl_2F_2) en el agotamiento de la capa de ozono es bien conocido. El uso de sustitutos, como el $CH_3CH_2F(g)$, para los clorofluorocarbonos, ha corregido en gran medida el problema. Calcule el volumen ocupado por 10,0 g de cada uno de estos compuestos a STP:
(a) $CCl_2F_2(g)$
(b) $CH_3CH_2F(g)$

44. Cuando 1 g del elemento radiactivo radio decae durante 1 año, produce $1{,}16 \times 10^{18}$ partículas alfa (núcleos de helio). Cada partícula alfa se convierte en un átomo de gas helio. ¿Cuál es la presión en pascales del gas helio producido si ocupa un volumen de 125 mL a una temperatura de 25 °C?

45. Un globo con un volumen de 100,21 L a 21 °C y 0,981 atm se suelta y apenas alcanza la cima del monte Crumpit en la Columbia Británica. Si el volumen final del globo es de 144,53 L a una temperatura de 5,24 °C, ¿cuál es la presión que experimenta el globo al salir del Monte Crumpit?

46. Si se duplica la temperatura de una cantidad fija de un gas a volumen constante, ¿qué ocurre con la presión?

47. Si se triplica el volumen de una cantidad fija de un gas a temperatura constante, ¿qué ocurre con la presión?

9.3 Estequiometría de sustancias gaseosas, mezclas y reacciones

48. ¿Cuál es la densidad del gas de la risa, monóxido de dinitrógeno, N_2O, a una temperatura de 325 K y una presión de 113,0 kPa?

49. Calcule la densidad del freón 12, CF_2Cl_2, a 30,0 °C y 0,954 atm.

50. ¿Qué es más denso a la misma temperatura y presión, el aire seco o el aire saturado de vapor de agua? Explique.

51. Un cilindro de $O_2(g)$ utilizado en la respiración de pacientes con enfisema tiene un volumen de 3,00 L a una presión de 10,0 atm. Si la temperatura del cilindro es de 28,0 °C, ¿qué masa de oxígeno hay en la botella?

52. ¿Cuál es la masa molar de un gas si 0,0494 g de este ocupan un volumen de 0,100 L a una temperatura de 26 °C y una presión de 307 torr?

53. ¿Cuál es la masa molar de un gas si 0,281 g de este ocupan un volumen de 125 mL a una temperatura de 126 °C y una presión de 777 torr?

54. ¿Cómo podrías demostrar experimentalmente que la fórmula molecular del propeno es C_3H_6 y no CH_2?

55. La densidad de un determinado fluoruro de fósforo gaseoso es de 3,93 g/L a STP. Calcula la masa molar de este fluoruro y determina su fórmula molecular.

56. Considere esta pregunta: ¿Cuál es la fórmula molecular de un compuesto que contiene 39 % de C, 45 % de N y 16 % de H si 0,157 g del compuesto ocupan l25 mL con una presión de 99,5 kPa a 22 °C?
(a) Describa los pasos necesarios para responder la pregunta.
(b) Responda la pregunta.

57. Un cilindro de 36,0 L de un gas utilizado para la calibración de los analizadores de gases sanguíneos en los laboratorios médicos contiene 350 g de CO_2, 805 g de O_2 y 4.880 g de N_2. A 25 grados C, ¿cuál es la presión del cilindro en atmósferas?

58. Un cilindro de una mezcla de gases utilizado para la calibración de los analizadores de gases sanguíneos en los laboratorios médicos contiene 5,0 % de CO_2, 12,0 % de O_2 y el resto de N_2 a una presión total de 146 atm. ¿Cuál es la presión parcial de cada componente de este gas? (Los porcentajes dados indican el porcentaje de la presión total que se debe a cada componente).

59. Una muestra de gas aislado del petróleo no refinado contiene un 90,0 % de CH_4, un 8,9 % de C_2H_6 y un 1,1 % de C_3H_8 a una presión total de 307,2 kPa. ¿Cuál es la presión parcial de cada componente de este gas? (Los porcentajes dados indican el porcentaje de la presión total que se debe a cada componente).

60. Una mezcla de 0,200 g de H_2, 1,00 g de N_2 y 0,820 g de Ar se almacena en un recipiente cerrado a STP. Halle el volumen del recipiente, suponiendo que los gases tienen un comportamiento ideal.

61. La mayoría de las mezclas de gas hidrógeno con gas oxígeno son explosivas. Sin embargo, una mezcla que contiene menos del 3,0 % de O_2 no lo es. Si se añade suficiente O_2 a un cilindro de H_2 a 33,2 atm para que la presión total sea de 34,5 atm, ¿la mezcla es explosiva?

62. Un analizador comercial de vapores de mercurio puede detectar, en el aire, concentraciones de átomos de Hg gaseosos (que son venenosos) tan bajas como 2×10^{-6} mg/L de aire. A esta concentración, ¿cuál es la presión parcial del mercurio gaseoso si la presión atmosférica es de 733 torr a 26 °C?

63. Se recolectó una muestra de monóxido de carbono sobre agua a una presión total de 756 torr y una temperatura de 18 °C. ¿Cuál es la presión del monóxido de carbono? (Vea la Tabla 9.2 para conocer la presión de vapor del agua).

64. En un experimento en un laboratorio de química general, un estudiante recolectó una muestra de un gas sobre el agua. El volumen del gas era de 265 mL a una presión de 753 torr y una temperatura de 27 °C. La masa del gas era de 0,472 g. ¿Cuál era la masa molar del gas?

65. Joseph Priestley preparó por primera vez oxígeno puro calentando óxido de mercurio, HgO:
$$2\mathrm{HgO}\,(s) \longrightarrow 2\mathrm{Hg}\,(l) + \mathrm{O_2}\,(g)$$
(a) Describa los pasos necesarios para responder la siguiente pregunta: ¿Qué volumen de O_2 a 23 °C y 0,975 atm se produce por la descomposición de 5,36 g de HgO?
(b) Responda la pregunta.

66. Cavendish preparó el hidrógeno en 1766 mediante el novedoso método de hacer pasar vapor a través de un cañón al rojo vivo:

$$4H_2O\,(g) + 3Fe\,(s) \longrightarrow Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$$

(a) Describa los pasos necesarios para responder la siguiente pregunta: ¿Qué volumen de H_2 a una presión de 745 torr y una temperatura de 20 °C puede prepararse a partir de la reacción de 15,O g de H_2O?
(b) Responda la pregunta.

67. El clorofluorocarbono CCl_2F_2 puede reciclarse en un compuesto diferente por reacción con hidrógeno para producir $CH_2F_2(g)$, un compuesto útil en la fabricación de productos químicos

$$CCl_2F_2(g) + 4H_2(g) \longrightarrow CH_2F_2(g) + 2HCl\,(g)$$

(a) Describa los pasos necesarios para responder la siguiente pregunta: ¿Qué volumen de hidrógeno a 225 atm y 35,5 °C sería necesario para reaccionar con 1 tonelada (1.000×10^3 kg) de CCl_2F_2?
(b) Responda la pregunta.

68. Las bolsas de aire de los automóviles se inflan con gas nitrógeno, que se forma por la descomposición de la azida sódica sólida (NaN_3). El otro producto es el sodio metálico. Calcule el volumen de gas nitrógeno a 27 °C y 756 torr formado por la descomposición de 125 g de azida sódica.

69. La cal, CaO, se produce al calentar el carbonato de calcio, $CaCO_3$; el dióxido de carbono es el otro producto.
(a) Describa los pasos necesarios para responder la siguiente pregunta: ¿Qué volumen de dióxido de carbono a 875 K y 0,966 atm se produce por la descomposición de 1 tonelada (1.000×10^3 kg) de carbonato de calcio?
(b) Responda la pregunta.

70. Antes de que existieran las pilas pequeñas, las lámparas de carburo se utilizaban para iluminar las bicicletas. El gas acetileno, C_2H_2, y el hidróxido de calcio sólido se formaron por la reacción del carburo de calcio, CaC_2, con el agua. La ignición del gas acetileno proporcionó la luz. En la actualidad, algunos espeleólogos utilizan las mismas lámparas y el carburo de calcio se emplea para producir acetileno para los cañones de carburo.
(a) Describa los pasos necesarios para responder la siguiente pregunta: ¿Qué volumen de C_2H_2 a 1,005 atm y 12,2 °C se forma por la reacción de 15,48 g de CaC_2 con agua?
(b) Responda la pregunta.

71. Calcule el volumen de oxígeno necesario para quemar 12,00 L de gas etano, C_2H_6, para producir dióxido de carbono y agua, si los volúmenes de C_2H_6 y O_2 se miden en las mismas condiciones de temperatura y presión.

72. ¿Qué volumen de O_2 a STP se requiere para oxidar 8,0 L de NO a STP a NO_2? ¿Qué volumen de NO_2 se produce en STP?

73. Considere las siguientes preguntas:
(a) ¿Cuál es el volumen total de $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$ a 600 °C y 0,888 atm producido por la combustión de 1,00 L de $C_2H_6(g)$ medido a STP?
(b) ¿Cuál es la presión parcial de H_2O en los gases del producto?

74. El metanol, CH_3OH, se produce industrialmente mediante la siguiente reacción

$$CO\,(g) + 2H_2(g) \xrightarrow{\text{catalizador de cobre 300 °C, 300 atm}} CH_3OH\,(g)$$

Suponiendo que los gases se comportan como gases ideales, halle la relación entre el volumen total de los reactivos y el volumen final.

75. ¿Qué volumen de oxígeno a 423,0 K y una presión de 127,4 kPa se produce por la descomposición de 129,7 g de BaO_2 en BaO y O_2?

76. Una muestra de 2,50 L de un gas incoloro a STP se descompone para dar 2,50 L de N_2 y 1,25 L de O_2 a STP. ¿Qué es el gas incoloro?

77. El etanol, C_2H_5OH, se produce industrialmente a partir del etileno, C_2H_4, mediante la siguiente secuencia de reacciones

$$3C_2H_4 + 2H_2SO_4 \longrightarrow C_2H_5HSO_4 + (C_2H_5)_2SO_4$$
$$C_2H_5HSO_4 + (C_2H_5)_2SO_4 + 3H_2O \longrightarrow 3C_2H_5OH + 2H_2SO_4$$

¿Qué volumen de etileno a STP se necesita para producir 1.000 toneladas métricas (1.000 kg) de etanol si el rendimiento global del etanol es del 90,1 %?

78. Una molécula de hemoglobina se combinará con cuatro moléculas de oxígeno. Si 1,0 g de hemoglobina se combina con 1,53 mL de oxígeno a temperatura corporal (37 °C) y a una presión de 743 torr, ¿cuál es la masa molar de la hemoglobina?

79. Una muestra de un compuesto de xenón y flúor se encerró en un bulbo con una presión de 18 torr. Se añadió hidrógeno al bulbo hasta que la presión fue de 72 torr. El paso de una chispa eléctrica a través de la mezcla produjo Xe y HF. Después de eliminar el HF por reacción con KOH sólido, la presión final de xenón e hidrógeno sin reaccionar en el bulbo era de 36 torr. ¿Cuál es la fórmula empírica del fluoruro de xenón en la muestra original? (Nota: Los fluoruros de xenón solo contienen un átomo de xenón por molécula).

80. Un método para analizar los aminoácidos es el método de van Slyke. Los grupos aminos característicos ($-NH_2$) del material proteico se dejan reaccionar con el ácido nitroso, HNO_2, para formar gas N_2. A partir del volumen del gas, se puede determinar la cantidad de aminoácido. Una muestra de 0,0604 g de una muestra biológica que contiene glicina, $CH_2(NH_2)COOH$, se analizó por el método de van Slyke y dio 3,70 mL de N_2 recogido sobre agua a una presión de 735 torr y 29 °C. ¿Cuál fue el porcentaje de glicina en la muestra?
$\mathrm{CH_2\,(NH_2)\,CO_2H + HNO_2 \longrightarrow CH_2\,(OH)\,CO_2H + H_2O + N_2}$

9.4 Efusión y difusión de los gases

81. Un globo lleno de gas helio tarda 6 horas en desinflarse hasta el 50 % de su volumen original. ¿Cuánto tiempo tardará un globo idéntico lleno del mismo volumen de gas hidrógeno (en lugar de helio) en disminuir su volumen en un 50 %?

82. Explique por qué el número de moléculas no es idéntico en los focos de la izquierda y de la derecha que aparecen en la ilustración central de la Figura 9.27.

83. Partiendo de la definición de velocidad de efusión y del hallazgo de Graham que relaciona la velocidad y la masa molar, muestre cómo derivar la ecuación de la ley de Graham, que relaciona las velocidades relativas de efusión de dos gases con sus masas moleculares.

84. El agua pesada, D_2O (masa molar = 20,03 g mol^{-1}), puede separarse del agua ordinaria, H_2O (masa molar = 18,01), como resultado de la diferencia en las velocidades relativas de difusión de las moléculas en la fase gaseosa. Calcule las tasas relativas de difusión de H_2O y D_2O.

85. ¿Cuál de los siguientes gases se difunde más lentamente que el oxígeno? F_2, Ne, N_2O, C_2H_2, NO, Cl_2, H_2S

86. Durante el debate sobre la difusión gaseosa para el enriquecimiento del uranio, se afirmó que el $^{235}UF_6$ se difunde un 0,4 % más rápido que el $^{238}UF_6$. Muestre el cálculo que apoya este valor. La masa molar de $^{235}UF_6$ = 235.043930 + 6 × 18,998403 = 349,034348 g/mol, y la masa molar de $^{238}UF_6$ = 238,050788 + 6 × 18,998403 = 352,041206 g/mol.

87. Calcule la velocidad relativa de difusión del $^1H_2$ (masa molar 2,0 g/mol) en comparación con el $^2H_2$ (masa molar 4,0 g/mol) y la velocidad relativa de difusión del O_2 (masa molar 32 g/mol) en comparación con el O_3 (masa molar 48 g/mol).

88. Un gas de identidad desconocida se difunde a una velocidad de 83,3 mL/s en un aparato de difusión en el que el dióxido de carbono difunde a una velocidad de 102 mL/s. Calcule la masa molecular del gas desconocido.

89. Cuando se introducen simultáneamente dos tapones de algodón, uno humedecido con amoníaco y el otro con ácido clorhídrico, en los extremos opuestos de un tubo de vidrio de 87,0 cm de longitud, se forma un anillo blanco de NH_4Cl donde el NH_3 gaseoso y el HCl gaseoso entran en contacto por primera vez
$\mathrm{NH_3(g) + HCl\,(g) \longrightarrow NH_4Cl\,(s)}$ ¿A qué distancia aproximada del tapón humedecido con amoníaco ocurre esto? (Pista: Calcule las velocidades de difusión tanto del NH_3 como del HCl, y averigüe cuánto más rápido se difunde el NH_3 que el HCl).

9.5 La teoría cinético-molecular

90. Utilizando los postulados de la teoría cinética molecular, explique por qué un gas llena uniformemente un recipiente de cualquier forma.

91. ¿Puede duplicarse la velocidad de una determinada molécula en un gas a temperatura constante? Explique su respuesta.

92. Describa lo que ocurre con la energía cinética media de las moléculas de un gas ideal cuando se modifican las condiciones de la siguiente manera:
(a) Se aumenta la presión del gas reduciendo el volumen a temperatura constante.
(b) Se aumenta la presión del gas al aumentarse la temperatura a volumen constante.
(c) La rapidez media de las moléculas se multiplica por 2.

93. La distribución de las velocidades moleculares en una muestra de helio se muestra en la Figura 9.34. Si la muestra se enfría, ¿la distribución de velocidades se parecerá más a la del H_2 o a la del H_2O? Explique su respuesta.

94. ¿Cuál es la relación entre la energía cinética media de una molécula de SO_2 y la de una molécula de O_2 en una mezcla de dos gases? ¿Cuál es la relación de las velocidades medias cuadráticas, u_{rms}, de los dos gases?

95. Una muestra de 1 L de CO inicialmente a STP se calienta a 546 K, y su volumen se aumenta a 2 L.
(a) ¿Qué efecto tienen estos cambios en el número de colisiones de las moléculas del gas por unidad de superficie de la pared del recipiente?
(b) ¿Cuál es el efecto sobre la energía cinética media de las moléculas?
(c) ¿Cuál es el efecto sobre la velocidad media cuadrática de las moléculas?

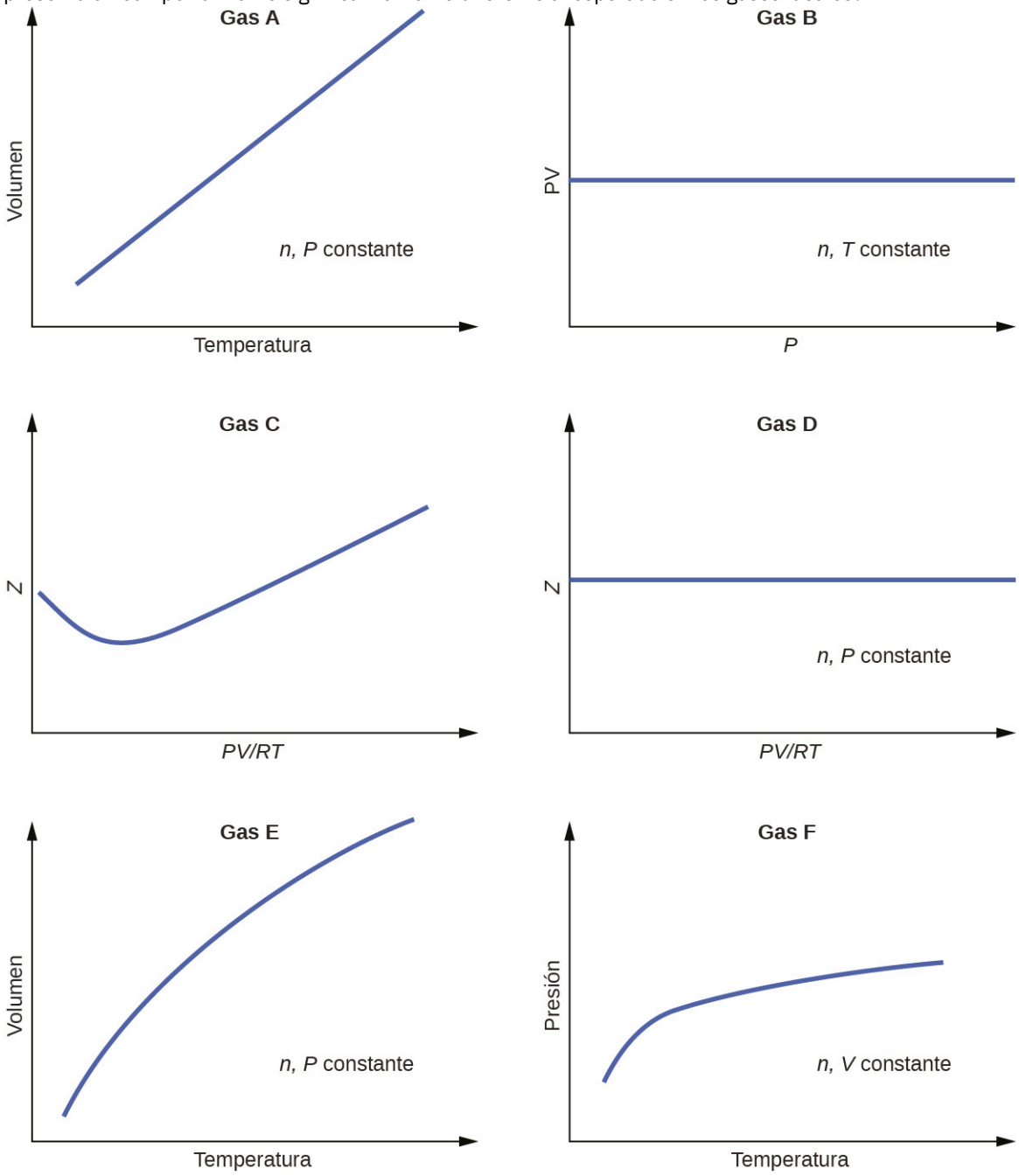
96. La velocidad media cuadrática de las moléculas de H_2 a 25 °C es de aproximadamente 1,6 km/s. ¿Cuál es la velocidad media cuadrática de una molécula de N_2 a 25 °C?

97. Responda las siguientes preguntas:
(a) ¿Es la presión del gas en el globo aerostático que se muestra en la apertura de este capítulo mayor, menor o igual que la de la atmósfera fuera del globo?
(b) ¿La densidad del gas en el globo aerostático que se muestra en la apertura de este capítulo es mayor, menor o igual a la de la atmósfera fuera del globo?
(c) A una presión de 1 atm y una temperatura de 20 °C, el aire seco tiene una densidad de 1,2256 g/L. ¿Cuál es la masa molar (media) del aire seco?
(d) La temperatura media del gas en un globo aerostático es de $1{,}30 \times 10^2$ °F. Calcule su densidad, suponiendo que la masa molar es igual a la del aire seco.
(e) La capacidad de elevación de un globo aerostático es igual a la diferencia entre la masa del aire frío desplazado por el globo y la masa del gas en el globo. ¿Cuál es la diferencia en la masa de 1,00 L del aire frío de la parte (c) y del aire caliente de la parte (d)?
(f) Un globo medio tiene un diámetro de 60 pies y un volumen de $1{,}1 \times 10^5$ ft^3. ¿Cuál es la potencia de elevación de un globo de este tipo? Si el peso del globo y su aparejo es de 500 libras, ¿cuál es su capacidad para transportar pasajeros y carga?
(g) Un globo transporta 40,0 galones de propano líquido (densidad 0,5005 g/L). ¿Qué volumen de gas CO_2 y H_2O se produce por la combustión de este propano?
(h) Un vuelo en globo puede durar unos 90 minutos. Si todo el combustible se quema durante este tiempo, ¿cuál es la tasa aproximada de pérdida de calor (en kJ/min) del aire caliente de la bolsa durante el vuelo?

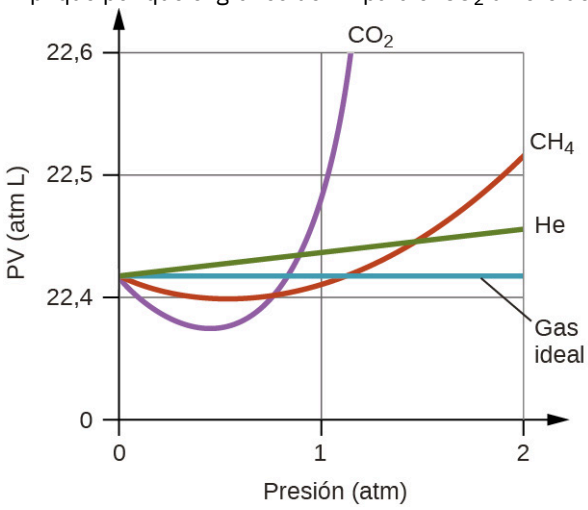
98. Demuestre que la relación entre la velocidad de difusión del gas 1 y la velocidad de difusión del gas 2, $\frac{R_1}{R_2}$, es la misma a 0 °C y a 100 °C.

9.6 Comportamiento no ideal de los gases

99. A continuación se muestran los gráficos del comportamiento de varios gases diferentes. ¿Cuál de estos gases presenta un comportamiento significativamente diferente al esperado en los gases ideales?



100. Explique por qué el gráfico de *PV* para el CO_2 difiere de la de un gas ideal.



101. ¿Bajo cuál de los siguientes conjuntos de condiciones un gas real se comporta más como un gas ideal, y en qué condiciones se espera que un gas real se desvíe del comportamiento ideal? Explique.
(a) alta presión, pequeño volumen
(b) alta temperatura, baja presión
(c) baja temperatura, alta presión

102. Describa los factores responsables de la desviación del comportamiento de los gases reales con respecto al de un gas ideal.

103. En cuál de los siguientes gases debe ser mayor la corrección del volumen molecular:
CO, CO_2, H_2, He, NH_3, SF_6?

104. Un matraz de 0,245 L contiene 0,467 mol de CO_2 a 159 °C. Calcule la presión:
(a) utilizando la ley de los gases ideales
(b) utilizando la ecuación de van der Waals
(c) Explique la razón de la diferencia.
(d) Identifique qué corrección (la de P o la de V) es dominante y por qué.

105. Responda las siguientes preguntas:
(a) Si XX se comportara como un gas ideal, ¿qué aspecto tendría su gráfico de Z frente a P?
(b) En la mayor parte de este capítulo, hemos realizado cálculos tratando los gases como ideales. ¿Eso estaba justificado?
(c) ¿Cuál es el efecto del volumen de moléculas de gas en Z? ¿En qué condiciones este efecto es pequeño? ¿Cuándo es grande? Explíquelo utilizando un diagrama apropiado.
(d) ¿Cuál es el efecto de las atracciones intermoleculares sobre el valor de Z? ¿En qué condiciones este efecto es pequeño? ¿Cuándo es grande? Explíquelo utilizando un diagrama apropiado.
(e) En general, ¿en qué condiciones de temperatura esperaría que Z tuviera las mayores desviaciones respecto a la Z de un gas ideal?

CAPÍTULO 10
Líquidos y sólidos



FIGURA 10.1 El dióxido de carbono sólido ("hielo seco", a la izquierda) se sublima vigorosamente cuando se coloca en un líquido (a la derecha), enfriando el líquido y generando una densa niebla de agua por encima del cilindro (créditos: modificación del trabajo de Paul Flowers).

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

10.1 Fuerzas intermoleculares
10.2 Propiedades de los líquidos
10.3 Transiciones de fase
10.4 Diagramas de fase
10.5 El estado sólido de la materia
10.6 Estructuras de red en los sólidos cristalinos

INTRODUCCIÓN La lepra fue una enfermedad devastadora durante gran parte de la historia de la humanidad. Aparte de los síntomas y las complicaciones de la enfermedad, su estigma social hizo que los enfermos fueran expulsados de las comunidades y aislados en colonias; en algunas regiones esta práctica duró hasta bien entrado el siglo XX. En aquella época, el mejor tratamiento posible para la lepra era el aceite del árbol de chaulmoogra, pero el aceite era extremadamente espeso, lo que provocaba ampollas y hacía que su uso fuera doloroso e ineficaz. Los profesionales de la salud que buscaban una aplicación mejor se pusieron en contacto con Alice Ball, una joven química de la Universidad de Hawái, quien centró su tesis de maestría en una planta similar. Ball inició una secuencia de procedimientos (acidificación y purificación repetidas para cambiar las características del aceite y aislar las sustancias activas (ésteres, que se tratan más adelante en este texto). El "método de Ball", como se denominó posteriormente, se convirtió en el tratamiento estándar para la lepra durante décadas. En los estados líquido y sólido, las interacciones atómicas y moleculares tienen una fuerza considerable y desempeñan un papel importante en la determinación de una serie de propiedades físicas de la sustancia. Por ejemplo, el espesor, o la viscosidad, del aceite de chaulmoogra se debía a sus fuerzas intermoleculares. En este capítulo se examinará la naturaleza de estas interacciones y sus efectos sobre diversas propiedades físicas de las fases líquidas y sólidas.

10.1 Fuerzas intermoleculares

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir los tipos de fuerzas intermoleculares posibles entre átomos o moléculas en fases condensadas (fuerzas de dispersión, atracciones dipolo-dipolo y enlace de hidrógeno).
- Identificar los tipos de fuerzas intermoleculares que experimentan determinadas moléculas en función de sus estructuras.
- Explicar la relación entre las fuerzas intermoleculares presentes en una sustancia y las temperaturas asociadas a los cambios de su estado físico.

Al igual que en el caso de las sustancias gaseosas, la teoría cinética molecular puede utilizarse para explicar el comportamiento de los sólidos y los líquidos. En la siguiente descripción, el término *partícula* se utilizará para referirse a un átomo, a una molécula o a un ion. Observe que utilizaremos la expresión popular "atracción intermolecular" para referirnos a las fuerzas de atracción entre las partículas de una sustancia, independientemente de que estas partículas sean moléculas, átomos o iones.

Consideremos estos dos aspectos de los entornos a nivel molecular en la materia sólida, líquida y gaseosa:

- En un sólido, las partículas están muy juntas y a menudo dispuestas de forma regular; en un líquido, están muy juntas sin una disposición regular; en un gas, están muy separadas sin una disposición regular.
- Las partículas de un sólido vibran en torno a posiciones fijas y, por lo general, no se mueven entre sí; en un líquido, se mueven unas junto a otras pero permanecen en contacto esencialmente constante; en un gas, se mueven independientemente unas de otras, excepto cuando chocan.

Las diferencias en las propiedades de un sólido, un líquido o un gas reflejan la intensidad de las fuerzas de atracción entre los átomos, las moléculas o los iones que componen cada fase. La fase en la que se encuentra una sustancia depende de la extensión relativa de sus **fuerzas intermoleculares** (intermolecular forces, IMF) y de las energías cinéticas (kinetic energy, KE) de sus moléculas. Las IMF son las distintas fuerzas de atracción que pueden existir entre los átomos y las moléculas de una sustancia debido a los fenómenos electrostáticos, como se detallará en este módulo. Estas fuerzas sirven para mantener a las partículas cerca unas de otras, mientras que la KE de las partículas proporciona la energía necesaria para superar las fuerzas de atracción y así aumentar la distancia entre las partículas. La Figura 10.2 ilustra cómo se pueden inducir cambios en el estado físico al cambiar la temperatura, y por tanto, la KE media, de una sustancia determinada.

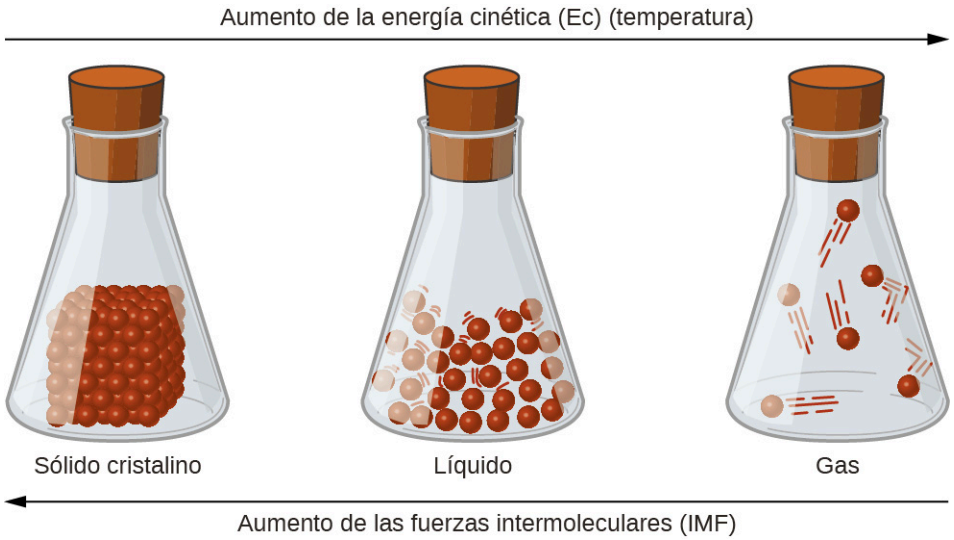


FIGURA 10.2 Las transiciones entre los estados sólido, líquido y gaseoso de una sustancia se producen cuando las condiciones de temperatura o presión favorecen los cambios asociados en las fuerzas intermoleculares. (Nota: El espacio entre las partículas en la fase gaseosa es mucho mayor que el de la ilustración).

Como ejemplo de los procesos representados en esta figura, consideremos una muestra de agua. Cuando el agua gaseosa se enfría lo suficiente, las atracciones entre las moléculas de H_2O son capaces de mantenerlas unidas

cuando entran en contacto entre sí; el gas se condensa, formando H_2O líquido. Por ejemplo, el agua líquida se forma en el exterior de un vaso frío cuando el vapor de agua del aire se enfría gracias al vaso frío, como se ve en la Figura 10.3.



FIGURA 10.3 La condensación se forma cuando el vapor de agua en el aire se enfría lo suficiente como para formar agua líquida, como (a) en el exterior de un vaso de bebida fría o (b) en forma de niebla (créditos: a: modificación del trabajo de Jenny Downing; b: modificación del trabajo de Cory Zanker).

También podemos licuar muchos gases comprimiéndolos, si la temperatura no es demasiado alta. El aumento de la presión acerca las moléculas de un gas, de manera que las atracciones entre las moléculas se vuelven fuertes en relación con su KE. En consecuencia, forman líquidos. El butano, C_4H_{10}, es el combustible utilizado en los encendedores desechables y es un gas a temperatura y presión estándar. Dentro del compartimento de combustible del encendedor, el butano se comprime a una presión que provoca su condensación al estado líquido, como se muestra en la Figura 10.4.



FIGURA 10.4 El butano gaseoso se comprime dentro del compartimento de almacenamiento de un encendedor desechable, lo que provoca su condensación al estado líquido (créditos: modificación del trabajo de "Sam-Cat"/Flickr).

Por último, si la temperatura de un líquido es lo suficientemente baja, o la presión sobre el líquido es lo suficientemente alta, las moléculas del líquido ya no tienen suficiente KE para superar la FMI entre ellas, y se forma un sólido. En un módulo posterior de este capítulo se ofrece un análisis más exhaustivo de estos y otros cambios de estado, o transiciones de fase.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Acceda a esta simulación interactiva (http://openstax.org/l/16phetvisual) sobre estados de la materia, transiciones de fase y fuerzas intermoleculares. Esta simulación es útil para visualizar los conceptos introducidos a lo largo de este capítulo.

Fuerzas entre moléculas

En condiciones adecuadas, las atracciones entre todas las moléculas de los gases harán que formen líquidos o sólidos. Esto se debe a las fuerzas intermoleculares, no a las *intramoleculares*. Las fuerzas *intramoleculares* son las que, *dentro de* la molécula, la mantienen unida, por ejemplo, los enlaces entre los átomos. Las fuerzas *intermoleculares* son las atracciones *entre* las moléculas, que determinan muchas de las propiedades físicas de una sustancia. La Figura 10.5 ilustra estas diferentes fuerzas moleculares. La fuerza de estas fuerzas atractivas varía mucho, aunque normalmente las IMF entre moléculas pequeñas son débiles en comparación con las fuerzas intramoleculares que unen los átomos dentro de una molécula. Por ejemplo, para superar las IMF de un mol de HCl líquido y convertirlo en HCl gaseoso solo se necesitan unos 17 kilojulios. Sin embargo, para romper los enlaces covalentes entre los átomos de hidrógeno y cloro de un mol de HCl se necesita unas 25 veces más energía: 430 kilojulios.

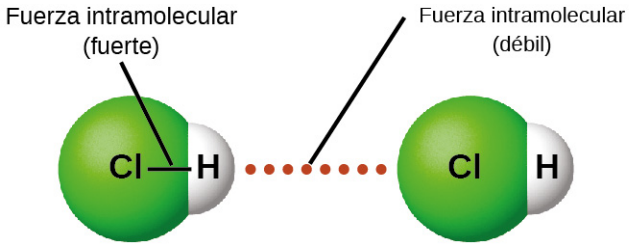


FIGURA 10.5 Las fuerzas *intramoleculares* mantienen una molécula intacta. Las fuerzas *intermoleculares* mantienen unidas varias moléculas y determinan muchas de las propiedades de una sustancia.

Todas las fuerzas de atracción entre átomos y moléculas neutras se conocen como **fuerzas de Van der Waals**, aunque suelen denominarse de manera más informal como atracción intermolecular. En las tres secciones siguientes de este módulo estudiaremos los distintos tipos de IMF.

Fuerzas de dispersión

Una de las tres fuerzas de Van der Waals está presente en todas las fases condensadas, independientemente de la naturaleza de los átomos o moléculas que componen la sustancia. Esta fuerza de atracción se denomina fuerza de dispersión de London en honor al físico estadounidense de origen alemán Fritz London, que la explicó por primera vez en 1928. Esta fuerza suele denominarse simplemente **fuerza de dispersión**. Dado que los electrones de un átomo o molécula están en constante movimiento (o, alternativamente, la ubicación del electrón está sujeta a la variabilidad mecánica cuántica), en cualquier momento, un átomo o molécula puede desarrollar un **dipolo instantáneo** y temporal si sus electrones están distribuidos asimétricamente. La presencia de este dipolo puede, a su vez, distorsionar los electrones de un átomo o molécula vecina, produciendo un **dipolo inducido**. Estos dos dipolos temporales que fluctúan rápidamente dan lugar a una atracción electrostática relativamente débil entre las especies, la llamada fuerza de dispersión, como la que se ilustra en la Figura 10.6.

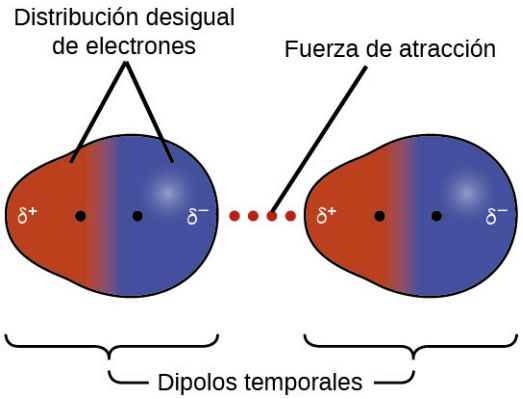


FIGURA 10.6 Las fuerzas de dispersión son el resultado de la formación de dipolos temporales, como se ilustra aquí en dos moléculas diatómicas no polares.

Las fuerzas de dispersión que se desarrollan entre los átomos de diferentes moléculas pueden atraer a las dos moléculas entre sí. Sin embargo, las fuerzas son relativamente débiles y solo adquieren importancia cuando las moléculas están muy cerca. Los átomos y moléculas más grandes y pesados presentan fuerzas de dispersión más fuertes que los átomos y moléculas más pequeños y ligeros. El F_2 y el Cl_2 son gases a temperatura ambiente (reflejando fuerzas de atracción más débiles); el Br_2 es un líquido y el I_2 es un sólido (reflejando fuerzas de atracción más fuertes). Las tendencias de los puntos de fusión y ebullición observados para los halógenos demuestran claramente este efecto, como se ve en la Tabla 10.1.

Puntos de fusión y ebullición de los halógenos

Halógeno	Masa Molar	Radio atómico	Punto de fusión	Punto de ebullición
flúor, F_2	38 g/mol	72 horas	53 K	85 K
cloro, Cl_2	71 g/mol	99 pm	172 K	238 K
bromo, Br_2	160 g/mol	114 pm	266 K	332 K
yodo, I_2	254 g/mol	133 pm	387 K	457 K
astatina, At_2	420 g/mol	150 pm	575 K	610 K

TABLA 10.1

El aumento de los puntos de fusión y ebullición con el aumento del tamaño atómico/molecular puede racionalizarse considerando cómo la fuerza de las fuerzas de dispersión se ve afectada por la estructura electrónica de los átomos o moléculas de la sustancia. En un átomo más grande, los electrones de valencia están, por término medio, más lejos de los núcleos que en un átomo más pequeño. Así, están menos sujetos y pueden formar más fácilmente los dipolos temporales que producen la atracción. La medida de lo fácil o difícil que es para otra carga electrostática (por ejemplo, un ion cercano o una molécula polar) distorsionar la distribución de carga de una molécula (su nube de electrones) se conoce como **polarizabilidad**. Una molécula que tiene una nube de carga que se distorsiona fácilmente se dice que es muy polarizable y tendrá grandes fuerzas de dispersión; una con una nube de carga que es difícil de distorsionar no es muy polarizable y tendrá pequeñas fuerzas de dispersión.

EJEMPLO 10.1

Las fuerzas de London y sus efectos

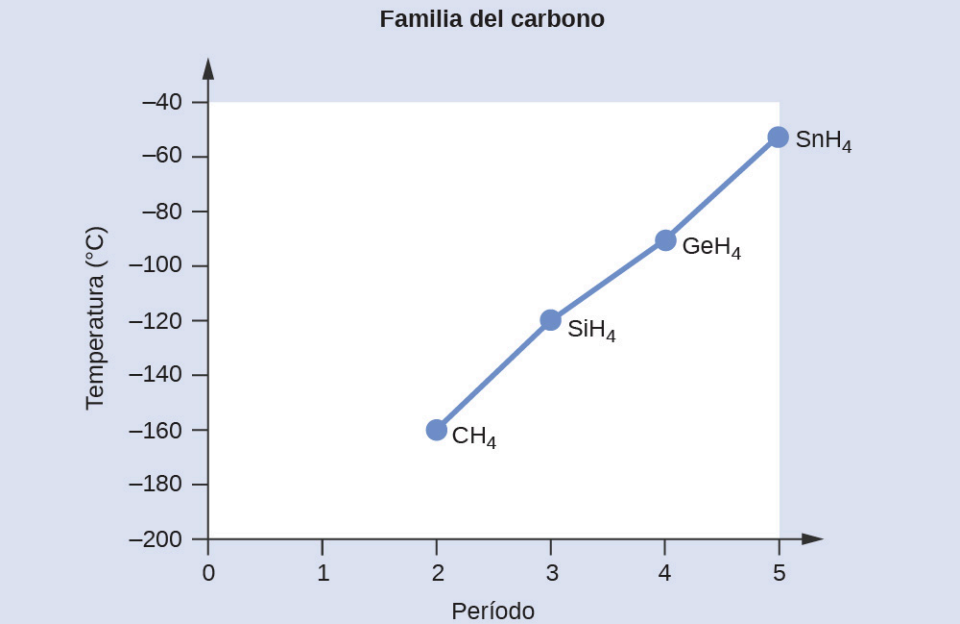
Ordena los siguientes compuestos de un elemento del grupo 14 e hidrógeno de menor a mayor punto de ebullición:

CH_4, SiH_4, GeH_4, y SnH_4. Explique su razonamiento.

Solución

Aplicando los conocimientos adquiridos en el capítulo sobre enlace químico y geometría molecular, se predice que todos estos compuestos son no polares, por lo que solo pueden experimentar fuerzas de dispersión: cuanto más pequeña sea la molécula, menos polarizable y más débiles serán las fuerzas de dispersión; cuanto más grande sea la molécula, mayores serán las fuerzas de dispersión. Las masas molares de CH_4, SiH_4, GeH_4, y SnH_4 son aproximadamente 16 g/mol, 32 g/mol, 77 g/mol y 123 g/mol, respectivamente. Por lo tanto, se espera que el CH_4 tenga el punto de ebullición más bajo y el SnH_4 el más alto. Se espera que el orden de menor a mayor punto de ebullición sea $CH_4 < SiH_4 < GeH_4 < SnH_4$.

Un gráfico de los puntos de ebullición reales de estos compuestos frente al periodo del elemento del grupo 14 muestra que esta predicción es correcta:



Compruebe lo aprendido

Ordene los siguientes hidrocarburos de menor a mayor punto de ebullición: C_2H_6, C_3H_8 y C_4H_{10}.

Respuesta:

$C_2H_6 < C_3H_8 < C_4H_{10}$. Todos estos compuestos son no polares y solo tienen fuerzas de dispersión de London: cuanto más grande es la molécula, mayores son las fuerzas de dispersión y mayor es el punto de ebullición. El orden de menor a mayor punto de ebullición es, por tanto, $C_2H_6 < C_3H_8 < C_4H_{10}$.

Las formas de las moléculas también afectan a las magnitudes de las fuerzas de dispersión entre ellas. Por ejemplo, los puntos de ebullición de los isómeros *n-pentano*, isopentano y neopentano (mostrados en Figura 10.7) son 36 °C, 27 °C y 9,5 °C, respectivamente. Aunque estos compuestos están formados por moléculas con la misma fórmula química, C_5H_{12}, la diferencia en los puntos de ebullición sugiere que las fuerzas de dispersión en la fase líquida son diferentes, siendo mayores para el *n*-pentano y menores para el neopentano. La forma alargada *del n*-pentano proporciona una mayor área superficial disponible para el contacto entre las moléculas, lo que da lugar a fuerzas de dispersión proporcionalmente más fuertes. La forma más compacta del isopentano ofrece una menor área superficial disponible para el contacto intermolecular y, por tanto, fuerzas de dispersión más débiles. Las moléculas de neopentano son las más compactas de las tres, ofreciendo la menor área superficial disponible para el contacto intermolecular y, por tanto, las fuerzas de dispersión más débiles. Este comportamiento es análogo al de las conexiones que pueden formarse entre las tiras de los cierres de la marca VELCRO: cuanto mayor sea el área de contacto de la tira, más fuerte será la conexión.

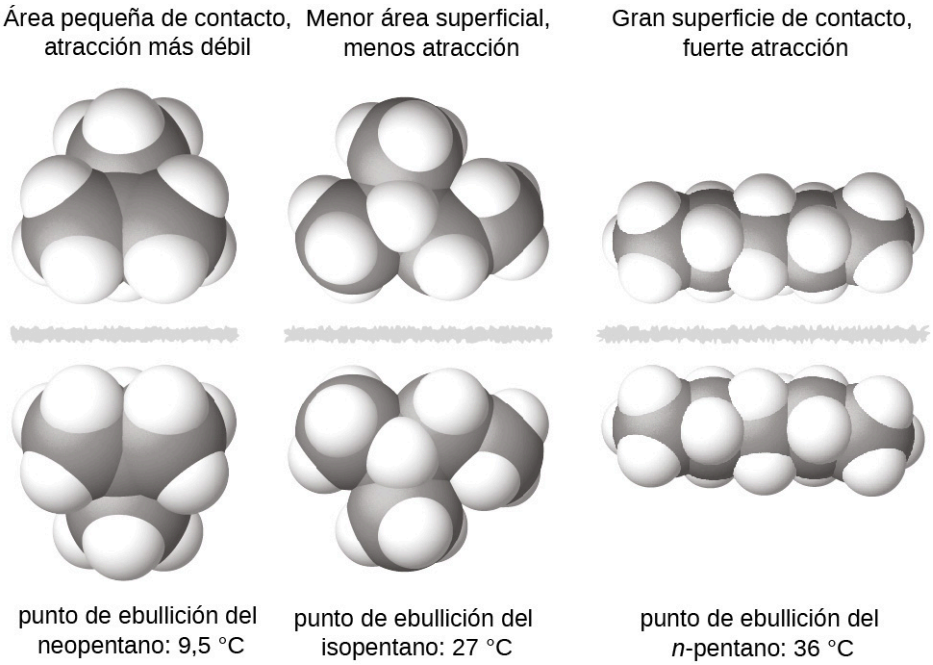


FIGURA 10.7 La fuerza de las fuerzas de dispersión aumenta con el área de contacto entre las moléculas, como demuestran los puntos de ebullición de estos isómeros de pentano.

La química en la vida cotidiana

Salamanquesas y fuerzas intermoleculares

Las salamanquesas tienen una capacidad asombrosa para adherirse a la mayoría de las superficies. Pueden subir rápidamente por paredes lisas y por techos que no tienen punteras, y lo hacen sin tener ventosas o una sustancia pegajosa en los dedos. Y aunque una salamanquesa puede levantar sus patas con facilidad mientras camina por una superficie, si se intenta cogerlo, se queda pegado a la superficie. ¿Cómo pueden hacer esto, al igual que las arañas y algunos otros insectos? Aunque este fenómeno se lleva investigando desde hace cientos de años, los científicos no han descubierto hasta hace poco los detalles del proceso que permite a las patas de las salamanquesas funcionar de esa manera.

Los dedos de las salamanquesas están cubiertos de cientos de miles de pelos diminutos conocidos como *setae* (pelillos), y cada seta, a su vez, se ramifica en cientos de puntas diminutas, planas y triangulares llamadas *spatulae* (espátulas). El gran número de espátulas en sus pelillos proporciona a la salamanquesa, que se muestra en la Figura 10.8, una gran área superficial total para adherirse a una superficie. En el año 2000, Kellar Autumn, que dirige un equipo de investigación multiinstitucional sobre la salamanquesa, descubrió que esta se adhería igual de bien al dióxido de silicio polar y al arseniuro de galio no polar. Esto demostró que las salamanquesas se adhieren a las superficies debido a las fuerzas de dispersión, que son débiles atracciones intermoleculares que surgen de distribuciones de carga temporales y sincronizadas entre moléculas adyacentes. Aunque las fuerzas de dispersión son muy débiles, la atracción total sobre millones de espátulas es lo suficientemente grande como para soportar muchas veces el peso de la salamanquesa.

En 2014, dos científicos desarrollaron un modelo para explicar cómo las salamanquesas pueden pasar rápidamente de "pegajosos" a "no pegajosos." Alex Greaney y Congcong Hu, de la Universidad Estatal de Oregón, describieron cómo las salamanquesas pueden conseguirlo cambiando el ángulo entre sus espátulas y la superficie. Las patas de las salamanquesas, que normalmente no son pegajosas, se vuelven pegajosas cuando se aplica una pequeña fuerza transversal. Al enroscar y desenroscar los dedos de los pies, las salamanquesas pueden alternar entre pegarse y despegarse de una superficie, y así desplazarse fácilmente por ella. Una investigación posterior dirigida por Alyssa Stark, de la Universidad de Akron, demostró que las lagartijas mantienen su agarre en superficies hidrofóbicas (similares a las hojas de sus hábitats) igual de bien si las superficies están húmedas o secas. En el experimento de Stark se utilizó una cinta para tirar suavemente de las

lagartijas hasta que resbalaran, de modo que los investigadores pudieran determinar la capacidad de las lagartijas para agarrarse a diversas superficies en condiciones húmedas y secas. Otras investigaciones podrían conducir al desarrollo de mejores adhesivos y otras aplicaciones.

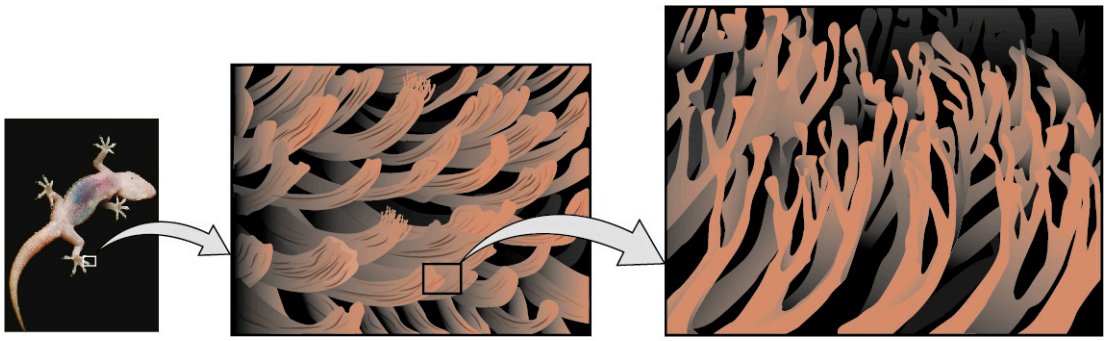


FIGURA 10.8 Los dedos de las salamanquesas contienen un gran número de pelos diminutos (setae), que se ramifican en muchas puntas triangulares (espátulas). Las salamanquesas se adhieren a las superficies debido a las atracciones de Van der Waals entre la superficie y los millones de espátulas que posee. Cambiando la forma en que las espátulas entran en contacto con la superficie, estos animales pueden activar y desactivar su adhesividad (créditos de la foto: modificación del trabajo de "JC*+A!"/Flickr).

ENLACE AL APRENDIZAJE

Vea este video (http://openstax.org/l/16kellaraut) para saber más sobre la investigación de Kellar Autumn, que determinó que las fuerzas de van der Waals son las responsables de la capacidad de la salamanquesa para aferrarse y trepar.

Atracciones dipolo-dipolo

Recordemos del capítulo sobre enlace químico y geometría molecular que las moléculas *polares* tienen una carga parcial positiva en un lado y una carga parcial negativa en el otro lado de la molécula, una separación de carga llamada *dipolo*. Analicemos una molécula polar como el cloruro de hidrógeno, HCl. En la molécula de HCl, el átomo de Cl más electronegativo lleva la carga parcial negativa, mientras que el átomo de H menos electronegativo lleva la carga parcial positiva. Una fuerza de atracción entre moléculas de HCl resulta de la atracción entre el extremo positivo de una molécula de HCl y el extremo negativo de otra. Esta fuerza de atracción se denomina **atracción dipolo-dipolo**, que es la fuerza electrostática entre el extremo parcialmente positivo de una molécula polar y el extremo parcialmente negativo de otra, como se ilustra en la Figura 10.9.

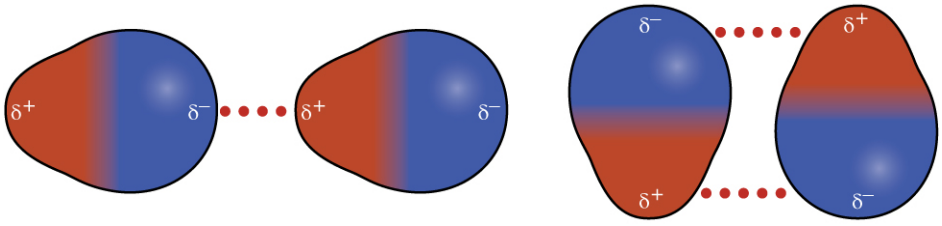


FIGURA 10.9 Esta imagen muestra dos disposiciones de moléculas polares, como el HCl, que permiten una atracción entre el extremo parcial negativo de una molécula y el extremo parcial positivo de otra.

El efecto de la atracción dipolo-dipolo es evidente cuando comparamos las propiedades de las moléculas de HCl con las moléculas no polares de F_2. Tanto el HCl como el F_2 están formados por el mismo número de átomos y tienen aproximadamente la misma masa molecular. A una temperatura de 150 K, las moléculas de ambas sustancias tendrían la misma KE promedio. Sin embargo, las atracciones dipolo-dipolo entre las moléculas de HCl son suficientes para que se "peguen" y formen un líquido, mientras que las fuerzas de dispersión relativamente más débiles entre las moléculas de F_2 no polares no lo son, por lo que esta sustancia es gaseosa a esta temperatura. El mayor punto de ebullición normal del HCl (188 K) en comparación con el F_2 (85 K) es un reflejo de la mayor fuerza de las atracciones dipolo-dipolo entre las moléculas de HCl, en comparación con las atracciones entre las moléculas F_2 no polares. A menudo utilizaremos valores como los puntos de ebullición o de congelación, o las

entalpías de vaporización o de fusión, como indicadores de las fuerzas relativas de las IMF de atracción presentes en diferentes sustancias.

EJEMPLO 10.2

Fuerzas dipolo-dipolo y sus efectos

Prediga cuál tendrá el punto de ebullición más alto: N_2 o CO. Explique su razonamiento.

Solución

El CO y el N_2 son moléculas diatómicas con masas de aproximadamente 28 unidades de masa atómica unificada (u) por lo que experimentan fuerzas de dispersión similares a las de London. Como el CO es una molécula polar, experimenta atracciones dipolo-dipolo. Como el N_2 es apolar, sus moléculas no pueden presentar atracciones dipolo-dipolo. Las atracciones dipolo-dipolo entre las moléculas de CO son comparativamente más fuertes que las fuerzas de dispersión entre las moléculas no polares de N_2, por lo que se espera que el CO tenga el punto de ebullición más alto.

Compruebe lo aprendido

Prediga cuál tendrá el punto de ebullición más alto: ICl o Br_2. Explique su razonamiento.

Respuesta:

ICl. El ICl y el Br_2 tienen masas similares (~160 u) y, por tanto, experimentan fuerzas de dispersión de London similares. El ICl es polar y, por tanto, también presenta atracciones dipolo-dipolo; el Br_2 es no polar y no lo hace. Las atracciones dipolo-dipolo relativamente más fuertes requieren más energía para superarlas, por lo que el ICl tendrá el punto de ebullición más alto.

Enlace de hidrógeno

El fluoruro de nitrosilo (ONF, masa molecular 49 u) es un gas a temperatura ambiente. El agua (H_2O, masa molecular 18 u) es un líquido, aunque tenga una masa molecular menor. Está claro que no podemos atribuir esta diferencia entre los dos compuestos a las fuerzas de dispersión. Ambas moléculas tienen más o menos la misma forma y el ONF es la molécula más pesada y grande. Por lo tanto, se espera que experimente fuerzas de dispersión más significativas. Además, no podemos atribuir esta diferencia en los puntos de ebullición a las diferencias en los momentos dipolares de las moléculas. Ambas moléculas son polares y presentan momentos dipolares comparables. La gran diferencia entre los puntos de ebullición se debe a una atracción dipolar especialmente fuerte que puede producirse cuando una molécula contiene un átomo de hidrógeno unido a un átomo de flúor, oxígeno o nitrógeno (los tres elementos más electronegativos). La gran diferencia de electronegatividad entre el átomo de H (2,1) y el átomo al que está unido (4,0 para un átomo de F, 3,5 para un átomo de O o 3,0 para un átomo de N), combinada con el tamaño muy pequeño de un átomo de H y los tamaños relativamente pequeños de los átomos de F, O o N, conduce a *cargas parciales muy concentradas* con estos átomos. Las moléculas con fracciones de F-H, O-H o N-H se sienten muy atraídas por fracciones similares de moléculas cercanas, un tipo de atracción dipolar especialmente fuerte que se denomina **enlace de hidrógeno**. Algunos ejemplos de enlaces de hidrógeno son HF···HF, H_2O···HOH, y H_3N···HNH_2, en los que los enlaces de hidrógeno se indican con puntos. La Figura 10.10 ilustra los enlaces de hidrógeno entre moléculas de agua.

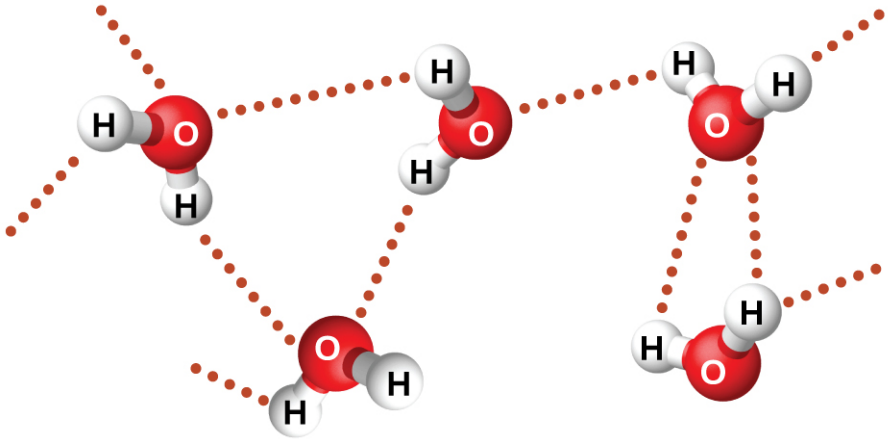


FIGURA 10.10 Las moléculas de agua participan en múltiples interacciones de enlace de hidrógeno con moléculas de agua cercanas.

A pesar del uso de la palabra "enlace", tenga en cuenta que los enlaces de hidrógeno son fuerzas de atracción *intermoleculares*, no fuerzas de atracción *intramoleculares* (enlaces covalentes). Los enlaces de hidrógeno son mucho más débiles que los enlaces covalentes, solo entre un 5 y un 10 % más fuertes, pero en general son mucho más fuertes que otras atracciones dipolo-dipolo y fuerzas de dispersión.

Los enlaces de hidrógeno tienen un efecto pronunciado en las propiedades de las fases condensadas (líquidos y sólidos). Por ejemplo, considere las tendencias de los puntos de ebullición de los hidruros binarios del grupo 15 (NH_3, PH_3, AsH_3, y SbH_3), de los hidruros del grupo 16 (H_2O, H_2S, H_2Se, y H_2Te) y los hidruros del grupo 17 (HF, HCl, HBr y HI). Los puntos de ebullición de los tres hidruros más pesados de cada grupo se representan en la Figura 10.11. A medida que avanzamos por cualquiera de estos grupos, las polaridades de las moléculas disminuyen ligeramente, mientras que los tamaños de las moléculas aumentan sustancialmente. El efecto de las fuerzas de dispersión cada vez más fuertes domina al de las atracciones dipolo-dipolo cada vez más débiles, y se observa que los puntos de ebullición aumentan constantemente.

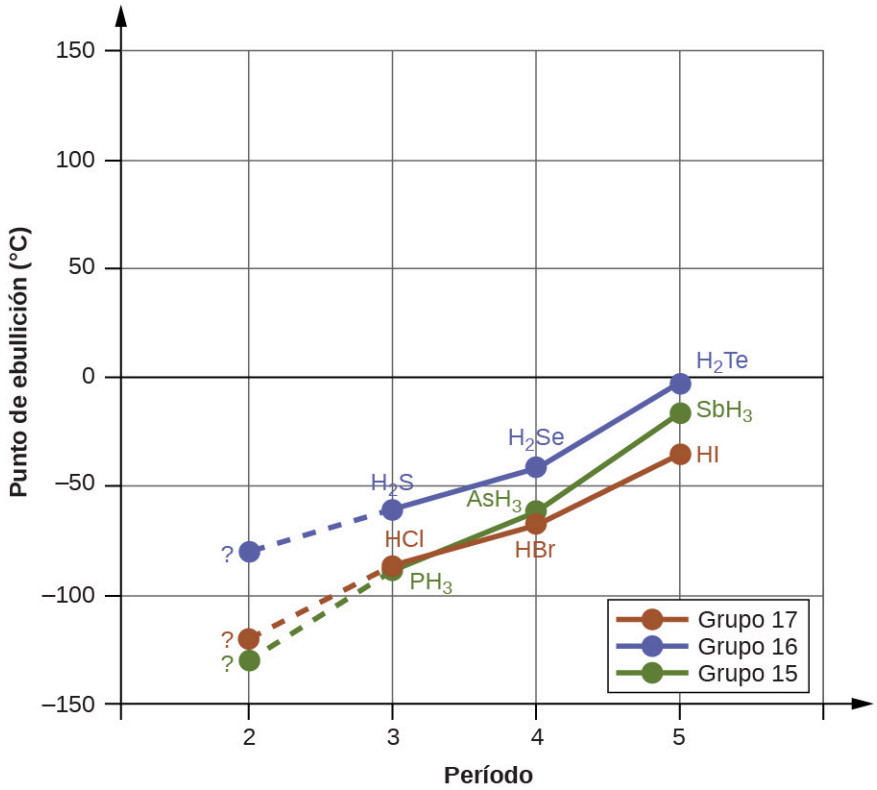


FIGURA 10.11 En los hidruros de los grupos 15, 16 y 17 los puntos de ebullición de cada clase de compuestos aumentan con el incremento de la masa molecular de los elementos de los periodos 3, 4 y 5.

Si utilizamos esta tendencia para predecir los puntos de ebullición del hidruro más ligero de cada grupo, esperaríamos que el NH_3 hirviera a unos -120 °C, el H_2O a unos -80 °C y el HF a unos -110 °C. Sin embargo, cuando medimos los puntos de ebullición de estos compuestos, descubrimos que son drásticamente más altos de lo que predecían las tendencias, como se muestra en la Figura 10.12. El marcado contraste entre nuestras predicciones ingenuas y la realidad proporciona una prueba convincente de la fuerza del enlace de hidrógeno.

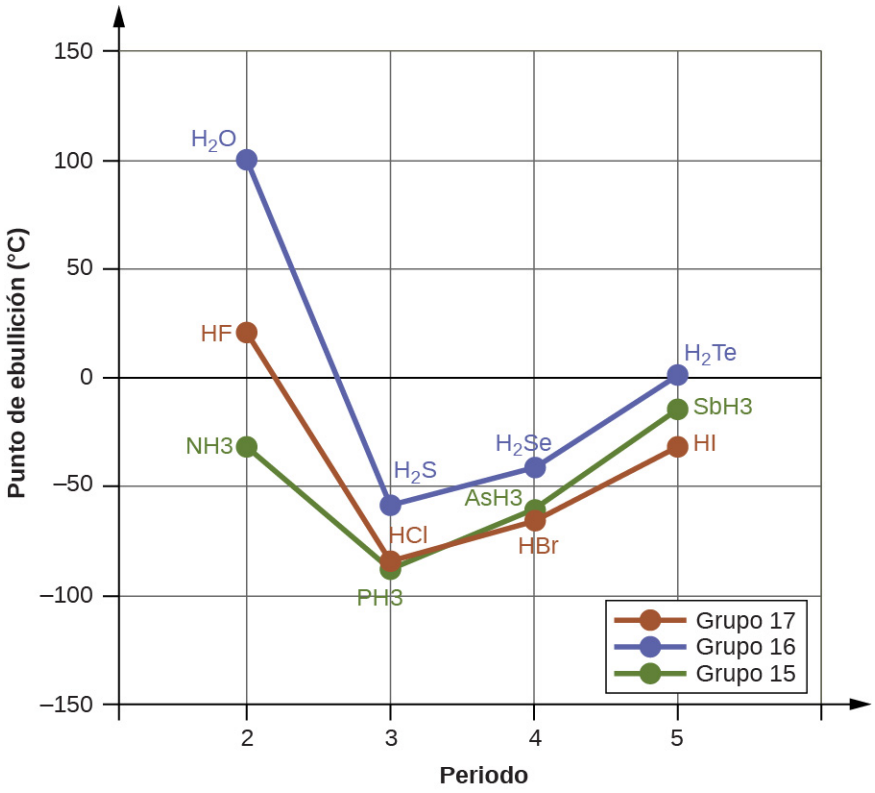


FIGURA 10.12 En comparación con los periodos 3 - 5, los hidruros binarios de los elementos del periodo 2 de los grupos 17, 16 y 15 (F, O y N, respectivamente) presentan puntos de ebullición anómalamente altos debido al enlace de hidrógeno.

EJEMPLO 10.3

Efecto del enlace de hidrógeno en los puntos de ebullición

Consideremos los compuestos dimetiléter (CH_3OCH_3), etanol (CH_3CH_2OH) y propano ($CH_3CH_2CH_3$). Sus puntos de ebullición, no necesariamente en orden, son -42,1 °C, -24,8 °C y 78,4 °C. Empareje cada compuesto con su punto de ebullición. Explique su razonamiento.

Solución

Las formas predichas por la VSEPR de CH_3OCH_3, CH_3CH_2OH y $CH_3CH_2CH_3$ son similares, al igual que sus masas molares (46 g/mol, 46 g/mol y 44 g/mol, respectivamente), por lo que presentarán fuerzas de dispersión similares. Ya que el $CH_3CH_2CH_3$ es no polar, puede presentar *solo* fuerzas de dispersión. Como el CH_3OCH_3 es polar, también experimentará atracciones dipolo-dipolo. Por último, el CH_3CH_2OH tiene un grupo -OH, por lo que experimentará la atracción dipolo-dipolo excepcionalmente fuerte conocida como enlace de hidrógeno. Por lo tanto, la ordenación en términos de fuerza de las IMF, y por tanto de los puntos de ebullición, es $CH_3CH_2CH_3 < CH_3OCH_3 < CH_3CH_2OH$. El punto de ebullición del propano es de −42,1 °C el punto de ebullición del dimetiléter es de −24,8 °C y el punto de ebullición del etanol es de 78,5 °C.

Compruebe lo aprendido

El etano (CH_3CH_3) tiene un punto de fusión de -183 °C y un punto de ebullición de -89 °C. Prediga los puntos de fusión y ebullición de la metilamina (CH_3NH_2). Explique su razonamiento.

Respuesta:
Se prevé que el punto de fusión y el punto de ebullición de la metilamina sean significativamente mayores que los del etano. CH_3CH_3 y CH_3NH_2 son similares en tamaño y masa, pero la metilamina posee un grupo -NH y, por tanto, puede presentar enlaces de hidrógeno. Esto aumenta en gran medida sus IMF y, por tanto, sus puntos de fusión y ebullición. Es difícil predecir los valores, pero los valores conocidos son un punto de fusión de –93 °C y un punto de ebullición de –6 °C.

CÓMO SE INTERCONECTAN LAS CIENCIAS

Enlace de hidrógeno y ADN

El ácido desoxirribonucleico (ADN) se encuentra en todos los organismos vivos y contiene la información genética que determina las características del organismo, proporciona el modelo para fabricar las proteínas necesarias para la vida y sirve de plantilla para transmitir esta información a la descendencia del organismo. Una molécula de ADN está formada por dos cadenas (anti)paralelas de nucleótidos repetidos, que forman su conocida estructura de doble hélice, como se muestra en la Figura 10.13.

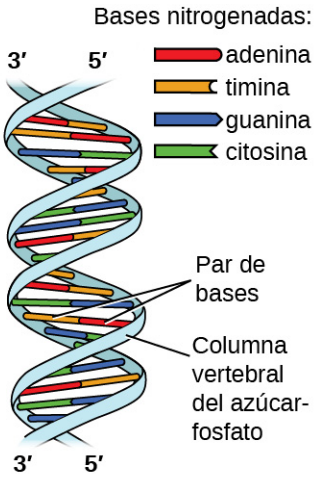


FIGURA 10.13 Dos moléculas de ADN separadas forman una hélice de doble cadena en la que las moléculas se mantienen unidas mediante enlaces de hidrógeno (créditos: modificación del trabajo de Jerome Walker, Dennis Myts).

Cada nucleótido contiene un azúcar (desoxirribosa) unido a un grupo fosfato en un lado, y una de las cuatro bases nitrogenadas en el otro. Dos de las bases, la citosina (C) y la timina (T), son estructuras de un solo anillo conocidas como pirimidinas. Las otras dos, la adenina (A) y la guanina (G), son estructuras de doble anillo llamadas purinas. Estas bases forman pares de bases complementarias compuestas por una purina y una pirimidina, donde la adenina se empareja con la timina y la citosina con la guanina. Cada par de bases se mantiene unido por enlaces de hidrógeno. A y T comparten dos enlaces de hidrógeno, C y G comparten tres, y ambos emparejamientos tienen una forma y estructura similares como muestra la Figura 10.14.

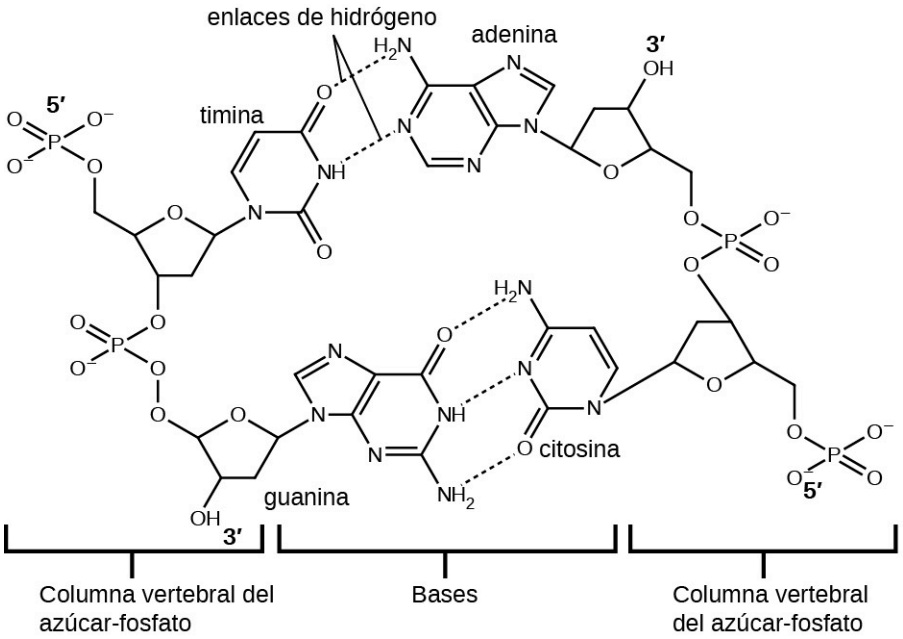


FIGURA 10.14 Las geometrías de las moléculas de las bases forman un enlace de hidrógeno máximo entre la adenina y la timina (AT) y entre la guanina y la citosina (GC), los llamados "pares de bases complementarias".

El efecto acumulativo de millones de enlaces de hidrógeno mantiene unidas las dos cadenas de ADN. Es importante destacar que las dos cadenas de ADN pueden "desprenderse" con relativa facilidad por el centro, ya que los enlaces de hidrógeno son relativamente débiles en comparación con los enlaces covalentes que mantienen unidos los átomos de las moléculas individuales de ADN. Esto permite que ambas hebras funcionen como una plantilla para la replicación.

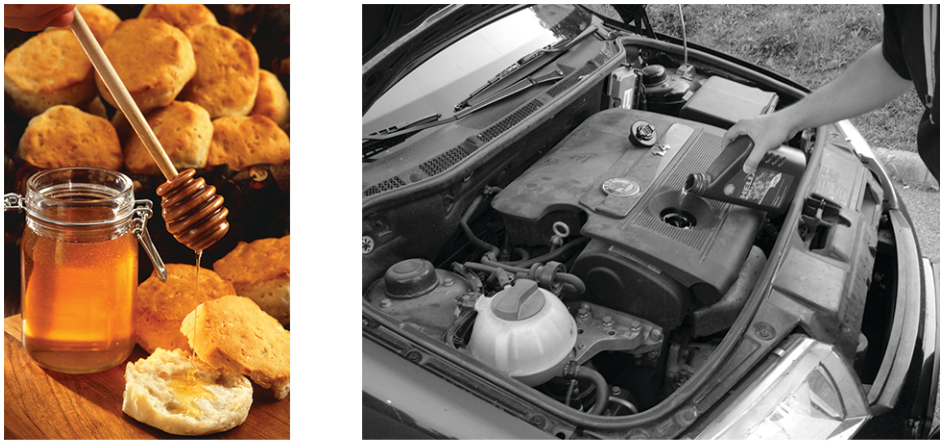
10.2 Propiedades de los líquidos

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Distinguir entre fuerzas adhesivas y cohesivas.
- Definir la viscosidad, la tensión superficial y el ascenso capilar.
- Describa el papel de las fuerzas de atracción intermoleculares en cada una de estas propiedades/fenómenos.

Cuando se vierte un vaso de agua, o se carga un automóvil de gasolina, se observa que el agua y la gasolina fluyen libremente. Pero cuando se vierte jarabe en las tortitas o se añade aceite al motor de un automóvil, se observa que el jarabe y el aceite de motor no fluyen con tanta facilidad. La **viscosidad** de un líquido es una medida de su resistencia al flujo. El agua, la gasolina y otros líquidos que fluyen libremente tienen una baja viscosidad. La miel, el jarabe, el aceite de motor y otros líquidos que no fluyen libremente, como los que se muestran en la Figura 10.15, tienen viscosidades más altas. Podemos medir la viscosidad midiendo la velocidad con la que una bola de metal cae a través de un líquido (la bola cae más lentamente a través de un líquido más viscoso) o midiendo la velocidad con la que un líquido fluye a través de un tubo estrecho (los líquidos más viscosos fluyen más lentamente).



(a) (b)

FIGURA 10.15 (a) La miel y (b) el aceite de motor son ejemplos de líquidos con altas viscosidades; fluyen lentamente (créditos: a: modificación del trabajo de Scott Bauer; b: modificación del trabajo de David Nagy).

Las IMF entre las moléculas de un líquido, el tamaño y la forma de las moléculas y la temperatura determinan la facilidad con la que fluye un líquido. Como muestra la Tabla 10.2, cuanto más complejas sean las moléculas de un líquido desde el punto de vista estructural y más fuertes sean las IMF entre ellas, más difícil será que se desplacen entre sí y mayor será la viscosidad del líquido. A medida que aumenta la temperatura, las moléculas se mueven más rápidamente y sus energías cinéticas son más capaces de superar las fuerzas que las mantienen unidas; así, la viscosidad del líquido disminuye.

Viscosidades de sustancias comunes a 25 °C

Sustancia	Fórmula	Viscosidad en miliPascales (mPa-s)
agua	H_2O	0,890
mercurio	Hg	1,526
etanol	C_2H_5OH	1,074
octanaje	C_8H_{18}	0,508
etilenglicol	$CH_2(OH)CH_2(OH)$	16,1
miel	variable	~2.000–10.000
aceite de motor	variable	~50–500

TABLA 10.2

Las distintas IMF entre moléculas idénticas de una sustancia son ejemplos de **fuerzas de cohesión**. Las moléculas de un líquido están rodeadas por otras moléculas y las fuerzas de cohesión del líquido las atraen por igual en todas las direcciones. Sin embargo, las moléculas de la superficie de un líquido solo son atraídas por la mitad de las moléculas. Debido a las atracciones moleculares desbalanceadas en las moléculas de la superficie, los líquidos se contraen para formar una forma que minimiza el número de moléculas en la superficie, es decir, la forma con el área superficial mínima. Una pequeña gota de líquido tiende a adoptar una forma esférica, como se muestra en la Figura 10.16, porque en una esfera, la relación entre la superficie y el volumen es mínima. Las gotas más grandes se ven más afectadas por la gravedad, la resistencia del aire, las interacciones de la superficie, etc., y, por tanto, son menos esféricas.

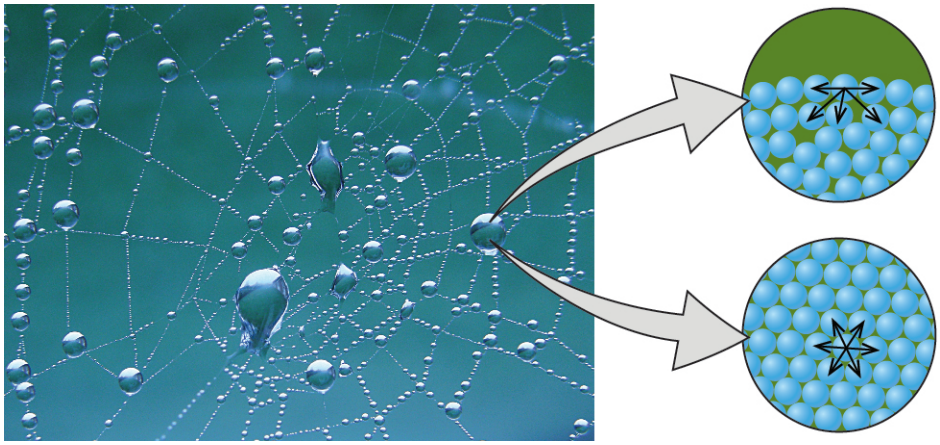


FIGURA 10.16 Las fuerzas de atracción dan lugar a una gota de agua esférica que minimiza la superficie; las fuerzas de cohesión mantienen la esfera unida; las fuerzas de adhesión mantienen la gota unida a la red (créditos de la foto: modificación del trabajo de "OliBac"/Flickr).

La **tensión superficial** se define como la energía necesaria para aumentar el área superficial de un líquido, o la fuerza necesaria para aumentar la longitud de una superficie líquida en una cantidad determinada. Esta propiedad es el resultado de las fuerzas de cohesión entre las moléculas en la superficie de un líquido, y hace que la superficie de un líquido se comporte como una membrana de goma estirada. Las tensiones superficiales de varios líquidos se presentan en la Tabla 10.3. Entre los líquidos comunes, el agua presenta una tensión superficial claramente elevada debido al fuerte enlace de hidrógeno entre sus moléculas. Como resultado de esta elevada tensión superficial, la superficie del agua representa una "piel dura" que puede soportar una fuerza considerable sin romperse. Una aguja de acero colocada cuidadosamente en el agua flotará. Algunos insectos, como el que se muestra en la Figura 10.17, aunque son más densos que el agua, se mueven en su superficie porque se apoyan en la tensión superficial.

Tensiones superficiales de sustancias comunes a 25 °C

Sustancia	Fórmula	Tensión superficial (mN/m)
agua	H_2O	71,99
mercurio	Hg	458,48
etanol	C_2H_5OH	21,97
octanaje	C_8H_{18}	21,14
etilenglicol	$CH_2(OH)CH_2(OH)$	47,99

TABLA 10.3

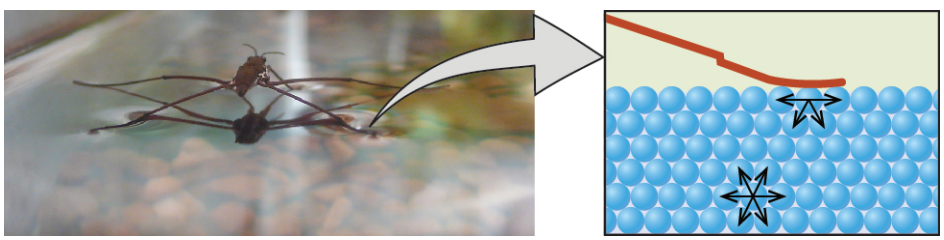


FIGURA 10.17 La tensión superficial (a la derecha) impide que este insecto, un "zancero del agua", se hunda en ella.

La tensión superficial se ve afectada por una serie de variables, como la introducción de sustancias adicionales en la superficie. A finales del siglo XIX, Agnes Pockels, que en un principio se vio impedida de seguir una carrera científica pero estudió por su cuenta, comenzó a investigar el impacto y las características de las películas jabonosas y

grasientas en el agua. Utilizando materiales caseros, desarrolló un instrumento conocido como canaleta para medir los contaminantes de la superficie y sus efectos. Con el apoyo del renombrado científico Lord Rayleigh, su artículo de 1891 demostró que la contaminación de la superficie reduce significativamente la tensión superficial, y que el cambio de las características de la superficie (comprimiéndola o expandiéndola) también afecta a la tensión superficial. Décadas más tarde, Irving Langmuir y Katharine Blodgett se basaron en el trabajo de Pockels en su propia canaleta y en importantes avances en la química de superficies. Langmuir fue pionero en los métodos para producir capas de película de una sola molécula; Blodgett los aplicó al desarrollo de vidrio no reflectante (fundamental para la fabricación de películas y otras aplicaciones), y también estudió métodos relacionados con la limpieza de superficies, que son importantes en la fabricación de semiconductores.

Las fuerzas intermoleculares de atracción entre dos moléculas *diferentes* se denominan **fuerzas adhesivas**. Piense en lo que ocurre cuando el agua entra en contacto con alguna superficie. Si las fuerzas adhesivas entre las moléculas de agua y las moléculas de la superficie son débiles en comparación con las fuerzas de cohesión entre las moléculas de agua, el agua no "moja" la superficie. Por ejemplo, el agua no moja las superficies enceradas ni muchos plásticos como el polietileno. El agua forma gotas en estas superficies porque las fuerzas de cohesión dentro de las gotas son mayores que las fuerzas adhesivas entre el agua y el plástico. El agua se extiende sobre el vidrio porque la fuerza de adhesión entre el agua y el vidrio es mayor que las fuerzas de cohesión dentro del agua. Cuando el agua está confinada en un tubo de vidrio, su menisco (superficie) tiene una forma cóncava porque el agua moja el vidrio y se arrastra por el lateral del tubo. Por otro lado, las fuerzas de cohesión entre los átomos de mercurio son mucho mayores que las fuerzas adhesivas entre el mercurio y el vidrio. Por lo tanto, el mercurio no moja el vidrio, y forma un menisco convexo cuando está confinado en un tubo porque las fuerzas de cohesión dentro del mercurio tienden a atraerlo en forma de gota (Figura 10.18).

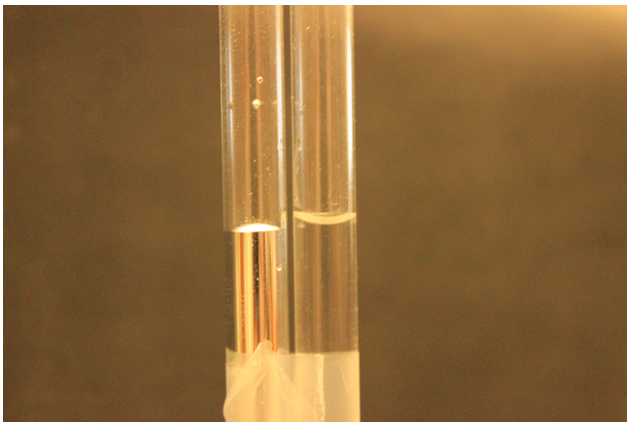


FIGURA 10.18 Las diferencias en la fuerza relativa de las fuerzas cohesivas y adhesivas dan lugar a diferentes formas de menisco para el mercurio (izquierda) y el agua (derecha) en tubos de vidrio (créditos: Mark Ott).

Si se coloca un extremo de una toalla de papel en el vino derramado, como se muestra en la Figura 10.19, el líquido absorbe la toalla de papel. Un proceso similar ocurre en una toalla de tela cuando la usa para secarse después de la ducha. Se trata de ejemplos de **acción capilar**, cuando un líquido fluye dentro de un material poroso debido a la atracción de las moléculas del líquido hacia la superficie del material y hacia otras moléculas del líquido. Las fuerzas adhesivas entre el líquido y el material poroso, combinadas con las fuerzas de cohesión dentro del líquido, pueden ser lo suficientemente fuertes como para mover el líquido hacia arriba en contra de la gravedad.

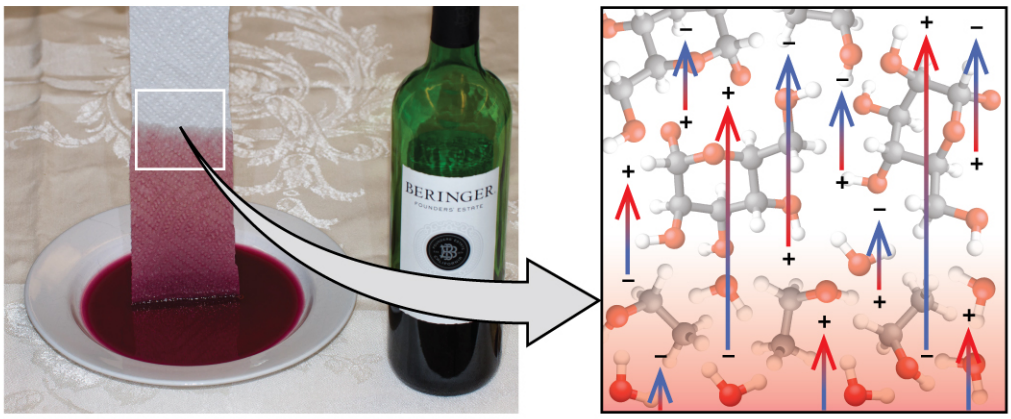


FIGURA 10.19 El vino absorbe una toalla de papel (izquierda) debido a la fuerte atracción que ejercen las moléculas de agua (y etanol) sobre los grupos –OH de las fibras de celulosa de la toalla y a la fuerte atracción que ejercen las moléculas de agua sobre otras moléculas de agua (y etanol) (derecha) (créditos de la foto: modificación del trabajo de Mark Blaser).

Las toallas absorben los líquidos como el agua porque las fibras de una toalla están hechas de moléculas que son atraídas por las moléculas de agua. La mayoría de las toallas de tela son de algodón, y las de papel suelen estar hechas de pasta de papel. Ambos están formados por largas moléculas de celulosa que contienen muchos grupos –OH. Las moléculas de agua son atraídas por estos grupos –OH y forman enlaces de hidrógeno con ellos, lo que atrae a las moléculas de H_2O hacia las moléculas de celulosa. Las moléculas de agua también se atraen entre sí, por lo que grandes cantidades de agua suben por las fibras de celulosa.

La acción capilar también puede producirse cuando un extremo de un tubo de pequeño diámetro se sumerge en un líquido, como se ilustra en la Figura 10.20. Si las moléculas del líquido son fuertemente atraídas por las moléculas del tubo, el líquido sube por el interior del tubo hasta que el peso del líquido y las fuerzas adhesivas se equilibran. Cuanto menor es el diámetro del tubo, más sube el líquido. El agua y los nutrientes disueltos se transportan desde el suelo a través de las raíces hasta la planta, en parte gracias a la acción capilar que se produce en las células de la planta, llamada xilema. La acción capilar es la base de la cromatografía en capa fina, una técnica de laboratorio utilizada habitualmente para separar pequeñas cantidades de mezclas. Usted depende de un suministro constante de lágrimas para mantener sus ojos lubricados y de la acción capilar para bombear el líquido lagrimal.

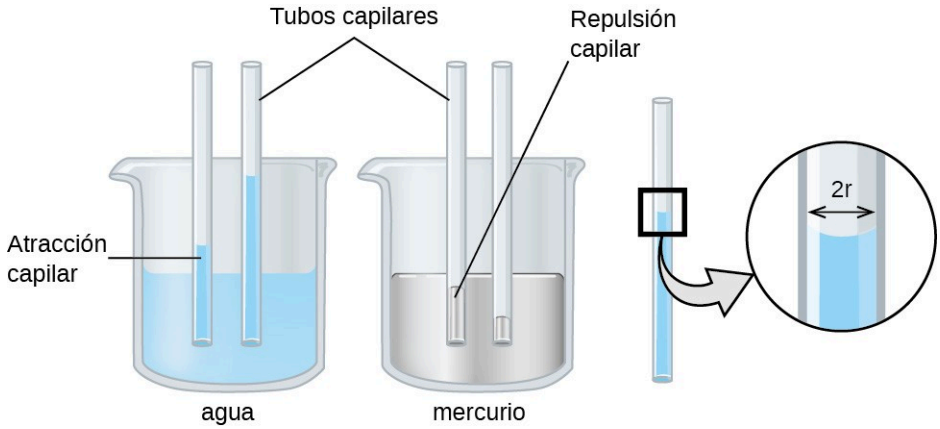


FIGURA 10.20 Dependiendo de las fuerzas relativas de adhesión y cohesión, un líquido puede subir (como el agua) o bajar (como el mercurio) en un tubo capilar de vidrio. La magnitud del ascenso (o descenso) es directamente proporcional a la tensión superficial del líquido e inversamente proporcional a la densidad del líquido y al radio del tubo.

La altura a la que ascenderá un líquido en un tubo capilar se determina por varios factores, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$h = \frac{2T\cos\theta}{r\rho g}$$

En esta ecuación, h es la altura del líquido dentro del tubo capilar con respecto a la superficie del líquido fuera del tubo, T es la tensión superficial del líquido, θ es el ángulo de contacto entre el líquido y el tubo, r es el radio del tubo, ρ es la densidad del líquido y g es la aceleración debida a la gravedad, 9,8 m/s^2. Cuando el tubo está hecho de un material al que las moléculas del líquido son fuertemente atraídas, se extenderán completamente por la superficie, lo que corresponde a un ángulo de contacto de 0°. Esta es la situación del agua que sube en un tubo de vidrio.

EJEMPLO 10.4

Subida capilar

A 25 °C, ¿a qué altura subirá el agua en un tubo capilar de vidrio con un diámetro interior de 0,25 mm?

Para el agua, T = 71,99 mN/m y ρ = 1,0 g/cm^3.

Solución

El líquido subirá hasta una altura h dada por $h = \frac{2T\cos\theta}{r\rho g}$

El Newton se define como un kg m/s^2, por lo que la tensión superficial proporcionada equivale a 0,07199 kg/s^2. La densidad proporcionada debe convertirse en unidades que se anulen adecuadamente: ρ = 1.000 kg/m^3 El diámetro del tubo en metros es de 0,00025 m, por lo que el radio es de 0,000125 m. En un tubo de vidrio sumergido en agua, el ángulo de contacto es θ = 0°, por lo que cos θ = *1*. Finalmente, la aceleración debida a la gravedad en la Tierra es g = 9,8 m/s^2. Sustituyendo estos valores en la ecuación, y cancelando las unidades, tenemos:

$$h = \frac{2\left(0{,}07199\ \text{kg/s}^2\right)}{(0{,}000125\ \text{m})\left(1.000\ \text{kg/m}^3\right)\left(9{,}8\ \text{m/s}^2\right)} = 0{,}12\ \text{m} = 12\ \text{cm}$$

Compruebe lo aprendido

El agua sube en un tubo capilar de vidrio hasta una altura de 8,4 cm. ¿Cuál es el diámetro del tubo capilar?

Respuesta:

diámetro = 0,36 mm

La química en la vida cotidiana

Aplicaciones biomédicas de la acción capilar

Muchas pruebas médicas requieren la extracción de una pequeña cantidad de sangre, por ejemplo para determinar la cantidad de glucosa en una persona con diabetes o el nivel de hematocrito en un deportista. Este procedimiento puede realizarse fácilmente gracias a la acción capilar, la capacidad de un líquido de subir por un tubo pequeño en contra de la gravedad, como se muestra en la Figura 10.21. Cuando se pincha el dedo, se forma una gota de sangre que se mantiene unida debido a la tensión superficial, es decir, a las atracciones intermoleculares desbalanceadas en la superficie de la gota. Entonces, cuando el extremo abierto de un tubo de vidrio de diámetro estrecho toca la gota de sangre, las fuerzas adhesivas entre las moléculas de la sangre y las de la superficie del vidrio hacen que la sangre suba por el tubo. La distancia que sube la sangre por el tubo depende del diámetro del tubo (y del tipo de líquido). Un tubo pequeño tiene una superficie relativamente grande para un determinado volumen de sangre, lo que se traduce en fuerzas de atracción mayores (relativas), que permiten que la sangre suba más por el tubo. El propio líquido se mantiene unido por sus propias fuerzas de cohesión. Cuando el peso del líquido en el tubo genera una fuerza descendente igual a la fuerza ascendente asociada a la acción capilar, el líquido deja de subir.



FIGURA 10.21 La sangre se recoge para el análisis médico por acción capilar, que extrae la sangre en un tubo de vidrio de pequeño diámetro (créditos: modificación del trabajo de los Centros para el Control y la Prevención de Enfermedades).

10.3 Transiciones de fase

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Definir las transiciones de fase y las temperaturas de transición de fase.
- Explicar la relación entre las temperaturas de transición de fase y las fuerzas de atracción intermoleculares.
- Describir los procesos representados por las curvas típicas de calentamiento y enfriamiento, y calcular los flujos de calor y los cambios de entalpía que acompañan a estos procesos.

Presenciamos y utilizamos los cambios de estado físico, o transiciones de fase, de muchas maneras. Como ejemplo de importancia global, consideremos la evaporación, condensación, congelación y fusión del agua. Estos cambios de estado son aspectos esenciales del ciclo del agua en la Tierra, así como de muchos otros fenómenos naturales y procesos tecnológicos de importancia fundamental para nuestras vidas. En este módulo se exploran los aspectos esenciales de las transiciones de fase.

Vaporización y condensación

Cuando un líquido se vaporiza en un recipiente cerrado, las moléculas de gas no pueden escapar. Como estas moléculas de la fase gaseosa se mueven al azar, ocasionalmente chocarán con la superficie de la fase condensada y, en algunos casos, estas colisiones harán que las moléculas vuelvan a entrar en la fase condensada. El cambio de la fase gaseosa a la líquida se llama **condensación**. Cuando la tasa de condensación se hace igual a la tasa de **vaporización**, no cambia ni la cantidad de líquido ni la cantidad de vapor en el recipiente. Se dice entonces que el vapor en el recipiente está *en equilibrio* con el líquido. Hay que tener en cuenta que no se trata de una situación estática, ya que las moléculas se intercambian continuamente entre las fases condensada y gaseosa. Se trata de un ejemplo de **equilibrio dinámico**, el estado de un sistema en el que los procesos recíprocos (por ejemplo, la vaporización y la condensación) se producen a igual velocidad. La presión ejercida por el vapor en equilibrio con un líquido en un recipiente cerrado a una temperatura determinada se denomina **presión de vapor** del líquido (o presión de vapor de equilibrio). El área de la superficie del líquido en contacto con el vapor y el tamaño del recipiente no afectan a la presión de vapor, aunque sí al tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Podemos medir la presión de vapor de un líquido colocando una muestra en un recipiente cerrado, como el que se ilustra en la Figura 10.22, y utilizando un manómetro para medir el aumento de presión que se debe al vapor en equilibrio con la fase condensada.

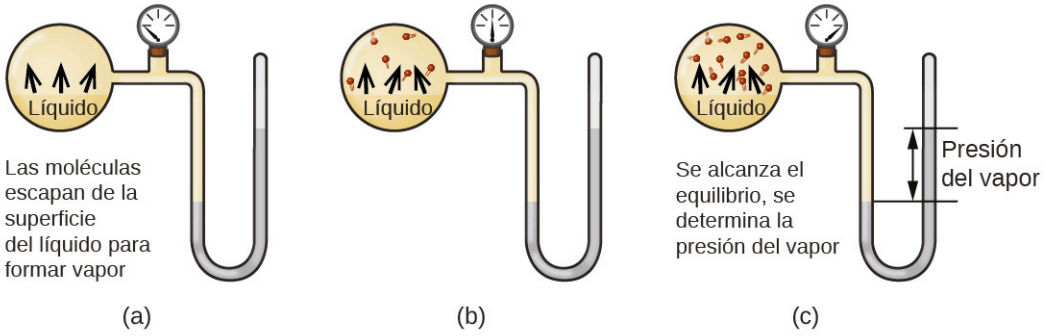


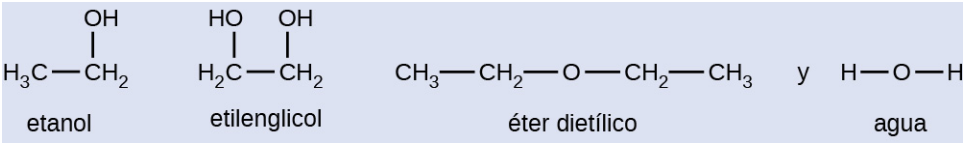
FIGURA 10.22 En un recipiente cerrado, el equilibrio dinámico se alcanza cuando (a) la tasa de moléculas que escapan del líquido para convertirse en gas (b) aumenta y finalmente (c) es igual a la tasa de moléculas de gas que entran en el líquido. Cuando se alcanza este equilibrio, la presión de vapor del gas es constante, aunque los procesos de vaporización y condensación continúan.

Las identidades químicas de las moléculas de un líquido determinan los tipos (y las fuerzas) de las atracciones intermoleculares posibles; en consecuencia, diferentes sustancias presentarán diferentes presiones de vapor de equilibrio. Las fuerzas de atracción intermoleculares relativamente fuertes servirán para impedir la vaporización, así como para favorecer la "recaptura" de las moléculas en fase gaseosa cuando chocan con la superficie del líquido, lo que da lugar a una presión de vapor relativamente baja. Las débiles atracciones intermoleculares suponen una menor barrera a la vaporización y una menor probabilidad de recaptura de gas, lo que produce presiones de vapor relativamente altas. El siguiente ejemplo ilustra esta dependencia de la presión de vapor de las fuerzas de atracción intermoleculares.

EJEMPLO 10.5

Explicación de la presión de vapor en términos de las fuerzas intermoleculares (IMF).

Dadas las fórmulas estructurales mostradas en estos cuatro compuestos, explique sus presiones de vapor relativas en términos de tipos y extensiones de IMF:



Solución

El éter dietílico tiene un dipolo muy pequeño y la mayoría de sus atracciones intermoleculares son fuerzas de London. Aunque esta molécula es la más grande de las cuatro consideradas, sus IMF son las más débiles y, en consecuencia, sus moléculas escapan más fácilmente del líquido. También tiene la mayor presión de vapor. Debido a su menor tamaño, el etanol presenta fuerzas de dispersión más débiles que el éter dietílico. Sin embargo, el etanol es capaz de crear enlaces de hidrógeno y, por lo tanto, presenta unas IMF globales más fuertes, lo que significa que se escapan menos moléculas del líquido a cualquier temperatura, y por ello el etanol tiene una presión de vapor más baja que el éter dietílico. El agua es mucho más pequeña que cualquiera de las sustancias anteriores y presenta fuerzas de dispersión más débiles, pero su extenso enlace de hidrógeno proporciona atracciones intermoleculares más fuertes, menos moléculas que escapan del líquido y una presión de vapor más baja que la del éter dietílico o el etanol. El etilenglicol tiene dos grupos –OH, por lo que, al igual que el agua, presenta un amplio enlace de hidrógeno. Es mucho más grande que el agua y, por tanto, experimenta mayores fuerzas de London. Su IMF global es la mayor de estas cuatro sustancias, lo que significa que su velocidad de vaporización será la más lenta y, en consecuencia, su presión de vapor la más baja.

Compruebe lo aprendido

A 20 °C, las presiones de vapor de varios alcoholes se indican en esta tabla. Explique estas presiones de vapor en términos de tipos y extensiones de IMF para estos alcoholes:

Compuesto	metanol CH_3OH	etanol C_2H_5OH	propanol C_3H_7OH	butanol C_4H_9OH
Presión de vapor a 20 °C	11,9 kPa	5,95 kPa	2,67 kPa	0,56 kPa

Respuesta:
Todos estos compuestos presentan enlaces de hidrógeno; estas fuertes IMF son difíciles de superar para las moléculas, por lo que las presiones de vapor son relativamente bajas. A medida que el tamaño de la molécula aumenta desde el metanol hasta el butanol, las fuerzas de dispersión aumentan, lo que significa que las presiones de vapor disminuyen como se ha observado:
$P_{metanol} > P_{etanol} > P_{propanol} > P_{butanol}$.

A medida que aumenta la temperatura, la presión de vapor de un líquido también aumenta debido al aumento de la energía cinética media (kinetic energy, KE) de sus moléculas. Recordemos que a una temperatura determinada, las moléculas de una sustancia experimentan un rango de energías cinéticas, con una cierta fracción de moléculas que tienen una energía suficiente para superar la IMF y escapar del líquido (vaporizarse). A mayor temperatura, una mayor fracción de moléculas tiene suficiente energía para escapar del líquido, como se muestra en la Figura 10.23. El escape de más moléculas por unidad de tiempo y la mayor velocidad media de las moléculas que escapan contribuyen a una mayor presión de vapor.

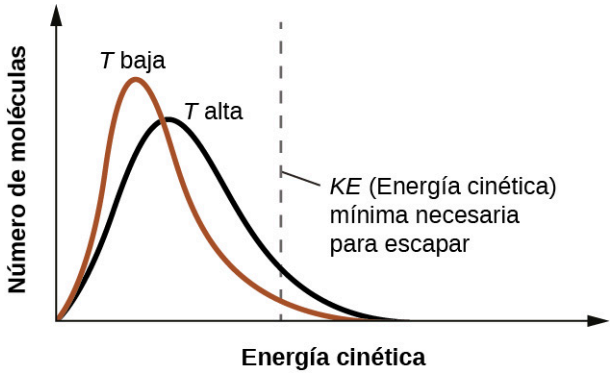


FIGURA 10.23 La temperatura afecta a la distribución de las energías cinéticas de las moléculas de un líquido. A mayor temperatura, más moléculas tienen la energía cinética necesaria, KE, para escapar del líquido a la fase gaseosa.

Puntos de ebullición

Cuando la presión de vapor aumenta lo suficiente como para igualar la presión atmosférica externa, el líquido alcanza su punto de ebullición. El **punto de ebullición** de un líquido es la temperatura a la que su presión de vapor de equilibrio es igual a la presión ejercida sobre el líquido por su entorno gaseoso. En los líquidos en recipientes abiertos, esta presión se debe a la atmósfera terrestre. El **punto de ebullición normal** de un líquido se define como su punto de ebullición cuando la presión circundante es igual a 1 atm (101,3 kPa). La Figura 10.24 muestra la variación de la presión de vapor con la temperatura en varias sustancias diferentes. Teniendo en cuenta la definición de punto de ebullición, estas curvas pueden considerarse como una representación de la dependencia del punto de ebullición de un líquido de la presión circundante.

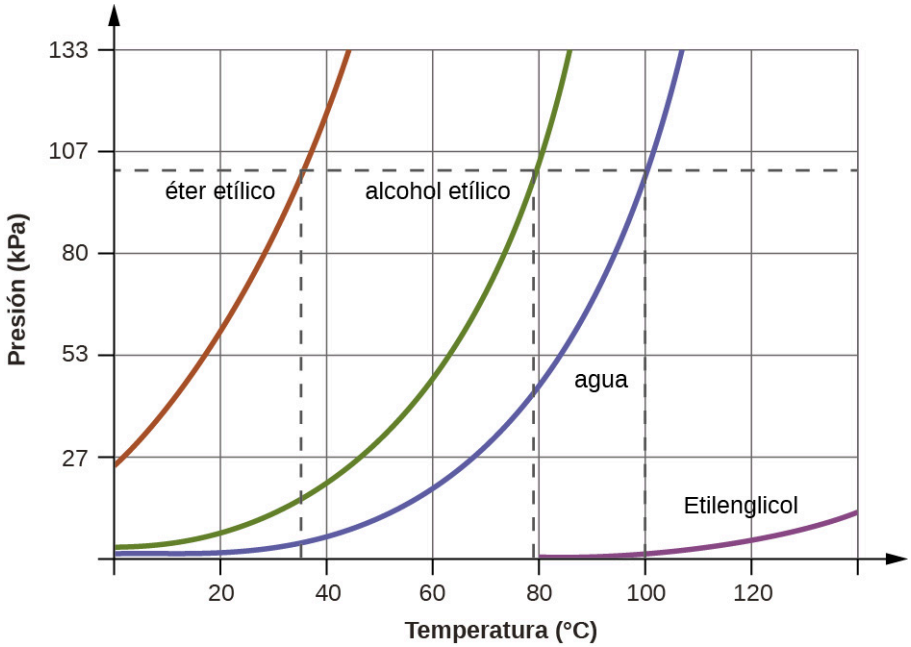


FIGURA 10.24 Los puntos de ebullición de los líquidos son las temperaturas a las que sus presiones de vapor de equilibrio son iguales a la presión de la atmósfera circundante. Los puntos de ebullición normales son los correspondientes a una presión de 1 atm (101,3 kPa.)

EJEMPLO 10.6

Un punto de ebullición a presión reducida

La presión atmosférica típica en Leadville, Colorado (a 10.200 pies de altura) es de 68 kPa. Utilice el gráfico de la Figura 10.24 para determinar el punto de ebullición del agua a esta altura.

Solución

El gráfico de la presión de vapor del agua frente a la temperatura en la Figura 10.24 indica que la presión de vapor del agua es de 68 kPa a unos 90 °C. Así, a unos 90 °C, la presión de vapor del agua será igual a la presión atmosférica en Leadville, y el agua hervirá.

Compruebe lo aprendido

El punto de ebullición del éter etílico se midió en 10 °C en un campamento base en las laderas del Monte Everest. Utilice la Figura 10.24 para determinar la presión atmosférica aproximada en el campamento.

Respuesta:

Aproximadamente 40 kPa (0,4 atm)

La relación cuantitativa entre la presión de vapor de una sustancia y su temperatura se describe mediante la **ecuación de Clausius-Clapeyron**:

$$P = Ae^{-\Delta H_{\text{vap}}/RT}$$

donde ΔH_{vap} es la entalpía de vaporización del líquido, R es la constante de los gases y A es una constante cuyo valor depende de la identidad química de la sustancia. En esta ecuación la temperatura T debe estar en Kelvin. Esta ecuación se suele reordenar en forma logarítmica para obtener la ecuación lineal:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + \ln A$$

Esta ecuación lineal puede expresarse en un formato de dos puntos que es conveniente para su uso en varios cálculos, como se demuestra en los ejercicios de ejemplo que siguen. Si a la temperatura T_1, la presión de vapor es P_1, y a la temperatura T_2, la presión de vapor es P_2, las ecuaciones lineales correspondientes son:

$$\ln P_1 = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT_1} + \ln A \qquad \text{y} \qquad \ln P_2 = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT_2} + \ln A$$

Dado que la constante, *A*, es la misma, estas dos ecuaciones pueden reordenarse para aislar ln *A* y luego hacerlas iguales entre sí:

$$\ln P_1 + \frac{\Delta H_{vap}}{RT_1} = \ln P_2 + \frac{\Delta H_{vap}}{RT_2}$$

que se pueden combinar en:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

EJEMPLO 10.7

Estimación de la entalpía de vaporización

El isooctano (2,2,4-trimetilpentano) tiene un octanaje de 100. Se utiliza como una de las normas para el sistema de octanaje de la gasolina. A 34,0 °C, la presión de vapor del isooctano es de 10,0 kPa, y a 98,8 °C, su presión de vapor es de 100,0 kPa. Utilice esta información para estimar la entalpía de vaporización del isooctano.

Solución

La entalpía de vaporización, ΔH_{vap}, puede determinarse mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Como tenemos dos valores de presión-temperatura de vapor T_1 = 34,0 °C = 307,2 K, P_1 = 10,0 kPa y T_2 = 98,8 °C = 372,0 K, P_2 = 100 kPa), podemos sustituirlos en esta ecuación y resolver para ΔH_{vap}. Al reordenar la ecuación de Clausius-Clapeyron y resolviendo para ΔH_{vap} se obtiene:

$$\Delta H_{vap} = \frac{R\cdot\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = \frac{(8{,}3145\ \text{J/mol·K})\cdot\ln\left(\frac{100\ \text{kPa}}{10{,}0\ \text{kPa}}\right)}{\left(\frac{1}{307{,}2\ \text{K}} - \frac{1}{372{,}0\ \text{K}}\right)} = 33.800\ \text{J/mol} = 33{,}8\ \text{kJ/mol}$$

Note que la presión puede estar en cualquier unidad, siempre que coincidan ambos valores de *P*, pero la temperatura debe estar en kelvin para que la ecuación de Clausius-Clapeyron sea válida.

Compruebe lo aprendido

A 20,0 °C, la presión de vapor del etanol es de 5,95 kPa, y a 63,5 °C, su presión de vapor es de 53,3 kPa. Utilice esta información para estimar la entalpía de vaporización del etanol.

Respuesta:

41.360 J/mol o 41,4 kJ/mol

EJEMPLO 10.8

Estimación de la temperatura (o de la presión de vapor)

En el benceno (C_6H_6), el punto de ebullición normal es de 80,1 °C y la entalpía de vaporización es de 30,8 kJ/mol. ¿Cuál es el punto de ebullición del benceno en Denver, donde la presión atmosférica = 83,4 kPa?

Solución

Si se conocen la temperatura y la presión de vapor en un punto, junto con la entalpía de vaporización, $\Delta H_{vap,}$ se puede determinar la temperatura que corresponde a una presión de vapor diferente (o la presión de vapor que corresponde a una temperatura diferente) utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Como el punto de ebullición normal es la temperatura a la que la presión de vapor es igual a la presión atmosférica a nivel del mar, conocemos un valor de presión de vapor-temperatura(T_1 = 80,1 °C = 353,3 K, P_1 = 101,3 kPa, ΔH_{vap} = 30,8 kJ/mol) y queremos encontrar la temperatura (T_2) que corresponde a la presión de vapor P_2 = 83,4 kPa. Podemos sustituir estos valores en la ecuación de Clausius-Clapeyron y luego resolver para T_2. Reordenando la ecuación de Clausius-Clapeyron y resolviendo para T_2 se obtiene:

$$T_2 = \left(\frac{-R\cdot\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}{\Delta H_{\text{vap}}} + \frac{1}{T_1}\right)^{-1} = \left(\frac{-(8{,}3145\ \text{J/mol·K})\cdot\ln\left(\frac{83{,}4\ \text{kPa}}{101{,}3\ \text{kPa}}\right)}{30.800\ \text{J/mol}} + \frac{1}{353{,}3\ \text{K}}\right)^{-1} = 346{,}9\ \text{K o } 73{,}8^{\circ}\text{C}$$

Compruebe lo aprendido

Para la acetona $(CH_3)_2CO$, el punto de ebullición normal es de 56,5 °C y la entalpía de vaporización es de 31,3 kJ/mol. ¿Cuál es la presión de vapor de la acetona a 25,0 °C?

Respuesta:

30,1 kPa

Entalpía de vaporización

La vaporización es un proceso endotérmico. El efecto refrescante se evidencia al salir de la piscina o de la ducha. Cuando el agua de la piel se evapora, elimina el calor de la piel y provoca una sensación de frío. El cambio de energía asociado al proceso de vaporización es la entalpía de vaporización, ΔH_{vap}. Por ejemplo, la vaporización del agua a temperatura estándar está representada por:

$$\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(g) \qquad \Delta H_{\text{vap}} = 44{,}01\ \text{kJ/mol}$$

Como se describió en el capítulo de termoquímica, el reverso de un proceso endotérmico es exotérmico. Así, la condensación de un gas libera calor:

$$\text{H}_2\text{O}(g) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l) \qquad \Delta H_{\text{con}} = -\Delta H_{\text{vap}} = -44{,}01\ \text{kJ/mol}$$

EJEMPLO 10.9

Uso de la entalpía de vaporización

Una de las formas de enfriar nuestro cuerpo es la evaporación del agua en el sudor (Figura 10.25). En climas muy cálidos, podemos perder hasta 1,5 L de sudor al día. Aunque el sudor no es agua pura, podemos obtener un valor aproximado de la cantidad de calor eliminado por evaporación suponiendo que lo es. Cuánto calor se necesita para evaporar 1,5 L de agua (1,5 kg) a T = 37 °C (temperatura corporal normal); ΔH_{vap} = 43,46 kJ/mol a 37 °C.



FIGURA 10.25 La evaporación del sudor ayuda a enfriar el cuerpo (créditos: "Kullez"/Flickr).

Solución

Empezamos con el volumen conocido de sudor (aproximado como solo agua) y utilizamos la información dada para convertirlo en la cantidad de calor necesaria:

$$1{,}5\ \cancel{\text{L}} \times \frac{1.000\ \cancel{\text{g}}}{1\ \cancel{\text{L}}} \times \frac{1\ \cancel{\text{mol}}}{18\ \cancel{\text{g}}} \times \frac{43{,}46\ \text{kJ}}{1\ \cancel{\text{mol}}} = 3{,}6 \times 10^3\ \text{kJ}$$

Así, se eliminan 3.600 kJ de calor por la evaporación de 1,5 L de agua.

Compruebe lo aprendido

¿Cuánto calor se necesita para evaporar 100,0 g de amoníaco líquido, NH_3, en su punto de ebullición si su entalpía de vaporización es de 4,8 kJ/mol?

Respuesta:

28 kJ

Fusión y congelación

Cuando calentamos un sólido cristalino, aumentamos la energía media de sus átomos, moléculas o iones y el sólido se calienta. En algún momento, la energía añadida es lo suficientemente grande como para superar parcialmente las fuerzas que mantienen a las moléculas o iones del sólido en sus posiciones fijas, y el sólido comienza el proceso de transición al estado líquido, o de **fusión**. En este punto, la temperatura del sólido deja de aumentar, a pesar de la entrada continua de calor, y se mantiene constante hasta que todo el sólido se funde. Solo después de que todo el sólido se haya fundido, el calentamiento continuado aumentará la temperatura del líquido (Figura 10.26).



FIGURA 10.26 (a) Este vaso de hielo tiene una temperatura de −12.0 °C. (b) Después de 10 minutos, el hielo ha absorbido suficiente calor del aire para calentarse hasta los 0 °C. Una pequeña cantidad se ha derretido. (c) Treinta minutos más tarde, el hielo ha absorbido más calor, pero su temperatura sigue siendo de 0 °C. El hielo se derrite sin cambiar su temperatura. (d) Solo después de que todo el hielo se haya derretido, el calor absorbido hace que la temperatura aumente hasta los 22,2 °C (créditos: modificación del trabajo de Mark Ott).

Si dejamos de transmitir calor durante la fusión y colocamos la mezcla de sólido y líquido en un recipiente perfectamente aislado para que no entre ni salga el calor, las fases sólida y líquida permanecen en equilibrio. Esto es casi lo mismo que ocurre con una mezcla de hielo y agua en un buen termo; casi no entra ni sale calor, y la mezcla de hielo sólido y agua líquida permanece durante horas. En una mezcla de sólido y líquido en equilibrio, los procesos recíprocos de fusión y **congelación** se producen a igual velocidad, por lo que las cantidades de sólido y líquido permanecen constantes. La temperatura a la que las fases sólida y líquida de una determinada sustancia están en equilibrio se denomina **punto de fusión** del sólido o **punto de congelación** del líquido. El uso de uno u otro término viene dictado normalmente por la dirección de la transición de fase que se considere, por ejemplo, de sólido a líquido (fusión) o de líquido a sólido (congelación).

La entalpía de fusión y el punto de fusión de un sólido cristalino dependen de la fuerza de atracción entre las unidades presentes en el cristal. Las moléculas con fuerzas de atracción débiles forman cristales con puntos de fusión bajos. Los cristales formados por partículas con fuerzas de atracción más fuertes se funden a temperaturas más altas.

La cantidad de calor necesaria para cambiar un mol de una sustancia del estado sólido al estado líquido es la entalpía de fusión, ΔH_{fus} de la sustancia. La entalpía de fusión del hielo es de 6,0 kJ/mol a 0 °C. La fusión es un proceso endotérmico:

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H_{\text{fus}} = 6{,}01\ \text{kJ/mol}$$

El proceso recíproco, la congelación, es un proceso exotérmico cuyo cambio de entalpía es de −6.0 kJ/mol a 0 °C:

$$\mathrm{H_2O}(l) \longrightarrow \mathrm{H_2O}(s) \qquad \Delta H_{\mathrm{frz}} = -\Delta H_{\mathrm{fus}} = -6{,}01\ \mathrm{kJ/mol}$$

Sublimación y deposición

Algunos sólidos pueden pasar directamente al estado gaseoso, evitando el estado líquido, mediante un proceso conocido como **sublimación**. A temperatura ambiente y presión estándar, un trozo de hielo seco (CO_2 sólido) se sublima, pareciendo desaparecer gradualmente sin llegar a formar ningún líquido. La nieve y el hielo se subliman a temperaturas inferiores al punto de fusión del agua, un proceso lento que puede ser acelerado por los vientos y las reducidas presiones atmosféricas a gran altitud. Cuando el yodo sólido se calienta, el sólido se sublima y se forma un vapor de color púrpura intenso (Figura 10.27). El reverso de la sublimación se llama **deposición**, un proceso en el que las sustancias gaseosas se condensan directamente en el estado sólido, evitando el estado líquido. La formación de escarcha es un ejemplo de deposición.



FIGURA 10.27 La sublimación del yodo sólido en el fondo del tubo produce un gas púrpura que posteriormente se deposita como yodo sólido en la parte más fría del tubo superior (créditos: modificación del trabajo de Mark Ott).

Al igual que la vaporización, el proceso de sublimación requiere una entrada de energía para superar las atracciones intermoleculares. La entalpía de sublimación, ΔH_{sub}, es la energía necesaria para convertir un mol de una sustancia del estado sólido al gaseoso. Por ejemplo, la sublimación del dióxido de carbono está representada por:

$$\mathrm{CO_2}(s) \longrightarrow \mathrm{CO_2}(g) \qquad \Delta H_{\mathrm{sub}} = 26{,}1\ \mathrm{kJ/mol}$$

Asimismo, el cambio de entalpía para el proceso inverso de deposición es de igual magnitud pero de signo contrario al de la sublimación:

$$CO_2(g) \longrightarrow CO_2(s) \qquad \Delta H_{dep} = -\Delta H_{sub} = -26{,}1\ \text{kJ/mol}$$

Considere hasta qué punto deben superarse las atracciones intermoleculares para lograr una determinada transición de fase. La conversión de un sólido en un líquido requiere que estas atracciones se superen solo parcialmente; la transición al estado gaseoso requiere que se superen completamente. En consecuencia, la entalpía de fusión de una sustancia es menor que su entalpía de vaporización. Esta misma lógica puede utilizarse para derivar una relación aproximada entre las entalpías de todos los cambios de fase para una sustancia determinada. Aunque no es una descripción totalmente exacta, la sublimación puede modelarse convenientemente como un proceso secuencial de dos pasos de fusión seguido de vaporización para aplicar la ley de Hess. Visto así, la entalpía de sublimación de una sustancia puede estimarse como la suma de sus entalpías de fusión y vaporización, como se ilustra en la Figura 10.28. Por ejemplo:

$$\begin{array}{ll} \text{sólido} \longrightarrow \text{líquido} & \Delta H_{fus} \\ \text{líquido} \longrightarrow \text{gas} & \Delta H_{vap} \\ \hline \text{sólido} \longrightarrow \text{gas} & \Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap} \end{array}$$

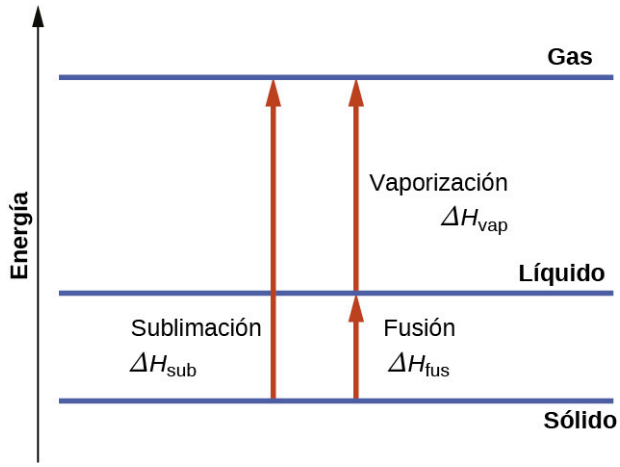


FIGURA 10.28 En una sustancia determinada, la suma de su entalpía de fusión y su entalpía de vaporización es aproximadamente igual a su entalpía de sublimación.

Curvas de calentamiento y enfriamiento

En el capítulo sobre termoquímica, se introdujo la relación entre la cantidad de calor absorbida o liberada por una sustancia, *q*, y el cambio de temperatura que la acompaña, ΔT:

$$q = mc\Delta T$$

donde *m* es la masa de la sustancia y *c* es su calor específico. La relación se aplica a la materia que se calienta o se enfría, pero que no sufre un cambio de estado. Cuando una sustancia que se calienta o se enfría alcanza una temperatura correspondiente a una de sus transiciones de fase, la ganancia o pérdida adicional de calor es el resultado de la disminución o el aumento de las atracciones intermoleculares, en lugar del aumento o la disminución de las energías cinéticas moleculares. Mientras una sustancia experimenta un cambio de estado, su temperatura permanece constante. La Figura 10.29 muestra una curva de calentamiento típica.

Consideremos el ejemplo de calentar una olla de agua hasta que hierva. Un quemador de estufa suministrará calor a un ritmo más o menos constante; inicialmente, este calor sirve para aumentar la temperatura del agua. Cuando el agua alcanza su punto de ebullición, la temperatura se mantiene constante a pesar de la entrada continua de calor del quemador de la estufa. El agua mantiene esta misma temperatura mientras hierve. Si se aumenta el ajuste del quemador para proporcionar calor a mayor velocidad, la temperatura del agua no aumenta, sino que la ebullición se hace más vigorosa (rápida). Este comportamiento se observa también en otras transiciones de fase: Por ejemplo, la temperatura permanece constante mientras se produce el cambio de estado.

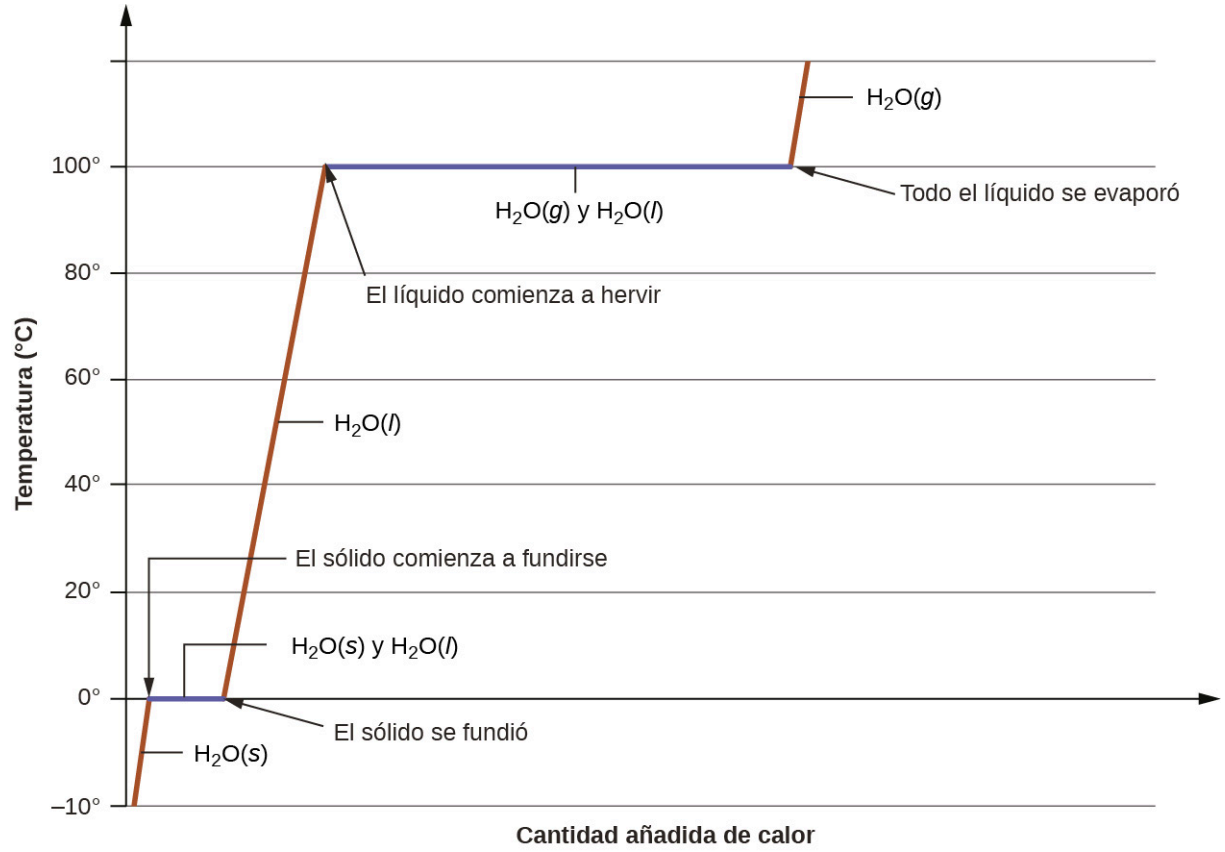


FIGURA 10.29 Una curva de calentamiento típica de una sustancia representa los cambios de temperatura que se producen a medida que la sustancia absorbe cantidades crecientes de calor. Las mesetas en la curva (regiones de temperatura constante) se muestran cuando la sustancia experimenta transiciones de fase.

EJEMPLO 10.10

Calor total necesario para cambiar la temperatura y la fase de una sustancia

¿Cuánto calor se necesita para convertir 135 g de hielo a -15 °C en vapor de agua a 120 °C?

Solución

La transición descrita implica los siguientes pasos:

1. Calentar el hielo de –15 °C a 0 °C
2. Derretir el hielo
3. Calentar el agua de 0 °C a 100 °C
4. Hervir el agua
5. Calentar el vapor de 100 °C a 120 °C

El calor necesario para cambiar la temperatura de una sustancia dada (sin cambio de fase) es: $q = m \times c \times \Delta T$ (consulte el capítulo anterior sobre termoquímica). El calor necesario para inducir un determinado cambio de fase viene dado por $q = n \times \Delta H$.

Utilizando estas ecuaciones con los valores apropiados para el calor específico del hielo, el agua y el vapor, y las entalpías de fusión y vaporización, tenemos:

$$q_{\text{total}} = (m \cdot c \cdot \Delta T)_{\text{hielo}} + n \cdot \Delta H_{\text{fus}} + (m \cdot c \cdot \Delta T)_{\text{agua}} + n \cdot \Delta H_{\text{vap}} + (m \cdot c \cdot \Delta T)_{\text{vapor}}$$

$$= (135\ \text{g}\cdot 2{,}09\ \text{J/g}\cdot{}^\circ\text{C}\cdot 15{}^\circ\text{C}) + \left(135\cdot\frac{1\ \text{mol}}{18{,}02\ \text{g}}\cdot 6{,}01\ \text{kJ/mol}\right)$$
$$+ (135\ \text{g}\cdot 4{,}18\ \text{J/g}\cdot{}^\circ\text{C}\cdot 100{}^\circ\text{C}) + \left(135\ \text{g}\cdot\frac{1\ \text{mol}}{18{,}02\ \text{g}}\cdot 40{,}67\ \text{kJ/mol}\right)$$
$$+ (135\ \text{g}\cdot 1{,}84\ \text{J/g}\cdot{}^\circ\text{C}\cdot 20{}^\circ\text{C})$$
$$= 4230\ \text{J} + 45{,}0\ \text{kJ} + 56.500\ \text{J} + 305\ \text{kJ} + 4970\ \text{J}$$

La conversión de las cantidades en J a kJ permite sumarlas y obtener el calor total necesario:

$$= 4{,}23\ \text{kJ} + 45{,}0\ \text{kJ} + 56{,}5\ \text{kJ} + 305\ \text{kJ} + 4{,}97\ \text{kJ} = 416\ \text{kJ}$$

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es la cantidad total de calor liberado cuando 94,0 g de agua a 80,0 °C se enfrían para formar hielo a −30.0 °C?

Respuesta:

68,7 kJ

10.4 Diagramas de fase

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Explicar la construcción y el uso de un diagrama de fases típico.
- Utilizar los diagramas de fase para identificar las fases estables a determinadas temperaturas y presiones, y describir las transiciones de fase resultantes de los cambios en estas propiedades.
- Describir la fase de fluido supercrítico de la materia.

En el módulo anterior se describió la variación de la presión de vapor de equilibrio de un líquido con la temperatura. Teniendo en cuenta la definición de punto de ebullición, los gráficos de presión de vapor frente a la temperatura representan cómo varía el punto de ebullición del líquido con la presión. También se describe el uso de las curvas de calentamiento y enfriamiento para determinar el punto de fusión (o de congelación) de una sustancia. La realización de este tipo de mediciones en un amplio rango de presiones arroja datos que pueden presentarse gráficamente como un diagrama de fases. Un **diagrama de fase** combina gráficos de presión frente a la temperatura para los equilibrios de transición de fase líquido-gas, sólido-líquido y sólido-gas de una sustancia. Estos diagramas indican los estados físicos que existen bajo condiciones específicas de presión y temperatura, y también proporcionan la dependencia de la presión de las temperaturas de transición de fase (puntos de fusión, puntos de sublimación, puntos de ebullición). Un diagrama de fases típico para una sustancia pura se muestra en la Figura 10.30.

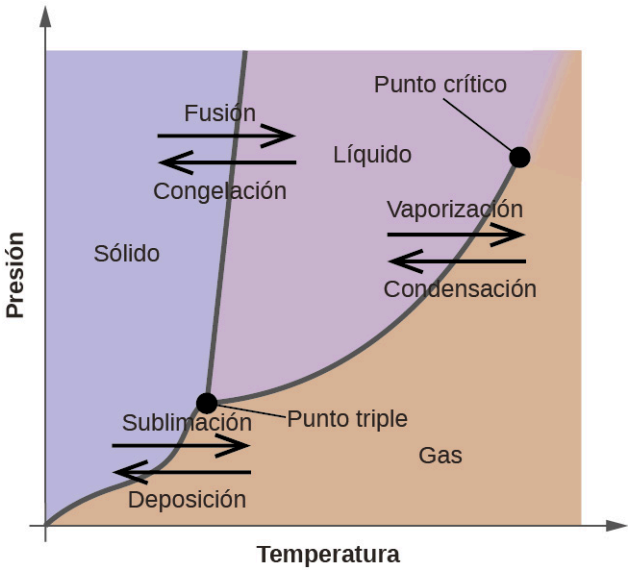


FIGURA 10.30 El estado físico de una sustancia y sus temperaturas de transición de fase se representan gráficamente en un diagrama de fases.

Para ilustrar la utilidad de estos gráficos, consideremos el diagrama de fases del agua que se muestra en la Figura 10.31.

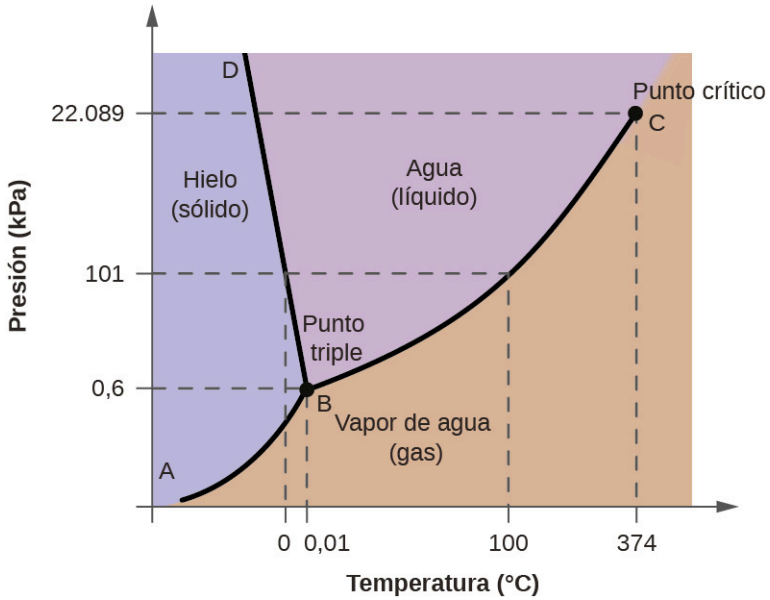


FIGURA 10.31 Los ejes de presión y temperatura de este diagrama de fases del agua no están dibujados a escala constante para ilustrar varias propiedades importantes.

Podemos utilizar el diagrama de fases para identificar el estado físico de una muestra de agua en condiciones específicas de presión y temperatura. Por ejemplo, una presión de 50 kPa y una temperatura de −10 °C corresponden a la región del diagrama denominada "hielo". En estas condiciones, el agua solo existe como sólido (hielo). Una presión de 50 kPa y una temperatura de 50 °C corresponden a la región del "agua", donde esta solo existe como líquido. A 25 kPa y 200 °C, el agua solo existe en estado gaseoso. Observe que en el diagrama de fases del H_2O, los ejes de presión y temperatura no están dibujados a una escala constante para permitir la ilustración de varias características importantes, como se describe aquí.

La curva BC en la Figura 10.31 es el gráfico de la presión de vapor frente a la temperatura, tal y como se describe en el módulo anterior de este capítulo. Esta curva "líquido-vapor" separa las regiones líquida y gaseosa del diagrama de fases y proporciona el punto de ebullición del agua a cualquier presión. Por ejemplo, a 1 atm, el punto de ebullición es de 100 °C. Observe que la curva líquido-vapor termina a una temperatura de 374 °C y una presión de

218 atm, lo que indica que el agua no puede existir como líquido por encima de esta temperatura, independientemente de la presión. Las propiedades físicas del agua en estas condiciones son intermedias entre las de sus fases líquida y gaseosa. Este estado único de la materia se denomina fluido supercrítico, un tema que se describirá en la siguiente sección de este módulo.

La curva de vapor sólido, marcada AB en la Figura 10.31, indica las temperaturas y presiones a las que el hielo y el vapor de agua están en equilibrio. Estos pares de datos de temperatura y presión corresponden a los puntos de sublimación, o deposición, del agua. Si pudiéramos ampliar la línea sólido-gas en la Figura 10.31, veríamos que el hielo tiene una presión de vapor de aproximadamente 0,20 kPa a -10 °C. Por tanto, si colocamos una muestra congelada en un vacío con una presión inferior a 0,20 kPa, el hielo se sublimará. Esta es la base del proceso de "liofilización" que se utiliza a menudo para conservar alimentos, como el helado que se muestra en la Figura 10.32.



FIGURA 10.32 Los alimentos liofilizados, como este helado, se deshidratan por sublimación a presiones inferiores al punto triple del agua (créditos: "lwao"/Flickr).

La curva sólido-líquido marcada como BD muestra las temperaturas y presiones a las que el hielo y el agua líquida están en equilibrio, representando los puntos de fusión/congelación del agua. Observe que esta curva presenta una ligera pendiente negativa (muy exagerada para mayor claridad), lo que indica que el punto de fusión del agua disminuye ligeramente al aumentar la presión. El agua es una sustancia inusual en este sentido, ya que la mayoría de las sustancias presentan un aumento del punto de fusión al aumentar la presión. Este comportamiento es en parte responsable del movimiento de los glaciares, como el que se muestra en la Figura 10.33. El fondo de un glaciar experimenta una inmensa presión debido a su peso que puede fundir parte del hielo, formando una capa de agua líquida sobre la que el glaciar puede deslizarse más fácilmente.

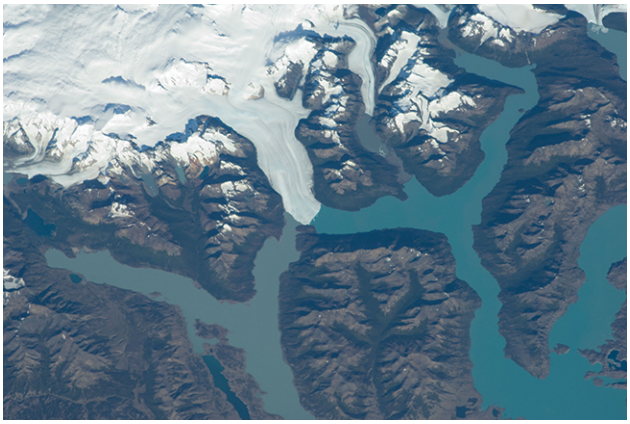


FIGURA 10.33 Las inmensas presiones existentes bajo los glaciares dan lugar a una fusión parcial que produce una capa de agua que proporciona lubricación para ayudar al movimiento de los glaciares. Fotografía de satélite que muestra el avance del glaciar Perito Moreno en Argentina (créditos: NASA).

El punto de intersección de las tres curvas está marcado como B en la Figura 10.31. A la presión y temperatura representadas por este punto, las tres fases del agua coexisten en equilibrio. Este par de datos temperatura-presión

se denomina **punto triple**. A presiones inferiores al punto triple, el agua no puede existir como líquido, independientemente de la temperatura.

EJEMPLO 10.11

Determinación del estado del agua

Utilizando el diagrama de fases del agua dado en la Figura 10.31, determine el estado del agua a las siguientes temperaturas y presiones:

(a) –10 °C y 50 kPa

(b) 25 °C y 90 kPa

(c) 50 °C y 40 kPa

(d) 80 °C y 5 kPa

(e) –10 °C y 0,3 kPa

(f) 50 °C y 0,3 kPa

Solución

Utilizando el diagrama de fases del agua, podemos determinar que el estado del agua a cada temperatura y presión dadas son las siguientes: (a) sólido; (b) líquido; (c) líquido; (d) gas; (e) sólido; (f) gas.

Compruebe lo aprendido

¿Qué cambios de fase puede sufrir el agua al variar la temperatura si la presión se mantiene en 0,3 kPa? ¿Si la presión se mantiene a 50 kPa?

Respuesta:

A 0,3 kPa: $\mathrm{s} \longrightarrow \mathrm{g}$ a –58 °C. A 50 kPa: $\mathrm{s} \longrightarrow \mathrm{l}$ a 0 °C, $\mathrm{l} \longrightarrow \mathrm{g}$ a 78 °C.

Consideremos el diagrama de fases del dióxido de carbono que se muestra en la Figura 10.34 como otro ejemplo. La curva sólido-líquido presenta una pendiente positiva, lo que indica que el punto de fusión del CO_2 aumenta con la presión, al igual que ocurre con la mayoría de las sustancias (el agua es una notable excepción, como se ha descrito anteriormente). Observe que el punto triple está muy por encima de 1 atm, lo que indica que el dióxido de carbono no puede existir como líquido en condiciones de presión ambiente. En cambio, el enfriamiento del dióxido de carbono gaseoso a 1 atm provoca su deposición en estado sólido. Asimismo, el dióxido de carbono sólido no se funde a 1 atm de presión, sino que se sublima para dar lugar a CO_2 gaseoso. Por último, observe que el punto crítico del dióxido de carbono se observa a una temperatura y presión relativamente modestas en comparación con el agua.

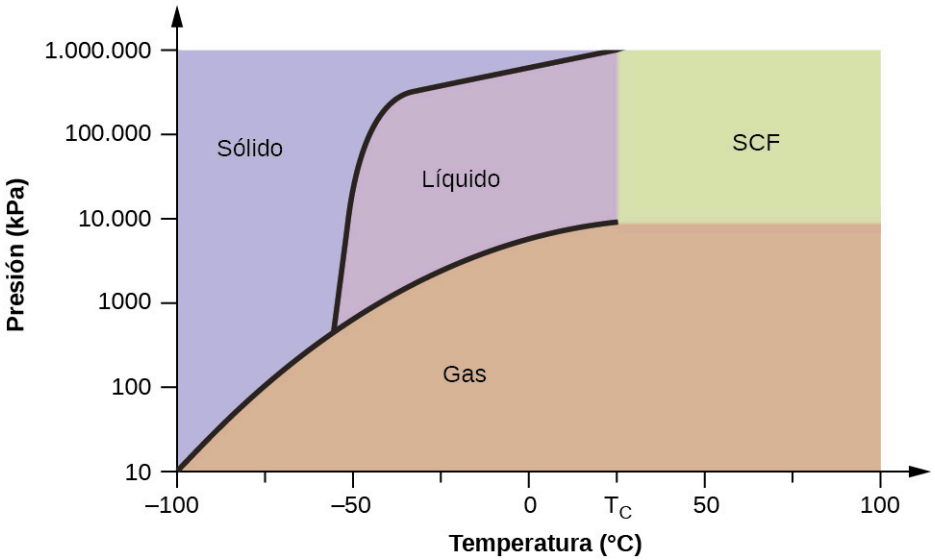


FIGURA 10.34 Se muestra un diagrama de fases para el dióxido de carbono. El eje de la presión se traza en una escala logarítmica para adaptarse al amplio rango de valores.

EJEMPLO 10.12

Determinación del estado del dióxido de carbono

Utilizando el diagrama de fases del dióxido de carbono que se muestra en la Figura 10.34, determine el estado del CO_2 a las siguientes temperaturas y presiones:

(a) –30 °C y 2.000 kPa

(b) –90 °C y 1.000 kPa

(c) –60 °C y 100 kPa

(d) –40 °C y 1500 kPa

(e) 0 °C y 100 kPa

(f) 20 °C y 100 kPa

Solución

Utilizando el diagrama de fases para el dióxido de carbono proporcionado, podemos determinar que el estado del CO_2 a cada temperatura y presión dadas son las siguientes: (a) líquido; (b) sólido; (c) gas; (d) líquido; (e) gas; (f) gas.

Compruebe lo aprendido

Identifique los cambios de fase que sufrirá el dióxido de carbono al aumentar su temperatura a partir de –100 °C mientras se mantiene su presión constante a 1500 kPa. A 50 kPa. ¿A qué temperaturas aproximadas se producen estos cambios de fase?

Respuesta:

a 1500 kPa: $s \longrightarrow l$ a –55 °C, $l \longrightarrow g$ a –10 °C;

a 50 kPa $s \longrightarrow g$ a –60 °C

Fluido supercrítico

Si colocamos una muestra de agua en un recipiente cerrado a 25 °C, retiramos el aire y dejamos que se establezca el equilibrio de vaporización-condensación, nos queda una mezcla de agua líquida y vapor de agua a una presión de 0,03 atm. Se observa claramente un límite claro entre el líquido más denso y el gas menos denso. A medida que aumentamos la temperatura, la presión del vapor de agua aumenta, tal y como describe la curva líquido-gas en el

diagrama de fases del agua (Figura 10.31), y se mantiene un equilibrio bifásico de las fases líquida y gaseosa. A una temperatura de 374 °C, la presión de vapor se ha elevado a 218 atm, y cualquier aumento adicional de la temperatura provoca la desaparición del límite entre las fases líquida y de vapor. Toda el agua del recipiente está ahora presente en una única fase cuyas propiedades físicas son intermedias entre las del estado gaseoso y las del estado líquido. Esta fase de la materia se denomina **fluido supercrítico**, y la temperatura y la presión por encima de las cuales existe esta fase es el **punto crítico** (Figura 10.35). Por encima de su temperatura crítica, un gas no puede licuarse por mucha presión que se aplique. La presión necesaria para licuar un gas a su temperatura crítica se denomina presión crítica. Las temperaturas críticas y las presiones críticas de algunas sustancias comunes se indican en la siguiente tabla.

Sustancia	Temperatura crítica (°C)	Presión crítica (kPa)
hidrógeno	-240,0	1.300
nitrógeno	-147,2	3.400
oxígeno	-118,9	5.000
dióxido de carbono	31,1	7.400
amoníaco	132,4	11.300
dióxido de azufre	157,2	7.800
agua	374,0	22.000

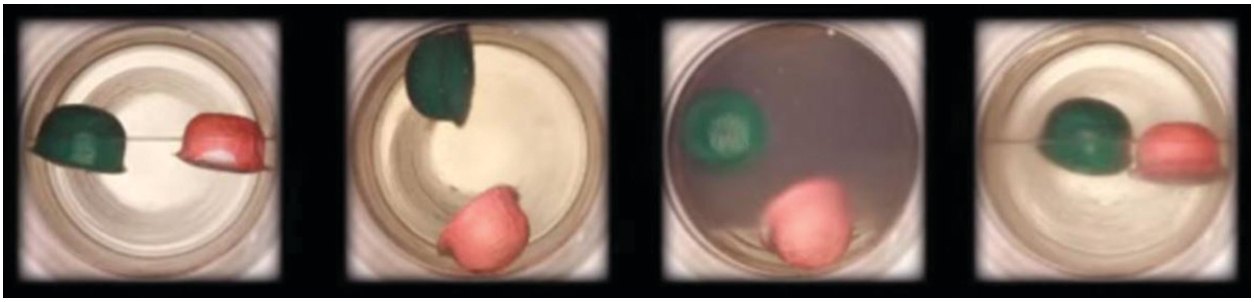


FIGURA 10.35 (a) Se calienta un recipiente sellado de dióxido de carbono líquido ligeramente por debajo de su punto crítico, lo que da lugar a (b) la formación de la fase fluida supercrítica. El enfriamiento del fluido supercrítico reduce su temperatura y presión por debajo del punto crítico, lo que da lugar al restablecimiento de las fases líquida y gaseosa separadas (c y d). Los flotadores de colores ilustran las diferencias de densidad entre los estados líquido, gaseoso y supercrítico de los fluidos (créditos: modificación del trabajo de "mrmrobin"/YouTube).

ENLACE AL APRENDIZAJE

Observe la transición de líquido a fluido supercrítico (http://openstax.org/l/16supercrit) en el dióxido de carbono.

Al igual que un gas, un fluido supercrítico se expandirá y llenará un recipiente, pero su densidad es mucho mayor que las densidades típicas de los gases, acercándose normalmente a las de los líquidos. Al igual que los líquidos, estos fluidos son capaces de disolver solutos no volátiles. Sin embargo, no presentan ninguna tensión superficial y tienen una viscosidad muy baja, por lo que pueden penetrar más eficazmente en aberturas muy pequeñas de una mezcla sólida y eliminar los componentes solubles. Estas propiedades hacen que los fluidos supercríticos sean solventes extremadamente útiles para una amplia gama de aplicaciones. Por ejemplo, el dióxido de carbono supercrítico se ha convertido en un solvente muy popular en la industria alimentaria, ya que se utiliza para descafeinar el café, eliminar las grasas de las patatas fritas y extraer compuestos de sabor y fragancia de los aceites de los cítricos. No es tóxico, es relativamente barato y no se considera contaminante. Tras su uso, el CO_2 puede recuperarse fácilmente reduciendo la presión y recogiendo el gas resultante.

EJEMPLO 10.13

La temperatura crítica del dióxido de carbono

Si agitamos un extintor de dióxido de carbono en un día fresco (18 °C), podemos oír el chapoteo del CO_2 líquido dentro del cilindro. Sin embargo, el mismo cilindro parece no contener líquido en un día caluroso de verano (35 °C). Explique estas observaciones.

Solución

En el día frío, la temperatura del CO_2 está por debajo de la temperatura crítica del CO_2, 304 K o 31 °C, por lo que hay CO_2 líquido en el cilindro. En el día caluroso, la temperatura del CO_2 es superior a su temperatura crítica de 31 °C. Por encima de esta temperatura, ninguna presión puede licuar el CO_2, por lo que no hay CO_2 líquido en el extintor.

Compruebe lo aprendido

El amoníaco puede licuarse por compresión a temperatura ambiente; el oxígeno no puede licuarse en estas condiciones. ¿Por qué los dos gases tienen un comportamiento diferente?

Respuesta:

La temperatura crítica del amoníaco es de 405,5 K, superior a la temperatura ambiente. La temperatura crítica del oxígeno está por debajo de la temperatura ambiente; por lo tanto, el oxígeno no puede licuarse a temperatura ambiente.

La química en la vida cotidiana

La descafeinización del café con CO_2 supercrítico

El café es la segunda materia prima más comercializada del mundo, solo después del petróleo. En todo el mundo, la gente adora el aroma y el sabor del café. Muchos de nosotros también dependemos de un componente del café, la cafeína, para ponernos en marcha por la mañana o mantenernos alerta por la tarde. Pero a última hora del día, el efecto estimulante del café puede impedirle dormir, por lo que puede optar por tomar café descafeinado por la noche.

Desde principios del siglo XX, se han utilizado muchos métodos para descafeinar el café. Todos tienen ventajas e inconvenientes y dependen de las propiedades físicas y químicas de la cafeína. Como la cafeína es una molécula algo polar, se disuelve bien en el agua, un líquido polar. Sin embargo, dado que muchos de los más de 400 compuestos que contribuyen al sabor y el aroma del café también se disuelven en H_2O, los procesos de descafeinización con agua caliente también pueden eliminar algunos de estos compuestos, afectando negativamente al olor y el sabor del café descafeinado. El diclorometano (CH_2Cl_2) y el acetato de etilo ($CH_3CO_2C_2H_5$) tienen una polaridad similar a la de la cafeína y, por lo tanto, son solventes muy eficaces para la extracción de cafeína, pero ambos eliminan también algunos componentes del sabor y el aroma, y su uso requiere largos tiempos de extracción y limpieza. Dado que ambos disolventes son tóxicos, se ha planteado la preocupación por el efecto del solvente residual que queda en el café descafeinado.

La extracción con fluidos supercríticos utilizando dióxido de carbono se está utilizando ampliamente como un método de descafeinado más eficaz y respetuoso con el medio ambiente (Figura 10.36). A temperaturas superiores a 304,2 K y presiones superiores a 7376 kPa, el CO_2 es un fluido supercrítico, con propiedades tanto de gas como de líquido. Como un gas, penetra profundamente en los granos de café; como un líquido, disuelve eficazmente ciertas sustancias. La extracción con dióxido de carbono supercrítico de los granos de café cocidos al vapor elimina entre el 97 y el 99 % de la cafeína, dejando intactos los compuestos de sabor y aroma del café. Dado que el CO_2 es un gas en condiciones estándar, su eliminación de los granos de café extraídos se realiza fácilmente, al igual que la recuperación de la cafeína del extracto. La cafeína recuperada de los granos de café mediante este proceso es un producto valioso que puede utilizarse posteriormente como aditivo de otros alimentos o medicamentos.

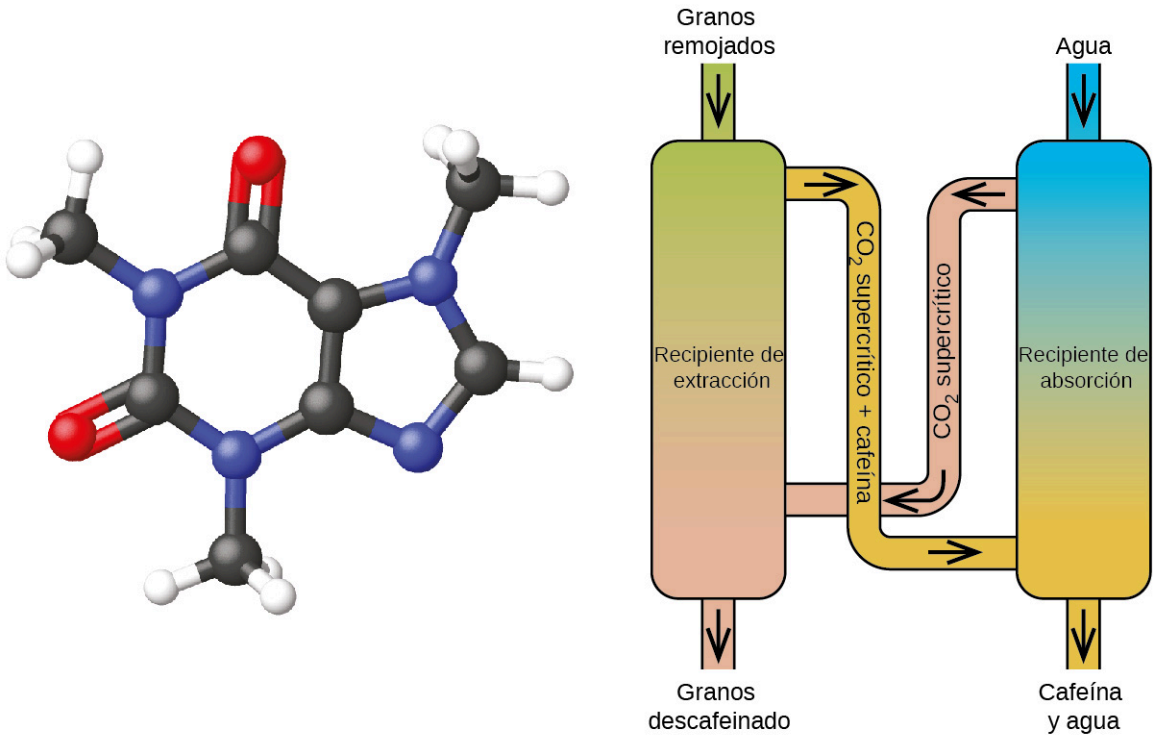


FIGURA 10.36 (a) Las moléculas de cafeína tienen regiones polares y no polares, lo que las hace solubles en solventes de distinta polaridad. (b) El esquema muestra un proceso típico de descafeinización con dióxido de carbono supercrítico.

10.5 El estado sólido de la materia

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Definir y describir el enlace y las propiedades de los sólidos cristalinos de red iónica, molecular, metálica y covalente.
- Describir los principales tipos de sólidos cristalinos: sólidos iónicos, sólidos metálicos, sólidos de red covalente y sólidos moleculares.
- Explicar las formas en que pueden producirse defectos de cristal en un sólido.

Cuando la mayoría de los líquidos se enfrían, acaban congelándose y formando **sólidos cristalinos**, es decir, sólidos en los que los átomos, iones o moléculas están dispuestos en un patrón repetitivo definido. También es posible que un líquido se congele antes de que sus moléculas se ordenen. Los materiales resultantes se denominan **sólidos amorfos** o sólidos no cristalinos (o, a veces, vidrios). Las partículas de estos sólidos carecen de una estructura interna ordenada y están dispuestas al azar (Figura 10.37).

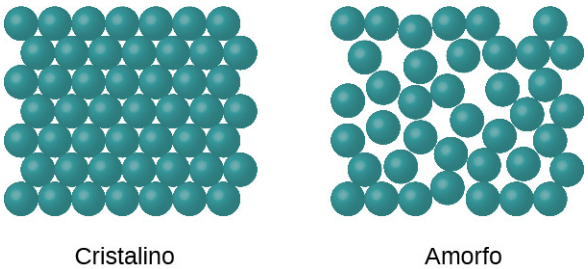


FIGURA 10.37 Las entidades de una fase sólida pueden estar dispuestas en un patrón regular y repetitivo (sólidos cristalinos) o al azar (amorfos).

Los metales y los compuestos iónicos suelen formar sólidos ordenados y cristalinos. Las sustancias compuestas por moléculas grandes, o por una mezcla de moléculas cuyos movimientos son más restringidos, suelen formar sólidos

amorfos. Por ejemplo, las ceras para velas son sólidos amorfos compuestos por grandes moléculas de hidrocarburos. Algunas sustancias, como el dióxido de silicio (que se muestra en la Figura 10.38), pueden formar sólidos cristalinos o amorfos, dependiendo de las condiciones en las que se produzca. Además, los sólidos amorfos pueden experimentar una transición al estado cristalino en condiciones adecuadas.

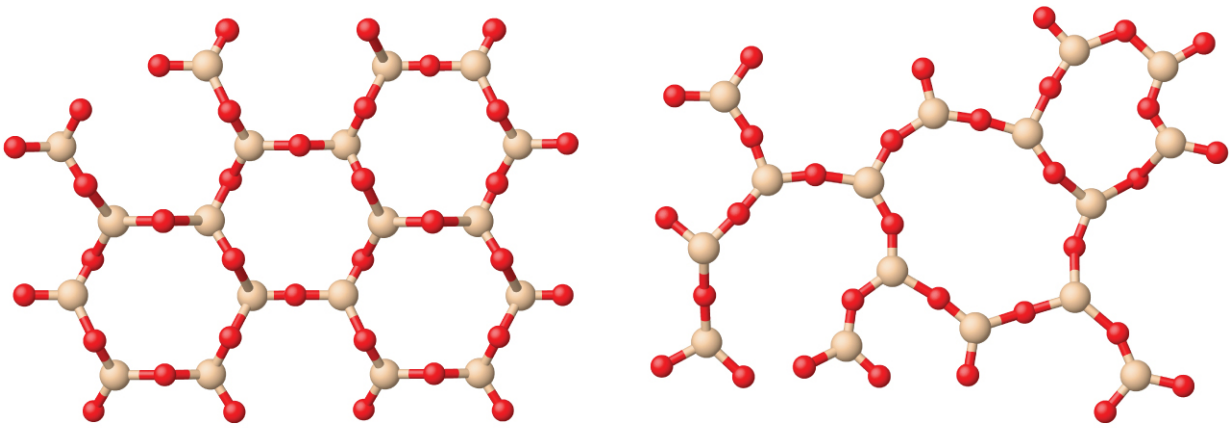


FIGURA 10.38 (a) El dióxido de silicio, SiO_2, abunda en la naturaleza como una de las diversas formas cristalinas del mineral cuarzo. (b) El enfriamiento rápido del SiO_2 fundido da lugar a un sólido amorfo conocido como "sílice fundida".

Los sólidos cristalinos se clasifican generalmente según la naturaleza de las fuerzas que mantienen unidas sus partículas. Estas fuerzas son las principales responsables de las propiedades físicas que presentan los sólidos. En los siguientes apartados se describen los principales tipos de sólidos cristalinos: iónicos, metálicos, de red covalente y moleculares.

Sólidos iónicos

Los sólidos iónicos, como el cloruro de sodio y el óxido de níquel, están compuestos por iones positivos y negativos que se mantienen unidos por atracciones electrostáticas, que pueden ser bastante fuertes (Figura 10.39). Muchos cristales iónicos también tienen puntos de fusión elevados. Esto se debe a las fuertes atracciones entre los iones: en los compuestos iónicos, las atracciones entre las cargas completas son (mucho) mayores que las de las cargas parciales en los compuestos moleculares polares. Esto se verá con más detalle en un análisis sobre las energías de la red. Aunque son duros, también tienden a ser frágiles, y se rompen en lugar de doblarse. Los sólidos iónicos no conducen la electricidad; sin embargo, sí lo hacen cuando están fundidos o disueltos porque sus iones se mueven libremente. Muchos compuestos simples formados por la reacción de un elemento metálico con un elemento no metálico son iónicos.

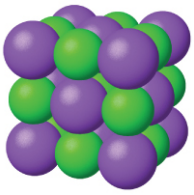


FIGURA 10.39 El cloruro de sodio es un sólido iónico.

Sólidos metálicos

Los **sólidos metálicos**, como los cristales de cobre, aluminio y hierro, están formados por átomos de metal (Figura 10.40). La estructura de los cristales metálicos suele describirse como una distribución uniforme de núcleos atómicos dentro de un "mar" de electrones deslocalizados. Los átomos de un sólido metálico se mantienen unidos por una fuerza única conocida como *enlace metálico*, que da lugar a muchas propiedades útiles y variadas. Todos presentan una alta conductividad térmica y eléctrica, brillo metálico y maleabilidad. Muchos son muy duros y bastante fuertes. Debido a su maleabilidad (la capacidad de deformarse bajo presión o martilleo), no se rompen y, por tanto, son materiales de construcción útiles. Los puntos de fusión de los metales varían mucho. El mercurio es líquido a temperatura ambiente, y los metales alcalinos se funden por debajo de los 200 °C. Varios metales

posteriores a la transición también tienen puntos de fusión bajos, mientras que los metales de transición se funden a temperaturas superiores a los 1.000 °C. Estas diferencias reflejan las diferencias en la fuerza de los enlaces metálicos entre los metales.

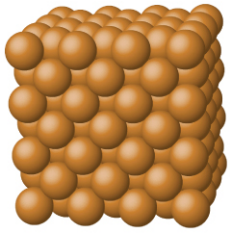


FIGURA 10.40 El cobre es un sólido metálico.

Sólido de red covalente

Los **sólidos de red covalentes** incluyen cristales de diamante, silicio, algunos otros no metales y algunos compuestos covalentes como el dióxido de silicio (arena) y el carburo de silicio (carborundo, el abrasivo del papel de lija). Muchos minerales tienen redes de enlaces covalentes. Los átomos de estos sólidos se mantienen unidos por una red de enlaces covalentes, como se muestra en la Figura 10.41. Para romper o fundir un sólido de red covalente, hay que romper los enlaces covalentes. Dado que los enlaces covalentes son relativamente fuertes, los sólidos de red covalente se caracterizan normalmente por su dureza, resistencia y altos puntos de fusión. Por ejemplo, el diamante es una de las sustancias más duras que se conocen y se funde por encima de los 3.500 °C.

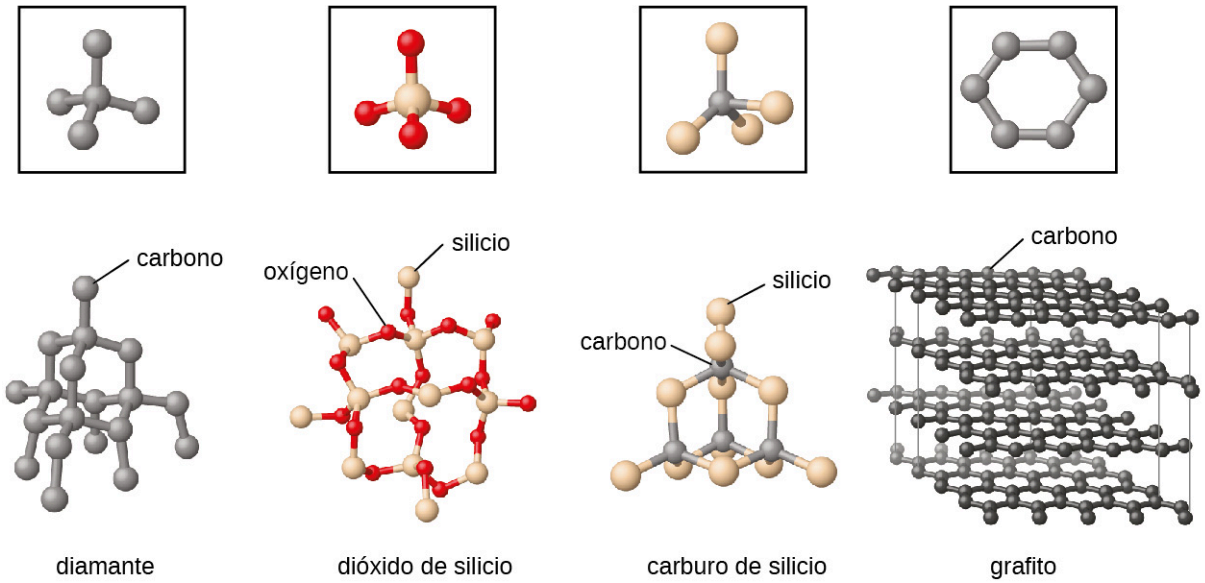
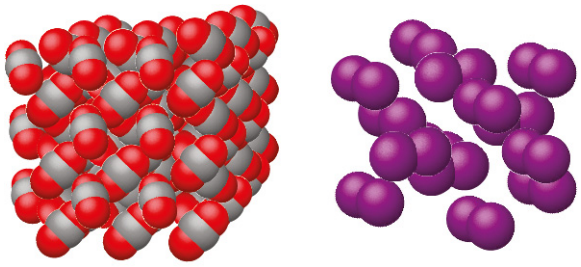


FIGURA 10.41 Un cristal covalente contiene una red tridimensional de enlaces covalentes, como ilustran las estructuras del diamante, el dióxido de silicio, el carburo de silicio y el grafito. El grafito es un ejemplo excepcional, compuesto por láminas planas de cristales covalentes que se mantienen unidos en capas por fuerzas no covalentes. A diferencia de los típicos sólidos covalentes, el grafito es muy blando y conductor de la electricidad.

Sólido Molecular

Los **sólidos moleculares**, como el hielo, la sacarosa (azúcar de mesa) y el yodo, como se muestra en la Figura 10.42, están compuestos por moléculas neutras. La intensidad de las fuerzas de atracción entre las unidades presentes en los distintos cristales varía mucho, como indican los puntos de fusión de los cristales. Las pequeñas moléculas simétricas (moléculas no polares), como el H_2, el N_2, el O_2 y el F_2, tienen fuerzas de atracción débiles y forman sólidos moleculares con puntos de fusión muy bajos (por debajo de −200 °C). Las sustancias formadas por moléculas más grandes y no polares tienen fuerzas de atracción mayores y se funden a temperaturas más altas. Los sólidos moleculares compuestos por moléculas con momentos dipolares permanentes (moléculas polares) se funden a temperaturas aún más altas. Algunos ejemplos son el hielo (punto de fusión, 0 °C) y el azúcar de mesa (punto de fusión, 185 °C).



dióxido de carbono yodo

FIGURA 10.42 El dióxido de carbono (CO_2) está formado por moléculas pequeñas y no polares y forma un sólido molecular con un punto de fusión de −78 °C. El yodo (I_2) está formado por moléculas más grandes y no polares y forma un sólido molecular que se funde a 114 °C.

Propiedades de los sólidos

Un sólido cristalino, como los enumerados en la Tabla 10.4, tiene una temperatura de fusión precisa porque cada átomo o molécula del mismo tipo se mantiene en su lugar con las mismas fuerzas o energía. Así, las atracciones entre las unidades que componen el cristal tienen todas la misma fuerza y todas requieren la misma cantidad de energía para romperse. El reblandecimiento gradual de un material amorfo difiere drásticamente de la fusión clara de un sólido cristalino. Esto se debe a la falta de equivalencia estructural de las moléculas en el sólido amorfo. Algunas fuerzas son más débiles que otras, y cuando un material amorfo se calienta, las atracciones intermoleculares más débiles se rompen primero. A medida que aumenta la temperatura, se rompen las atracciones más fuertes. Así, los materiales amorfos se ablandan en un rango de temperaturas.

Tipos de sólidos cristalinos y sus propiedades

Tipo de sólido	Tipo de partículas	Tipo de atracciones	Propiedades	Ejemplos
iónico	iones	enlaces iónicos	duro, quebradizo, conduce la electricidad como un líquido pero no como un sólido, puntos de fusión de altos a muy altos	NaCl, Al_2O_3
metálico	átomos de elementos electropositivos	enlaces metálicos	brillante, maleable, dúctil, conduce bien el calor y la electricidad, dureza y temperatura de fusión variables	Cu, Fe, Ti, Pb, U
red covalente	átomos de elementos electronegativos	enlaces covalentes	muy duro, no conductor, puntos de fusión muy altos	C (diamante), SiO_2, SiC
molecular	moléculas (o átomos)	IMF	dureza variable, fragilidad variable, no conductor, puntos de fusión bajos	H_2O, CO_2, I_2, $C_{12}H_{22}O_{11}$

TABLA 10.4

CÓMO SE INTERCONECTAN LAS CIENCIAS

El grafeno: material del futuro

El carbono es un elemento esencial en nuestro mundo. Las propiedades únicas de los átomos de carbono permiten la existencia de formas de vida con base en el carbono, como nosotros. El carbono forma una enorme variedad de sustancias que utilizamos a diario, entre ellas las que se muestran en la Figura 10.43. Quizá conozca el diamante y el grafito, los dos *alótropos* más comunes del carbono. (Los alótropos son formas estructurales diferentes de un

mismo elemento). El diamante es una de las sustancias más duras que se conocen, mientras que el grafito es lo suficientemente blando como para ser utilizado como mina de lápiz. Estas propiedades tan diferentes se deben a las distintas disposiciones de los átomos de carbono en los distintos alótropos.

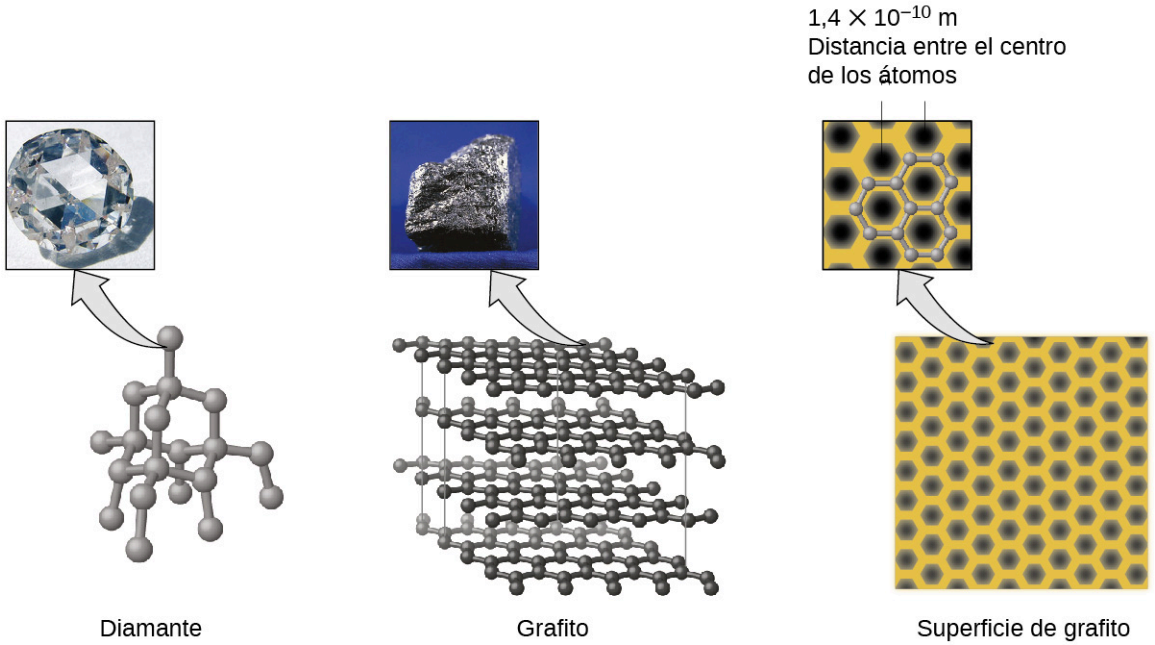


FIGURA 10.43 El diamante es extremadamente duro debido a la fuerte unión entre los átomos de carbono en todas las direcciones. El grafito (en la mina del lápiz) se desprende del papel debido a las débiles atracciones entre las capas de carbono. Una imagen de una superficie de grafito muestra la distancia entre los centros de los átomos de carbono adyacentes (créditos: foto de la izquierda: modificación del trabajo de Steve Jurvetson; foto del medio: modificación del trabajo del Servicio Geológico de los Estados Unidos).

Es posible que esté menos familiarizado con una forma de carbono descubierta recientemente: el grafeno. El grafeno se aisló por primera vez en 2004 utilizando cinta adhesiva para desprender capas cada vez más finas del grafito. Se trata esencialmente de una sola hoja (de un átomo de espesor) de grafito. El grafeno, que se ilustra en la Figura 10.44, no solo es fuerte y ligero, sino que también es un excelente conductor de la electricidad y el calor. Estas propiedades pueden resultar muy útiles en una amplia gama de aplicaciones, como chips y circuitos informáticos enormemente mejorados, mejores baterías y celdas solares, y materiales estructurales más fuertes y ligeros. El Premio Nobel de Física 2010 fue concedido a Andre Geim y Konstantin Novoselov por sus trabajos pioneros con el grafeno.

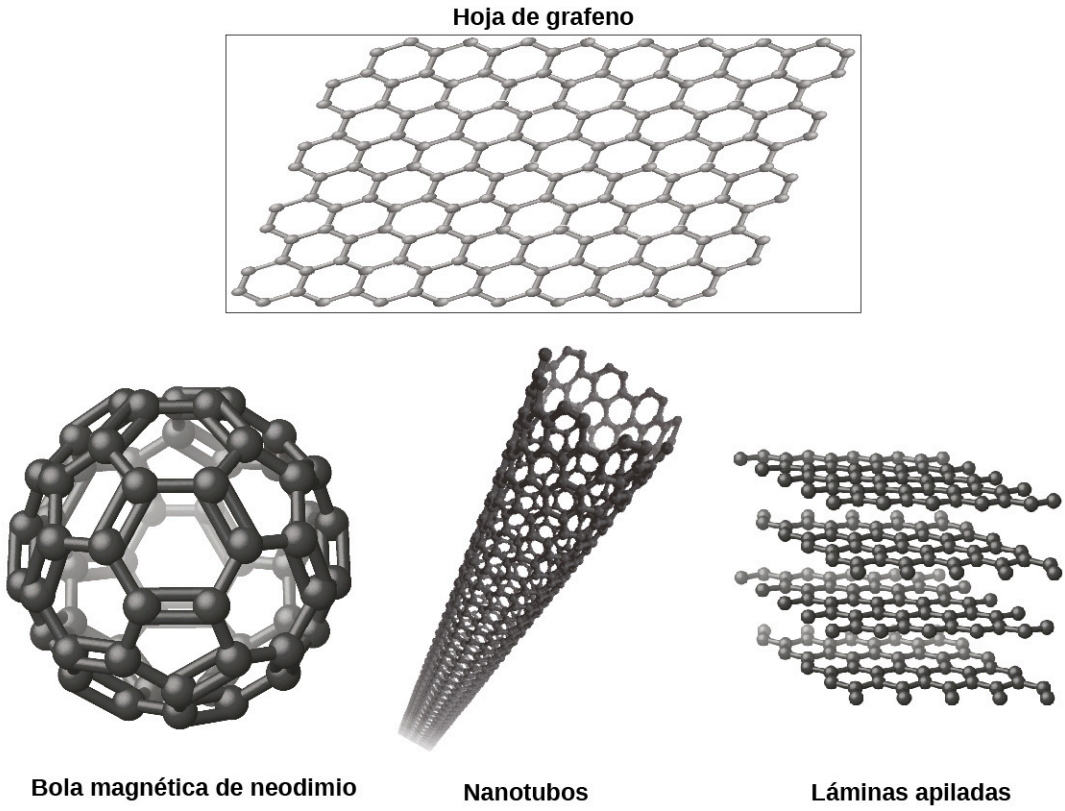


FIGURA 10.44 Las láminas de grafeno pueden formarse en buckyballs, nanotubos y capas apiladas.

Defectos de los cristales

En un sólido cristalino, los átomos, iones o moléculas están dispuestos en un patrón repetitivo definido, pero pueden producirse defectos ocasionales en el patrón. Se conocen varios tipos de defectos, como se ilustra en la Figura 10.45. **Las vacantes** son defectos que se producen cuando las posiciones que deberían contener átomos o iones están vacantes. Con menor frecuencia, algunos átomos o iones de un cristal pueden ocupar posiciones, llamadas **espacios intersticiales**, situadas entre las posiciones regulares de los átomos. Otras distorsiones se encuentran en los cristales impuros, como, por ejemplo, cuando los cationes, aniones o moléculas de la impureza son demasiado grandes para encajar en las posiciones regulares sin distorsionar la estructura. A veces se añaden trazas de impurezas a un cristal (un proceso conocido como *dopaje)* para crear defectos en la estructura que produzcan cambios deseables en sus propiedades. Por ejemplo, los cristales de silicio se dopan con cantidades variables de diferentes elementos para obtener propiedades eléctricas adecuadas para su uso en la fabricación de semiconductores y chips de computadoras.

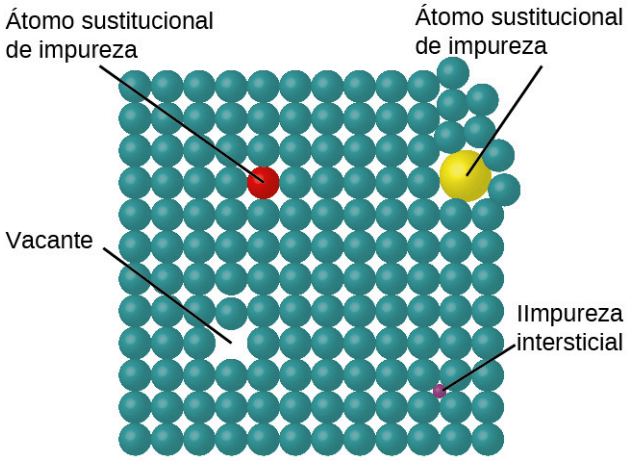


FIGURA 10.45 Los tipos de defectos del cristal incluyen vacantes, átomos intersticiales e impurezas de sustitución.

10.6 Estructuras de red en los sólidos cristalinos

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir la disposición de los átomos e iones en las estructuras cristalinas.
- Calcular los radios iónicos utilizando las dimensiones de la celda unitaria.
- Explicar el uso de las mediciones de difracción de rayos X para determinar las estructuras cristalinas.

Más del 90 % de los sólidos naturales y artificiales son cristalinos. La mayoría de los sólidos se forman con una disposición regular de sus partículas porque las interacciones atractivas generales entre las partículas se maximizan, y la energía intermolecular total se minimiza, cuando las partículas se empaquetan de la manera más eficiente. La disposición regular a nivel atómico suele reflejarse a nivel macroscópico. En este módulo, exploraremos algunos detalles sobre las estructuras de los sólidos cristalinos metálicos e iónicos, y aprenderemos cómo se determinan estas estructuras experimentalmente.

Las estructuras de los metales

Comenzaremos nuestra exposición sobre los sólidos cristalinos considerando los metales elementales, que son relativamente simples porque cada uno contiene solo un tipo de átomo. Un metal puro es un sólido cristalino con átomos de metal empaquetados estrechamente en un patrón repetitivo. Algunas de las propiedades de los metales en general, como su maleabilidad y ductilidad, se deben en gran medida a que tienen átomos idénticos dispuestos en un patrón regular. Las diferentes propiedades de un metal con respecto a otro dependen en parte del tamaño de sus átomos y de las particularidades de su disposición espacial. En las siguientes secciones exploraremos las similitudes y diferencias de cuatro de las geometrías más comunes de los cristales metálicos.

Celdas unitarias de los metales

La estructura de un sólido cristalino, ya sea un metal o no, se describe mejor considerando su unidad de repetición más simple, que se denomina **celda unitaria**. La celda unitaria está formada por puntos de la red que representan la ubicación de los átomos o iones. La estructura completa consiste entonces en esta celda unitaria que se repite en tres dimensiones, como se ilustra en la Figura 10.46.

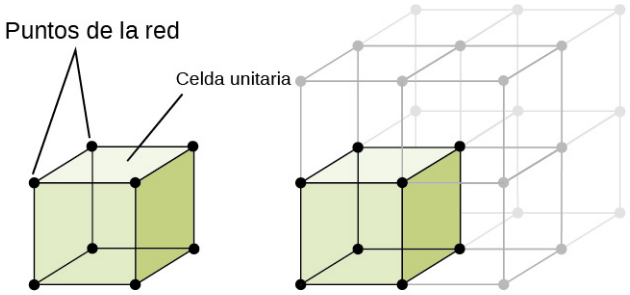


FIGURA 10.46 Una celda unitaria muestra las ubicaciones de los puntos de la red que se repiten en todas las direcciones.

Comencemos nuestra investigación sobre la estructura de la red cristalina y las celdas unitarias con la estructura más sencilla y la celda unitaria más básica. Para visualizarlo, imagine que toma un gran número de esferas idénticas, como pelotas de tenis, y las dispone uniformemente en un recipiente. La forma más sencilla de hacerlo sería hacer capas en las que las esferas de una capa estén directamente encima de las de la capa inferior, como se ilustra en la Figura 10.47. Esta disposición se denomina **estructura cúbica simple**, y la celda unitaria se llama **celda unitaria cúbica simple** o celda unitaria cúbica primitiva.

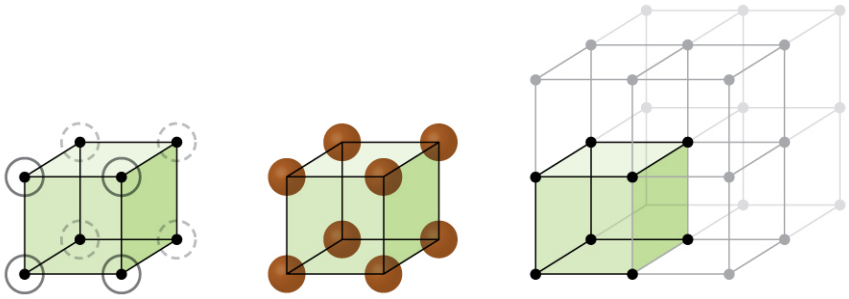


FIGURA 10.47 Cuando los átomos de metal están dispuestos con esferas en una capa directamente encima o debajo de esferas en otra capa, la estructura de la red se llama cúbica simple. Observe que las esferas están en contacto.

En una estructura cúbica simple, las esferas no se empaquetan tan estrechamente como podrían, y solo "llenan" alrededor del 52 % del volumen del recipiente. Esta es una disposición relativamente ineficiente, y solo un metal (el polonio, Po) cristaliza en una estructura cúbica simple. Como se muestra en la Figura 10.48, un sólido con este tipo de disposición consta de planos (o capas) en los que cada átomo contacta solo con los cuatro vecinos más cercanos de su capa; un átomo directamente por encima de él en la capa de arriba; y un átomo directamente por debajo en la capa de abajo. El número de otras partículas con las que contacta cada partícula de un sólido cristalino se conoce como su **número de coordinación**. En un átomo de polonio en un conjunto cúbico simple, el número de coordinación es, por tanto, seis.

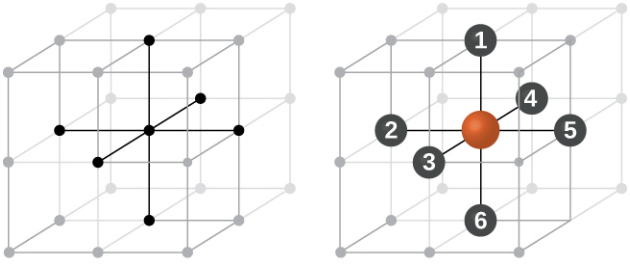


FIGURA 10.48 Un átomo en una estructura de red cúbica simple entra en contacto con otros seis átomos, por lo que tiene un número de coordinación de seis.

En una red cúbica simple, la celda unitaria que se repite en todas las direcciones es un cubo definido por los centros de ocho átomos, como se muestra en la Figura 10.49. Los átomos de las esquinas adyacentes de esta celda unitaria están en contacto entre sí, por lo que la longitud del borde de esta celda es igual a dos radios atómicos, o a un diámetro atómico. Una celda unitaria cúbica contiene solo las partes de los átomos que están dentro de ella. Dado que un átomo en una esquina de una celda unitaria cúbica simple está contenido por un total de ocho celdas unitarias, solo un octavo de ese átomo está dentro de una celda unitaria específica. Y como cada celda unitaria

cúbica simple tiene un átomo en cada una de sus ocho "esquinas", hay $8 \times \frac{1}{8} = 1$ átomo dentro de una celda unitaria cúbica simple.

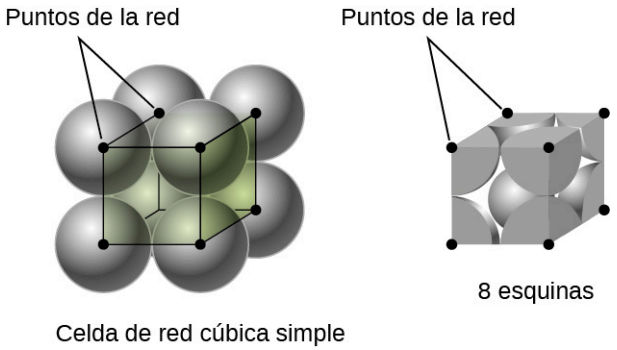


FIGURA 10.49 Una celda unitaria cúbica simple contiene un octavo de átomo en cada una de sus ocho esquinas, por lo que contiene un átomo en total.

EJEMPLO 10.14

Cálculo del radio y la densidad atómica de los metales, parte 1

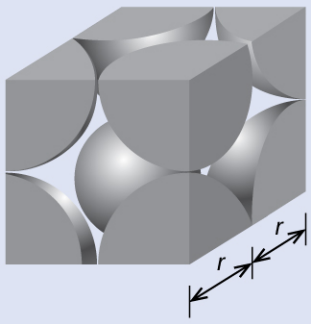
La longitud del borde de la celda unitaria del polonio alfa es de 336 pm.

(a) Determine el radio de un átomo de polonio.

(b) Determine la densidad del polonio alfa.

Solución

El alfa-polonio cristaliza en una celda unitaria cubica simple:



(a) Dos átomos de Po adyacentes están en contacto entre sí, por lo que la longitud del borde de esta celda es igual a dos radios atómicos de Po: l = 2*r*. Por lo tanto, el radio de Po es $r = \frac{l}{2} = \frac{336\ \text{pm}}{2} = 168\ \text{pm}.$

(b) La densidad viene dada por $\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}}$. La densidad del polonio se puede encontrar determinando la densidad de su celda unitaria (la masa contenida en una celda unitaria dividida por el volumen de la celda unitaria). Dado que una celda unitaria de Po contiene un octavo de átomo de Po en cada una de sus ocho esquinas, una celda unitaria contiene un átomo de Po.

La masa de una celda unitaria de Po se puede encontrar por:

$$1\ \text{celda unitaria Po} \times \frac{1\ \text{átomo de Po}}{1\ \text{celda unitaria Po}} \times \frac{1\ \text{mol Po}}{6{,}022 \times 10^{23}\ \text{Átomos de Po}} \times \frac{208{,}998\ \text{g}}{1\ \text{mol Po}} = 3{,}47 \times 10^{-22}\ \text{g}$$

El volumen de una celda unitaria de Po se puede hallar mediante:

$$V = l^3 = \left(336 \times 10^{-10}\ \text{cm}\right)^3 = 3{,}79 \times 10^{-23}\ \text{cm}^3$$

(Observe que la longitud del borde se ha convertido de pm a cm para obtener las unidades de volumen habituales

para la densidad).

Por lo tanto, la densidad de Po $= \frac{3{,}471 \times 10^{-22}\ \text{g}}{3{,}79 \times 10^{-23}\ \text{cm}^3} = 9{,}16\ \text{g/cm}^3$

Compruebe lo aprendido

La longitud del borde de la celda unitaria del níquel es de 0,3524 nm. La densidad del Ni es de 8,90 g/cm^3. ¿Cristaliza el níquel en una estructura cúbica simple? Explique.

Respuesta:

No. Si el Ni fuera cúbico simple, su densidad vendría dada por

$$1\ \text{átomo de Ni} \times \frac{1\ \text{mol de Ni}}{6{,}022 \times 10^{23}\ \text{Átomos de Ni}} \times \frac{58{,}693\ \text{g}}{1\ \text{mol de Ni}} = 9{,}746 \times 10^{-23}\ \text{g}$$

$$V = l^3 = \left(3{,}524 \times 10^{-8}\ \text{cm}\right)^3 = 4{,}376 \times 10^{-23}\ \text{cm}^3$$

Entonces la densidad del Ni sería $= \frac{9{,}746 \times 10^{-23}\ \text{g}}{4{,}376 \times 10^{-23}\ \text{cm}^3} = 2{,}23\ \text{g/cm}^3$

Dado que la densidad real del Ni no se aproxima a esta, el Ni no forma una estructura cúbica simple.

La mayoría de los cristales metálicos son uno de los cuatro tipos principales de celdas unitarias. Por ahora, nos centraremos en las tres celdas unitarias cúbicas: la cúbica simple (que ya hemos visto), la **celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo** y la **celda unitaria cúbica centrada en la cara, todas ellas** ilustradas en la Figura 10.50. (Observe que, en realidad, hay siete sistemas de red diferentes, algunos de los cuales tienen más de un tipo de red, lo que supone un total de 14 tipos diferentes de celdas unitarias. Dejamos las geometrías más complicadas para más adelante en este módulo).

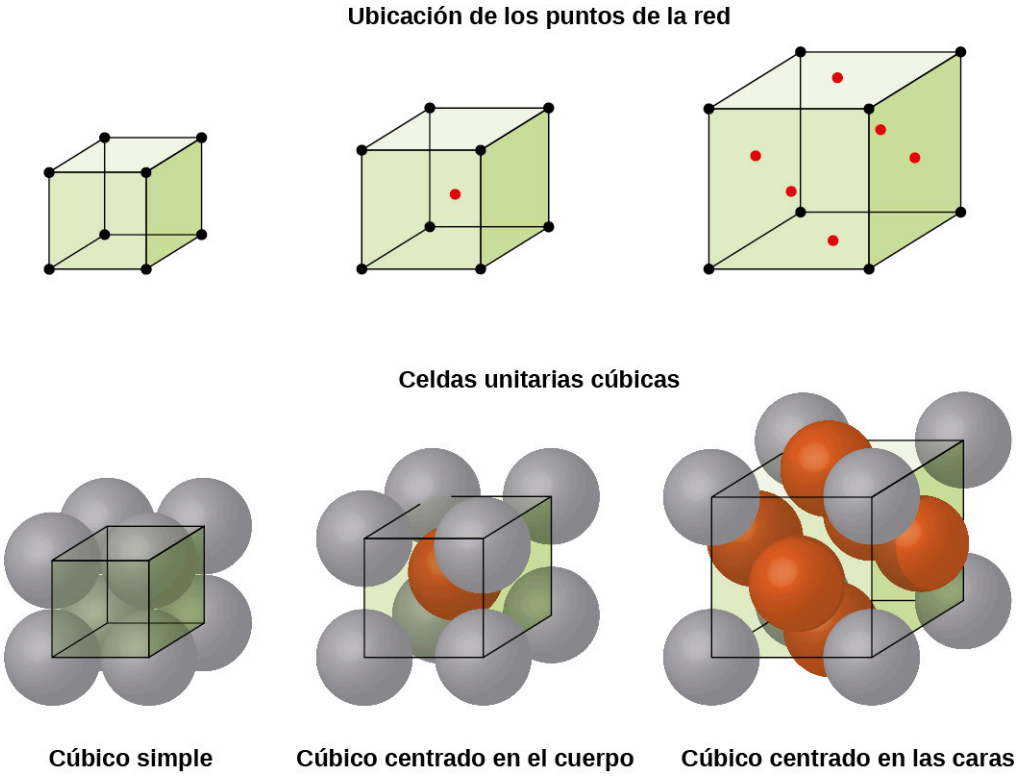
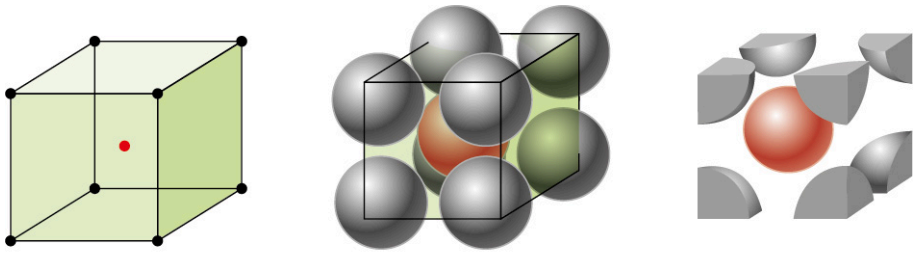


FIGURA 10.50 Las celdas unitarias cúbicas de los metales muestran (en las figuras superiores) las ubicaciones de los puntos de la red y (en las figuras inferiores) los átomos de metal situados en la celda unitaria.

Algunos metales cristalizan en una disposición que tiene una celda unitaria cúbica con átomos en todas las esquinas y un átomo en el centro, como se muestra en la Figura 10.51. Esto se llama un **sólido cúbico centrado en el cuerpo (body-centered cubic, BCC)**. Los átomos de las esquinas de una celda unitaria BCC no están en contacto entre sí, sino con el átomo del centro. Una celda unitaria BCC contiene dos átomos: un octavo de átomo en cada una de las ocho esquinas ($8 \times \frac{1}{8} = 1$ átomo de las esquinas) más un átomo del centro. Cualquier átomo de esta

estructura toca cuatro átomos de la capa superior y cuatro átomos de la capa inferior. Así, un átomo en una estructura BCC tiene un número de coordinación de ocho.

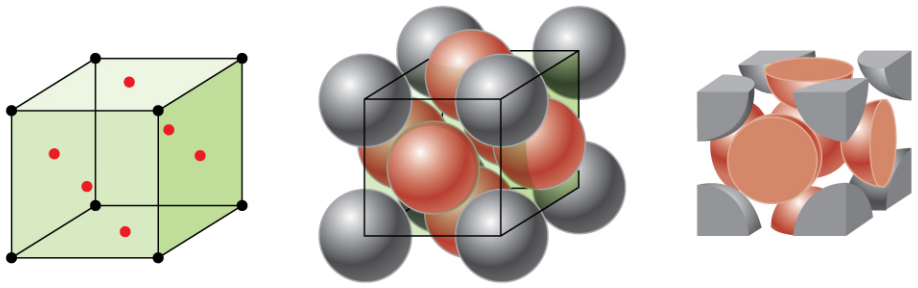


Estructura cúbica centrada en el cuerpo

FIGURA 10.51 En una estructura cúbica centrada en el cuerpo, los átomos de una determinada capa no se tocan entre sí. Cada átomo toca cuatro átomos de la capa superior y cuatro átomos de la capa inferior.

Los átomos en las disposiciones BCC se empaquetan de forma mucho más eficiente que en una estructura cúbica simple, ocupando alrededor del 68 % del volumen total. Los metales isomorfos con estructura BCC son el K, el Ba, el Cr, el Mo, el W y el Fe a temperatura ambiente. (Se dice que los elementos o compuestos que cristalizan con la misma estructura son **isomorfos**).

Muchos otros metales, como el aluminio, el cobre y el plomo, cristalizan en una disposición que tiene una celda unitaria cúbica con átomos en todas las esquinas y en los centros de cada cara, como se ilustra en la Figura 10.52. Esta disposición se denomina **sólido cúbico centrado en la cara (face-centered cubic, FCC)**. Una celda unitaria de FCC contiene cuatro átomos: un octavo de átomo en cada una de las ocho esquinas ($8 \times \frac{1}{8} = 1$ átomo de las esquinas) y la mitad de un átomo en cada una de las seis caras ($6 \times \frac{1}{2} = 3$ átomos de las caras). Los átomos de las esquinas tocan los átomos de los centros de las caras adyacentes a lo largo de las diagonales de las caras del cubo. Como los átomos se encuentran en puntos idénticos de la red, tienen entornos idénticos.



Face-centered cubic structure

FIGURA 10.52 Un sólido cúbico centrado en la cara tiene átomos en las esquinas y como su nombre indica, en los centros de las caras de sus celdas unitarias.

Los átomos en una disposición FCC se empaquetan lo más estrechamente posible, ocupando los átomos el 74 % del volumen. Esta estructura también se denomina **empaquetamiento cúbico compacto (cubic closest packing, CCP)**. En el CCP, hay tres capas repetidas de átomos dispuestos de forma hexagonal. Cada átomo entra en contacto con seis átomos de su propia capa, tres de la capa superior y tres de la capa inferior. En esta disposición, cada átomo toca a 12 vecinos cercanos y, por tanto, tiene un número de coordinación de 12. Puede que el hecho de que los arreglos de FCC y CCP sean equivalentes no sea inmediatamente obvio, pero en la Figura 10.53 se ilustra por qué son realmente la misma estructura.

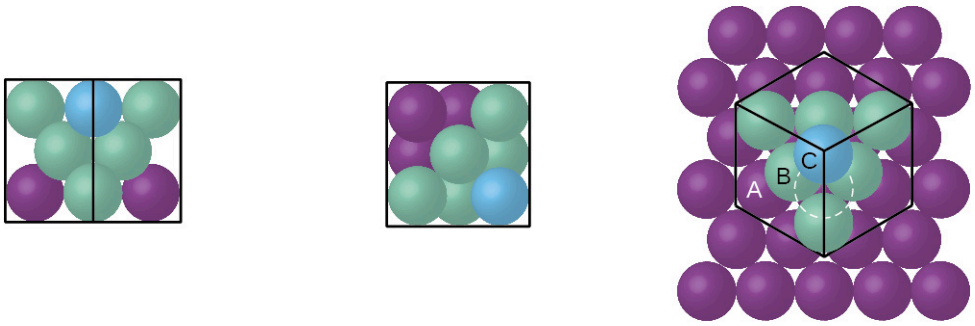


FIGURA 10.53 Una disposición CCP consiste en tres capas repetidas (ABCABC...) de átomos dispuestos de forma hexagonal. Los átomos de una estructura CCP tienen un número de coordinación de 12 porque contactan con seis átomos de su capa, más tres átomos de la capa superior y tres átomos de la capa inferior. Al girar nuestra perspectiva, podemos ver que una estructura CCP tiene una celda unitaria con una cara que contiene un átomo de la capa A en una esquina, átomos de la capa B a través de una diagonal (en dos esquinas y en el centro de la cara), y un átomo de la capa C en la esquina restante. Esto es lo mismo que una disposición cúbica centrada en la cara.

Dado que un empaquetamiento más estrecho maximiza las atracciones globales entre los átomos y minimiza la energía intermolecular total, los átomos de la mayoría de los metales se empaquetan de esta manera. Encontramos dos tipos de empaquetamiento compacto en las estructuras cristalinas metálicas simples: CCP, que ya hemos encontrado, y el **empaquetamiento hexagonal más compacto (hexagonal closest packing, HCP**) que se muestra en la Figura 10.54. Ambos están formados por capas repetidas de átomos dispuestos de forma hexagonal. En ambos tipos, una segunda capa (B) se coloca sobre la primera capa (A) de manera que cada átomo de la segunda capa está en contacto con tres átomos de la primera capa. La tercera capa se coloca de dos maneras. En el HCP, los átomos de la tercera capa están directamente encima de los átomos de la primera capa (es decir, la tercera capa también es de tipo A), y el apilamiento consiste en alternar capas de tipo A y de tipo B con empaquetamiento cerrado (es decir, ABABAB⋯). En el CCP, los átomos de la tercera capa no están por encima de los átomos de ninguna de las dos primeras capas (es decir, la tercera capa es de tipo C), y el apilamiento consiste en la alternancia de capas de tipo A, de tipo B y de tipo C con empaquetamiento cerrado (es decir, ABCABCABC⋯). Alrededor de dos tercios de todos los metales cristalizan en conjuntos con números de coordinación de 12. Los metales que cristalizan en una estructura HCP incluyen Cd, Co, Li, Mg, Na y Zn, y los metales que cristalizan en una estructura CCP incluyen Ag, Al, Ca, Cu, Ni, Pb y Pt.

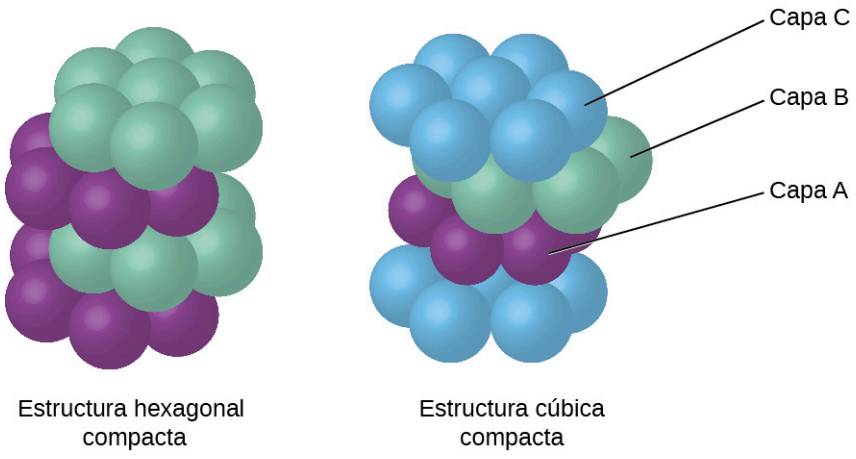


FIGURA 10.54 En ambos tipos de empaquetamiento compacto, los átomos se empaquetan de la forma más compacta posible. El empaquetamiento hexagonal más compacto consiste en dos capas alternas (ABABAB...). El empaquetamiento cúbico compacto consiste en tres capas alternas (ABCABCABC...).

EJEMPLO 10.15

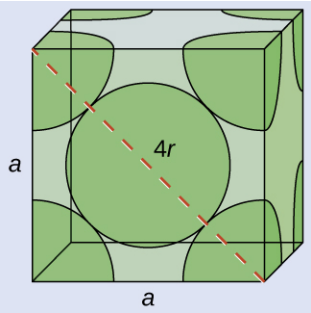
Cálculo del radio y la densidad atómica de los metales, parte 2

El calcio cristaliza en una estructura cúbica centrada en la cara. La longitud del borde de su celda unitaria es de 558,8 pm.

(a) ¿Cuál es el radio atómico del Ca en esta estructura?

(b) Calcule la densidad del Ca.

Solución



(a) En una estructura FCC, los átomos de Ca están en contacto entre sí a través de la diagonal de la cara, por lo que la longitud de la diagonal es igual a cuatro radios atómicos de Ca (d = 4*r*). Dos aristas adyacentes y la diagonal de la cara forman un triángulo rectángulo, con la longitud de cada lado igual a 558,8 pm y la longitud de la hipotenusa igual a cuatro radios atómicos Ca:

$$a^2 + a^2 = d^2 \longrightarrow (558{,}8\text{ pm})^2 + (558{,}5\text{ pm})^2 = (4r)^2$$

Al resolver, se obtiene $r = \sqrt{\frac{(558{,}8\text{ pm})^2+(558{,}5\text{ pm})^2}{16}} = 197{,}6\text{ pm}$ para un radio de Ca.

(b) La densidad viene dada por $\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}}$. La densidad del calcio se puede encontrar determinando la densidad de su celda unitaria: por ejemplo, la masa contenida en una celda unitaria dividida por el volumen de la celda unitaria. Una celda unitaria de Ca centrada en la cara tiene un octavo de átomo en cada una de las ocho esquinas ($8 \times \frac{1}{8} = 1$ átomo) y la mitad de un átomo en cada una de las seis caras ($6 \times \frac{1}{2} = 3$), para un total de cuatro átomos en la celda unitaria.

La masa de la celda unitaria se puede encontrar por:

$$1\text{ celda unitaria de Ca} \times \frac{4\text{ átomos de Ca}}{1\text{ celda unitaria de Ca}} \times \frac{1\text{ mol de Ca}}{6{,}022 \times 10^{23}\text{ Átomos de Ca}} \times \frac{40{,}078\text{ g}}{1\text{ mol de Ca}}$$
$$= 2{,}662 \times 10^{-22}\text{ g}$$

El volumen de una celda unitaria de Ca se puede encontrar mediante:

$$V = a^3 = \left(558{,}8 \times 10^{-10}\text{ cm}\right)^3 = 1{,}745 \times 10^{-22}\text{ cm}^3$$

(Observe que la longitud del borde se ha convertido de pm a cm para obtener las unidades de volumen habituales para la densidad).

Entonces, la densidad de $\text{Ca} = \frac{2{,}662 \times 10^{-22}\text{ g}}{1{,}745 \times 10^{-22}\text{ cm}^3} = 1{,}53\text{ g/cm}^3$

Compruebe lo aprendido

La plata cristaliza en una estructura FCC. La longitud del borde de su celda unitaria es de 409 pm.

(a) ¿Cuál es el radio atómico de la Ag en esta estructura?

(b) Calcula la densidad de la Ag.

Respuesta:
(a) 144 pm; (b) 10,5 g/cm^3

En general, una celda unitaria se define por las longitudes de tres ejes (*a*, *b* y *c*) y los ángulos (α, β y γ) entre ellos, como se ilustra en la Figura 10.55. Los ejes se definen como las longitudes entre los puntos de la red espacial. En consecuencia, los ejes de las celdas unitarias unen puntos con entornos idénticos.

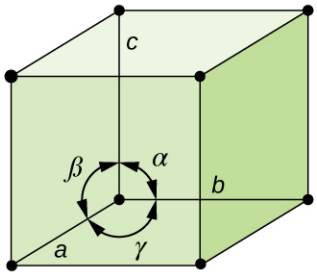


FIGURA 10.55 Una celda unitaria se define por las longitudes de sus tres ejes (*a*, *b* y *c*) y los ángulos (α, β y γ) entre los ejes.

Hay siete sistemas de celosía diferentes, algunos de los cuales tienen más de un tipo de celosía, para un total de catorce celdas unitarias diferentes, que tienen las formas que se muestran en la Figura 10.56.

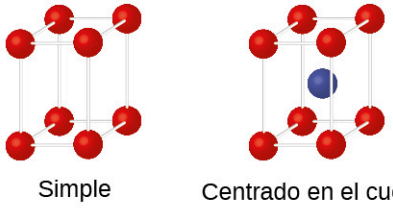
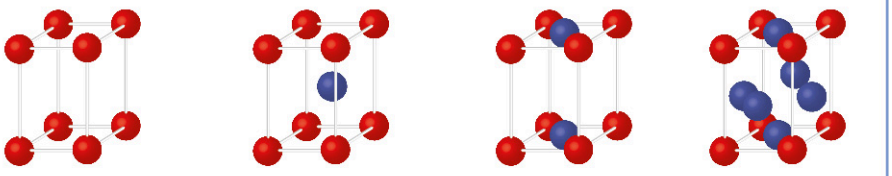
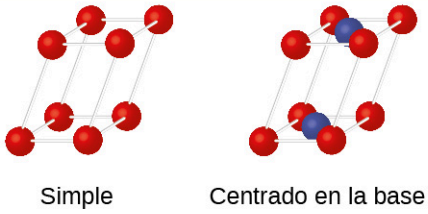
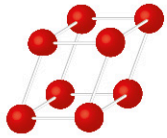
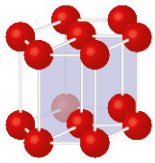
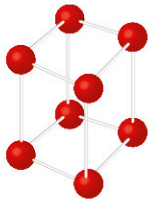
Sistema/ejes/ángulos	Celdas unitarias
Cúbico $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Ortorrómbico $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Monoclínico $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	
Triclínico $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	
Romboedro $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	

FIGURA 10.56 Hay siete sistemas de red diferentes y 14 celdas unitarias distintas.

Las estructuras de los cristales iónicos

Los cristales iónicos están formados por dos o más tipos diferentes de iones que suelen tener tamaños distintos. El empaquetamiento de estos iones en una estructura cristalina es más complejo que el empaquetamiento de átomos metálicos del mismo tamaño.

La mayoría de los iones monoatómicos se comportan como esferas cargadas, y su atracción por los iones de carga

opuesta es la misma en todas las direcciones. En consecuencia, las estructuras estables de los compuestos iónicos resultan (1) cuando los iones de una carga están rodeados por el mayor número posible de iones de carga opuesta y (2) cuando los cationes y los aniones están en contacto entre sí. Las estructuras están determinadas por dos factores principales: los tamaños relativos de los iones y la relación entre el número de iones positivos y negativos en el compuesto.

En las estructuras iónicas sencillas, solemos encontrar los aniones, que normalmente son más grandes que los cationes, dispuestos en un conjunto lo más parecido posible. (Como se vio anteriormente, los electrones adicionales atraídos por el mismo núcleo hacen que los aniones sean más grandes y los electrones menos atraídos por el mismo núcleo hacen que los cationes sean más pequeños en comparación con los átomos de los que están formados). Los cationes más pequeños suelen ocupar uno de los dos tipos de **agujeros** (o intersticios) que quedan entre los aniones. El menor de los agujeros se encuentra entre tres aniones en un plano y un anión en un plano adyacente. Los cuatro aniones que rodean este agujero están dispuestos en las esquinas de un tetraedro, por lo que el agujero se denomina **agujero tetraédrico**. El tipo de agujero más grande se encuentra en el centro de seis aniones (tres en una capa y tres en una capa adyacente) situados en las esquinas de un octaedro; esto se llama **agujero octaédrico**. La Figura 10.57 ilustra estos dos tipos de agujeros.

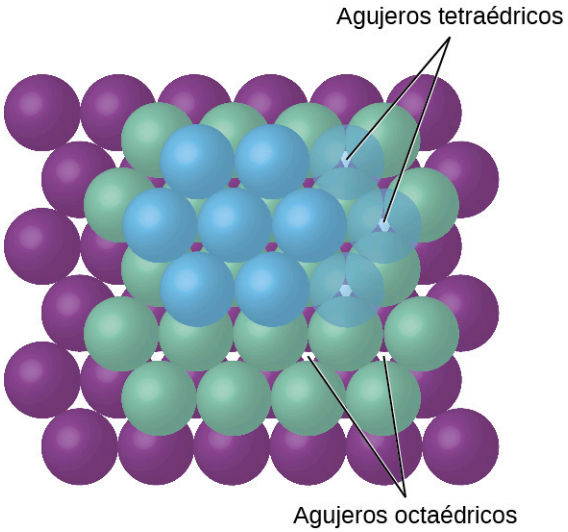


FIGURA 10.57 Los cationes pueden ocupar dos tipos de agujeros entre los aniones: agujeros octaédricos o tetraédricos.

Dependiendo de los tamaños relativos de los cationes y aniones, los cationes de un compuesto iónico pueden ocupar agujeros tetraédricos u octaédricos, como se ilustra en la Figura 10.58. Los cationes relativamente pequeños ocupan agujeros tetraédricos, y los cationes más grandes ocupan agujeros octaédricos. Si los cationes son demasiado grandes para encajar en los agujeros octaédricos, los aniones pueden adoptar una estructura más abierta, como un simple conjunto cúbico. Los cationes más grandes pueden entonces ocupar los agujeros cúbicos más grandes que permite el espacio más abierto.

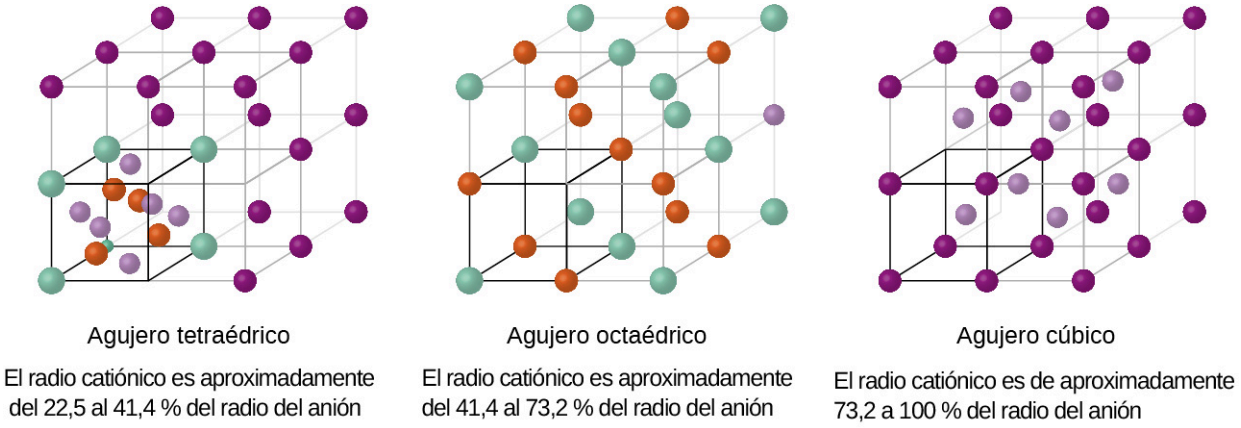


FIGURA 10.58 El tamaño de un catión y la forma del agujero ocupado por el compuesto están directamente relacionados.

Hay dos agujeros tetraédricos para cada anión en un conjunto de aniones HCP o CCP. Un compuesto que cristaliza en un conjunto de aniones con cationes en los agujeros tetraédricos puede tener una relación catión:anión máxima de 2:1; todos los agujeros tetraédricos se llenan en esta proporción. Algunos ejemplos son Li_2O, Na_2O, Li_2S y Na_2S. Los compuestos con una relación inferior a 2:1 también pueden cristalizar en un conjunto de aniones con cationes en los agujeros tetraédricos, si los tamaños iónicos encajan. En estos compuestos, sin embargo, algunos de los agujeros tetraédricos permanecen vacantes.

EJEMPLO 10.16

Ocupación de los agujeros tetraédricos

El sulfuro de zinc es una importante fuente industrial de zinc y también se utiliza como pigmento blanco en la pintura. El sulfuro de zinc cristaliza con iones de zinc que ocupan la mitad de los agujeros tetraédricos en un conjunto de iones de sulfuro con el empaquetamiento compacto. ¿Cuál es la fórmula del sulfuro de zinc?

Solución

Como hay dos agujeros tetraédricos por anión (ion sulfuro) y la mitad de estos agujeros están ocupados por iones de zinc, debe haber $\frac{1}{2} \times 2$, o 1 ion de zinc por ion de sulfuro. Así, la fórmula es ZnS.

Compruebe lo aprendido

El seleniuro de litio puede describirse como un conjunto de iones de seleniuro con iones de litio en todos los agujeros tetraédricos. ¿Cuál es la fórmula del seleniuro de litio?

Respuesta:

Li_2Se

La relación entre agujeros octaédricos y aniones en una estructura HCP o CCP es de 1:1. Así, los compuestos con cationes en agujeros octaédricos en un conjunto de aniones lo más cercano posible pueden tener una relación catión:anión máxima de 1:1. En el NiO, MnS, NaCl y KH, por ejemplo, todos los agujeros octaédricos están llenos. Se observan relaciones inferiores a 1:1 cuando algunos de los agujeros octaédricos permanecen vacíos.

EJEMPLO 10.17

Estequiometría de los compuestos iónicos

El zafiro es óxido de aluminio. El óxido de aluminio cristaliza con iones de aluminio en dos tercios de los agujeros octaédricos en un conjunto de iones de óxido con el empaquetamiento compacto. ¿Cuál es la fórmula del óxido de aluminio?

Solución

Como hay un agujero octaédrico por anión (ion óxido) y solo dos tercios de estos agujeros están ocupados, la proporción de aluminio y oxígeno debe ser $\frac{2}{3}$:1, lo que daría $Al_{2/3}O$. La proporción de números enteros más sencilla es 2:3, por lo que la fórmula es Al_2O_3.

Compruebe lo aprendido

El pigmento blanco óxido de titanio cristaliza con iones de titanio en la mitad de los agujeros octaédricos de un conjunto de iones de óxido con el empaquetamiento compacto. ¿Cuál es la fórmula del óxido de titanio?

Respuesta:

TiO_2

En un conjunto cúbico simple de aniones, hay un agujero cúbico que puede ser ocupado por un catión por cada anión en la matriz. En el CsCl, y en otros compuestos con la misma estructura, todos los agujeros cúbicos están ocupados. La mitad de los agujeros cúbicos están ocupados en SrH_2, UO_2, $SrCl_2$ y CaF_2.

Diferentes tipos de compuestos iónicos suelen cristalizar en la misma estructura cuando los tamaños relativos de

sus iones y sus estequiometrías (las dos características principales que determinan la estructura) son similares.

Celdas unitarias de compuestos iónicos

Muchos compuestos iónicos cristalizan con celdas unitarias cúbicas, y utilizaremos estos compuestos para describir las características generales de las estructuras iónicas.

Cuando un compuesto iónico está formado por cationes y aniones de tamaño similar en una proporción 1:1, suele formar una estructura cúbica simple. El cloruro de cesio, CsCl, (que se ilustra en la Figura 10.59) es un ejemplo de ello, con Cs^+ y C^- que tienen radios de 174 pm y 181 pm, respectivamente. Podemos pensar en esto como si los iones de cloruro formaran una celda unitaria cúbica simple, con un ion de cesio en el centro; o como si los iones de cesio formaran una celda unitaria con un ion de cloruro en el centro; o como si las celdas unitarias cúbicas simples formadas por iones Cs^+ se superpusieran a las celdas unitarias formadas por iones Cl^-. Los iones de cesio y los iones de cloruro se tocan a lo largo de las diagonales del cuerpo de las celdas unitarias. Un ion de cesio y un ion de cloruro están presentes por celda unitaria, dando la estequiometría l:l requerida por la fórmula del cloruro de cesio. Observe que no hay ningún punto de red en el centro de la celda, y que CsCl no es una estructura BCC porque un ion cesio no es idéntico a un ion cloruro.

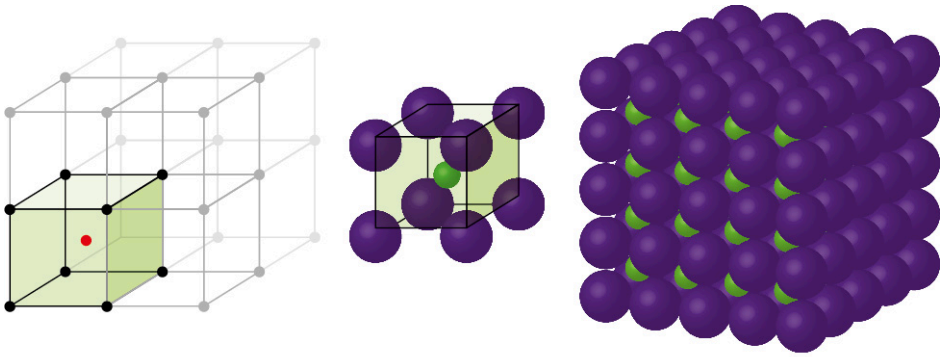
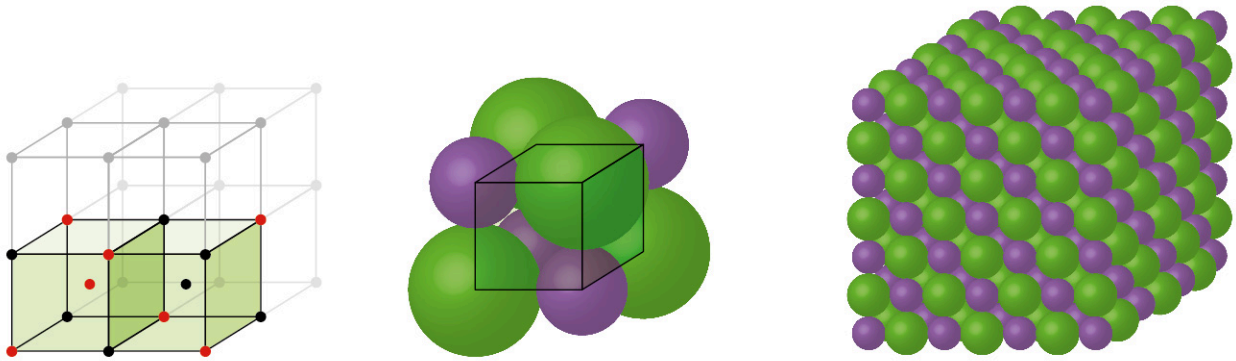


FIGURA 10.59 Los compuestos iónicos con cationes y aniones de tamaño similar, como el CsCl, suelen formar una estructura cúbica simple. Pueden describirse mediante celdas unitarias con cationes en las esquinas o con aniones en las esquinas.

Dijimos que la ubicación de los puntos de la red es arbitraria. Esto se ilustra con una descripción alternativa de la estructura de CsCl en la que los puntos de la red están situados en los centros de los iones de cesio. En esta descripción, los iones de cesio se encuentran en los puntos de la red en las esquinas de la celda, y el ion cloruro se encuentra en el centro de la celda. Las dos celdas unitarias son diferentes, pero describen estructuras idénticas.

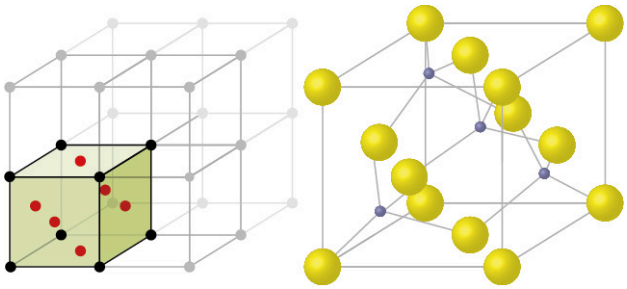
Cuando un compuesto iónico está formado por una proporción 1:1 de cationes y aniones que difieren significativamente en tamaño, suele cristalizar con una celda unitaria FCC, como la que se muestra en la Figura 10.60. El cloruro de sodio, NaCl, es un ejemplo de ello, ya que el Na^+ y el Cl^- tienen radios de 102 pm y 181 pm, respectivamente. Podemos pensar en esto como si los iones de cloruro formaran una celda FCC, con los iones de sodio situados en los agujeros octaédricos en medio de los bordes de la celda y en el centro de la misma. Los iones de sodio y cloruro se tocan a lo largo de los bordes de la celda. La celda unitaria contiene cuatro iones de sodio y cuatro iones de cloruro, dando la estequiometría 1:1 requerida por la fórmula, NaCl.



Estructura cúbica simple centrada en las caras

FIGURA 10.60 Los compuestos iónicos con aniones mucho más grandes que los cationes, como el NaCl, suelen formar una estructura FCC. Pueden describirse mediante celdas unitarias FCC con cationes en los huecos octaédricos.

La forma cúbica del sulfuro de zinc, la blenda de zinc, también cristaliza en una celda unitaria FCC, como se ilustra en la Figura 10.61. Esta estructura contiene iones de sulfuro en los puntos de red de una red FCC. (La disposición de los iones de sulfuro es idéntica a la de los iones de cloruro en el cloruro de sodio). El radio de un ion de zinc es solo un 40 % del radio de un ion de sulfuro, por lo que estos pequeños iones Zn^{2+} se sitúan en agujeros tetraédricos alternos, es decir, en una mitad de los agujeros tetraédricos. Hay cuatro iones de zinc y cuatro iones de sulfuro en la celda unitaria, lo que da la fórmula empírica ZnS.



Celda unitaria centrada en la cara del ZnS

FIGURA 10.61 El ZnS, sulfuro de zinc (o blenda de zinc) forma una celda unitaria FCC con iones de sulfuro en los puntos de la red y iones de zinc mucho más pequeños que ocupan la mitad de los huecos tetraédricos de la estructura.

Una celda unitaria de fluoruro de calcio, como la que se muestra en la Figura 10.62, es también una celda unitaria FCC, pero en este caso, los cationes están situados en los puntos de la red; los iones de calcio equivalentes están situados en los puntos de la red de una red FCC. Todos los sitios tetraédricos del conjunto FCC de iones de calcio están ocupados por iones de flúor. Hay cuatro iones de calcio y ocho iones de flúor en una celda unitaria, lo que da una proporción de calcio:flúor de 1:2, como requiere la fórmula química, CaF_2. Un examen minucioso de la Figura 10.62 revelará un conjunto cúbico simple de iones de fluoruro con iones de calcio en una mitad de los agujeros cúbicos. La estructura no puede describirse en términos de un **entramado espacial** de puntos sobre los iones fluoruro porque los iones fluoruro no tienen todos entornos idénticos. La orientación de los cuatro iones de calcio respecto a los iones de flúor es diferente.

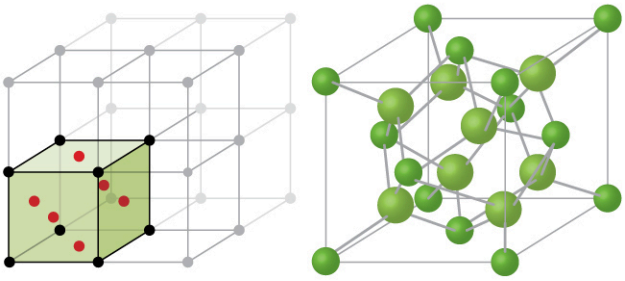


FIGURA 10.62 El fluoruro de calcio, CaF_2, forma una celda unitaria FCC con los iones de calcio (verde) en los puntos de la red y los iones de fluoruro (rojo) ocupando todos los sitios tetraédricos entre ellos.

Cálculo de los radios iónicos

Si conocemos la longitud del borde de una celda unitaria de un compuesto iónico y la posición de los iones en la celda, podemos calcular los radios iónicos de los iones del compuesto si hacemos suposiciones sobre las formas y los contactos iónicos individuales.

EJEMPLO 10.18

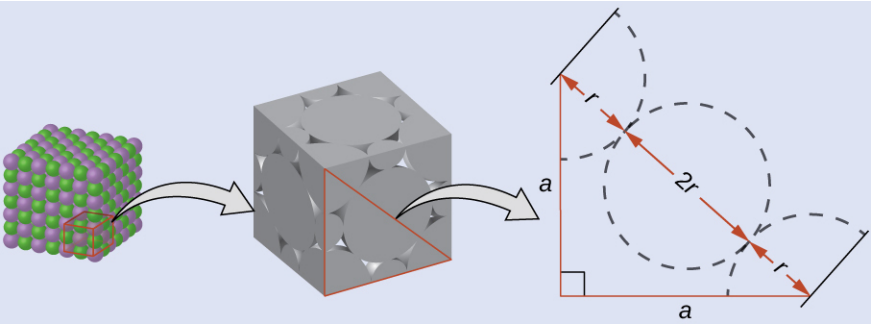
Cálculo de los radios iónicos

La longitud del borde de la celda unitaria del LiCl (estructura tipo NaCl, FCC) es de 0,514 nm o 5,14 Å. Suponiendo que el ion litio es lo suficientemente pequeño como para que los iones cloruro estén en contacto, como en la Figura 10.60, calcule el radio iónico para el ion cloruro.

Nota: La unidad de longitud angstrom, Å, se utiliza a menudo para representar las dimensiones a escala atómica y equivale a 10^{-10} m.

Solución

En la cara de una celda unitaria de LiCl, los iones de cloruro contactan entre sí a través de la diagonal de la cara:



Dibujando un triángulo rectángulo en la cara de la celda unitaria, vemos que la longitud de la diagonal es igual a cuatro radios de cloruro (un radio desde cada cloruro de la esquina y un diámetro, (que equivale a dos radios) desde el ion cloruro en el centro de la cara, por lo que $d = 4r$. Del teorema de Pitágoras, tenemos:

$$a^2 + a^2 = d^2$$

lo que da como resultado:

$$(0{,}514\ \text{nm})^2 + (0{,}514\ \text{nm})^2 = (4r)^2 = 16r^2$$

Al resolver esto da:

$$r = \sqrt{\frac{(0{,}514\ \text{nm})^2 + (0{,}514\ \text{nm})^2}{16}} = 0{,}182\ \text{nm}\ (1{,}82\ \text{Å})\ \text{para un}\ Cl^-\ \text{radio.}$$

Compruebe lo aprendido

La longitud del borde de la celda unitaria de KCl (estructura tipo NaCl, FCC) es de 6,28 Å. Suponiendo un contacto anión-catión a lo largo del borde de la celda, calcule el radio del ion potasio. El radio del ion cloruro es de 1,82 Å.

Respuesta:

El radio del ion potasio es de 1,33 Å.

Es importante tener en cuenta que los valores de los radios iónicos calculados a partir de las longitudes de los bordes de las celdas unitarias dependen de numerosas suposiciones, como una forma esférica perfecta para los iones, que son aproximaciones en el mejor de los casos. Por lo tanto, estos valores calculados son en sí mismos aproximados y las comparaciones no pueden ir demasiado lejos. Sin embargo, este método ha demostrado ser útil para calcular los radios iónicos a partir de mediciones experimentales como las determinaciones cristalográficas de rayos X.

Cristalografía de rayos X

El tamaño de la celda unitaria y la disposición de los átomos en un cristal pueden determinarse a partir de las mediciones de la *difracción* de los rayos X por el cristal, lo que se denomina **cristalografía de rayos X**. La **difracción** es el cambio en la dirección de desplazamiento que experimenta una onda electromagnética cuando encuentra una barrera física con dimensiones comparables a las de la longitud de onda de la luz. Los rayos X son radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda aproximadamente tan largas como la distancia entre átomos vecinos en los cristales (del orden de unos pocos Å).

Cuando un haz de rayos X monocromáticos incide en un cristal, los átomos de este dispersan los rayos en todas las direcciones. Cuando las ondas dispersas que viajan en la misma dirección se encuentran entre sí, sufren una *interferencia*, un proceso por el cual las ondas se combinan para producir un aumento o una disminución de la amplitud (intensidad) dependiendo del grado de separación de los máximos de las ondas combinadas (vea la Figura 10.63).

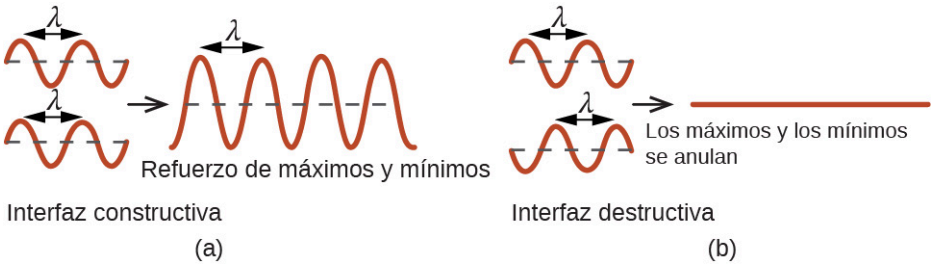


FIGURA 10.63 Las ondas luminosas que ocupan el mismo espacio experimentan interferencias, combinándose para dar lugar a ondas de mayor (a) o menor (b) intensidad, según la separación de sus máximos y mínimos.

Cuando los rayos X de una determinada longitud de onda, λ, se dispersan gracias a los átomos en planos de cristal adyacentes separados por una distancia, d, pueden sufrir una interferencia constructiva cuando la diferencia entre las distancias recorridas por las dos ondas antes de su combinación es un factor entero, n, de la longitud de onda. Esta condición se cumple cuando el ángulo del haz difractado, θ, se relaciona con la longitud de onda y la distancia interatómica mediante la ecuación:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Esta relación se conoce como **ecuación de Bragg** en honor a W. H. Bragg, el físico inglés que explicó por primera vez este fenómeno. La Figura 10.64 ilustra dos ejemplos de ondas difractadas desde los mismos dos planos de cristal. La figura de la izquierda muestra las ondas difractadas en el ángulo de Bragg, lo que da lugar a una interferencia constructiva, mientras que la de la derecha muestra la difracción y un ángulo diferente que no satisface la condición de Bragg, lo que da lugar a una interferencia destructiva.

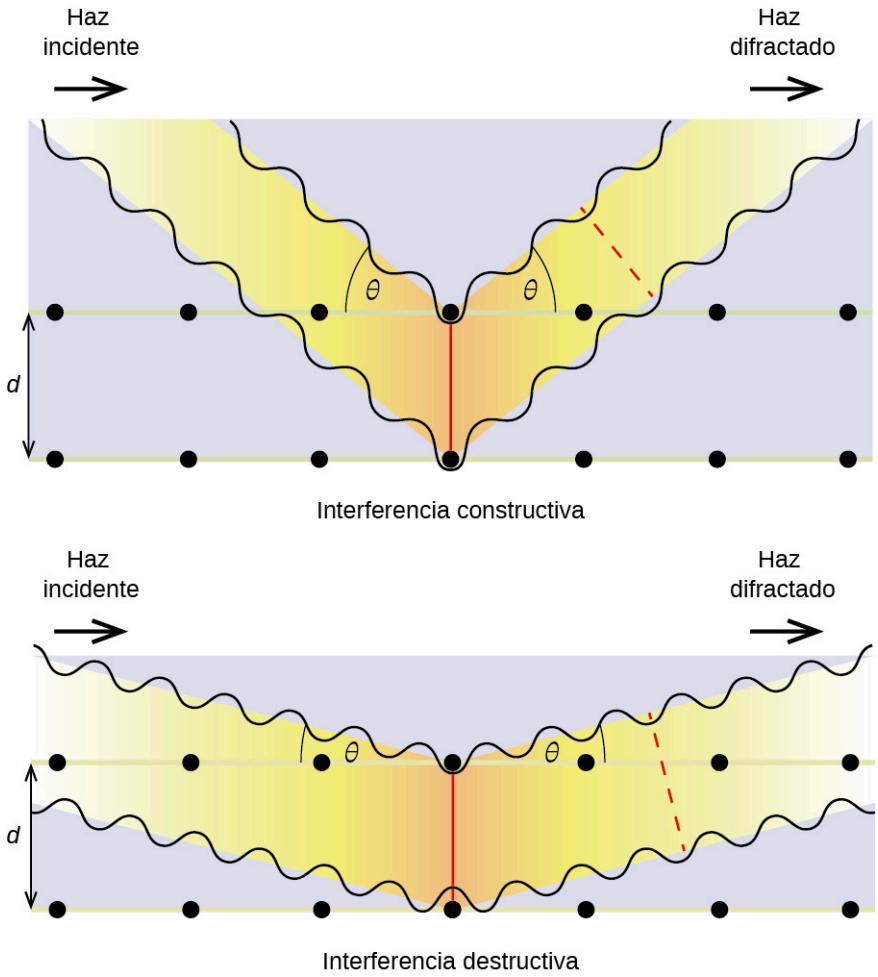


FIGURA 10.64 La difracción de los rayos X dispersados por los átomos dentro de un cristal permite determinar la distancia entre los átomos. La imagen superior muestra la interferencia constructiva entre dos ondas dispersas y una onda difractada resultante de alta intensidad. La imagen inferior muestra una interferencia destructiva y una onda difractada de baja intensidad.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Visite este sitio (http://openstax.org/l/16bragg) para obtener más detalles sobre la ecuación de Bragg y un simulador que le permite explorar el efecto de cada variable en la intensidad de la onda difractada.

Un difractómetro de rayos X, como el que se ilustra en la Figura 10.65, puede utilizarse para medir los ángulos a los que se difractan los rayos X al interactuar con un cristal, como se describió anteriormente. A partir de estas mediciones, se puede utilizar la ecuación de Bragg para calcular las distancias entre los átomos, como se demuestra en el siguiente ejercicio de ejemplo.

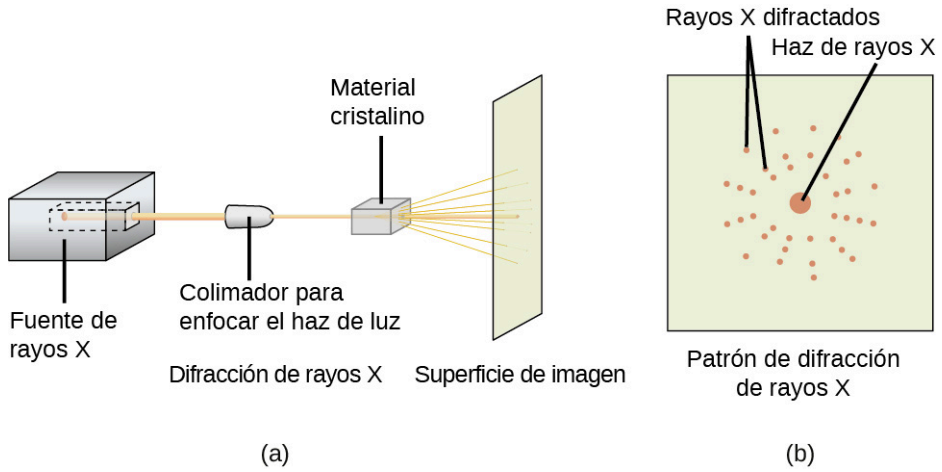


FIGURA 10.65 (a) En un difractómetro, un haz de rayos X incide sobre un material cristalino, produciendo (b) un patrón de difracción de rayos X que puede ser analizado para determinar la estructura del cristal.

EJEMPLO 10.19

Uso de la ecuación de Bragg

En un difractómetro, se utilizaron rayos X con una longitud de onda de 0,1315 nm para producir un patrón de difracción para el cobre. La difracción de primer orden ($n = 1$) se produjo con un ángulo $\theta = 25{,}25°$. Determine la distancia entre los planos difractantes en el cobre.

Solución

La distancia entre los planos se encuentra resolviendo la ecuación de Bragg, $n\lambda = 2d \operatorname{sin} \theta$, para d.

Esto da: $d = \frac{n\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta} = \frac{1(0{,}1315 \text{ nm})}{2 \operatorname{sen} (25{,}25°)} = 0{,}154 \text{ nm}$

Compruebe lo aprendido

Un cristal con una separación entre planos igual a 0,394 nm difracta los rayos X con una longitud de onda de 0,147 nm. ¿Cuál es el ángulo de difracción en el primer orden?

Respuesta:

10,8°

Retrato de un químico

Cristalógrafo de rayos X Rosalind Franklin

El descubrimiento de la estructura del ADN en 1953 por Francis Crick y James Watson es uno de los grandes logros de la historia de la ciencia. Fueron galardonados con el Premio Nobel de Fisiología o Medicina de 1962, junto con Maurice Wilkins, que aportó la prueba experimental de la estructura del ADN. La química británica Rosalind Franklin hizo una contribución inestimable a este monumental logro gracias a su trabajo de medición de imágenes de difracción de rayos X del ADN. Al principio de su carrera, las investigaciones de Franklin sobre la estructura del carbón resultaron útiles para los esfuerzos bélicos británicos. Después de cambiar su enfoque a los sistemas biológicos a principios de la década de 1950, Franklin y el estudiante de doctorado Raymond Gosling descubrieron que el ADN consta de dos formas: una fibra larga y delgada que se forma cuando se moja (tipo "B") y una fibra corta y ancha que se forma cuando se seca (tipo "A"). Sus imágenes de difracción de rayos X del ADN (Figura 10.66) proporcionaron la información crucial que permitió a Watson y Crick confirmar que el ADN forma una doble hélice, así como determinar los detalles de su tamaño y estructura. Franklin también realizó investigaciones pioneras sobre los virus y el ARN que contiene su información genética, descubriendo nueva información que cambió radicalmente el conjunto de conocimientos en este campo. Tras desarrollar un cáncer de ovarios, Franklin siguió trabajando hasta su muerte en 1958, a los 37 años. Entre los muchos

reconocimientos póstumos a su trabajo, la Facultad de Medicina de Chicago de la Universidad de Ciencias de la Salud Finch cambió su nombre por el de Universidad de Medicina y Ciencia Rosalind Franklin en 2004, y adoptó una imagen de su famosa difracción de rayos X del ADN como logotipo oficial de la universidad.

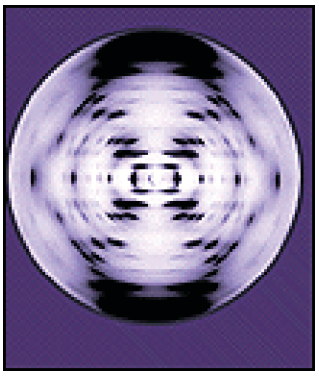


FIGURA 10.66 Esta ilustración muestra una imagen de difracción de rayos X similar a la que Franklin encontró en su investigación (créditos: Institutos Nacionales de Salud).

Términos clave

acción capilar flujo de líquido dentro de un material poroso debido a la atracción de las moléculas de líquido a la superficie del material y a otras moléculas de líquido.

agujero (también, intersticio) espacio entre átomos dentro de un cristal.

agujero octaédrico espacio abierto en un cristal en el centro de seis partículas situadas en las esquinas de un octaedro.

agujero tetraédrico espacio tetraédrico formado por cuatro átomos o iones en un cristal.

atracción dipolo-dipolo atracción intermolecular entre dos dipolos permanentes.

celda unitaria porción más pequeña de una red espacial que se repite en tres dimensiones para formar la red completa.

celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo unidad de repetición más simple de un cristal cúbico centrado en el cuerpo; es un cubo que contiene puntos de red en cada esquina y en el centro del cubo.

celda unitaria cúbica centrada en la cara unidad de repetición más simple de un cristal cúbico centrado en la cara; es un cubo que contiene puntos de red en cada esquina y en el centro de cada cara.

celda unitaria cúbica simple (también, celda unitaria cúbica primitiva) celda unitaria en la estructura cúbica simple.

condensación cambio de un estado gaseoso a un estado líquido.

congelación cambio de un estado líquido a un estado sólido.

Cristalografía de rayos X técnica experimental para determinar las distancias entre los átomos de un cristal mediante la medición de los ángulos de difracción de los rayos X al atravesar el cristal.

deposición cambio de un estado gaseoso directamente a un estado sólido.

diagrama de fases gráfico presión-temperatura que resume las condiciones en las que pueden existir las fases de una sustancia.

difracción redirección de la radiación electromagnética que se produce cuando encuentra una barrera física de dimensiones adecuadas.

dipolo inducido dipolo temporal que se forma cuando los electrones de un átomo o molécula son distorsionados por el dipolo instantáneo de un átomo o molécula vecino.

dipolo instantáneo dipolo temporal que se produce durante un breve momento en el tiempo cuando los electrones de un átomo o molécula se distribuyen asimétricamente.

ecuación de Bragg ecuación que relaciona los ángulos a los que los rayos X son difractados por los átomos dentro de un cristal.

ecuación de Clausius-Clapeyron relación matemática entre la temperatura, la presión de vapor y la entalpía de vaporización de una sustancia.

empaquetamiento cúbico compacto (CCP) estructura cristalina en la que los planos de átomos o iones estrechamente empaquetados se apilan como una serie de tres capas alternas de diferentes orientaciones relativas (ABC).

empaquetamiento hexagonal compacto (HCP) estructura cristalina en la que se apilan capas cerradas de átomos o iones como una serie de dos capas alternas de diferentes orientaciones relativas (AB).

enlace de hidrógeno se produce cuando los dipolos excepcionalmente fuertes se atraen; unión que existe cuando el hidrógeno se une a uno de los tres elementos más electronegativos: F, O o N

equilibrio dinámico estado de un sistema en el que los procesos recíprocos se producen a igual velocidad.

espacios intersticiales espacios entre las posiciones regulares de las partículas en cualquier conjunto de átomos o iones.

estructura cúbica simple estructura cristalina con una celda unitaria cúbica con puntos de red solamente en las esquinas.

fluido supercrítico sustancia a una temperatura y presión superiores a su punto crítico; presenta propiedades intermedias entre las de los estados gaseoso y líquido.

fuerza adhesiva fuerza de atracción entre moléculas de diferentes identidades químicas.

fuerza de cohesión fuerza de atracción entre moléculas idénticas.

fuerza de dispersión (también, fuerza de dispersión de London) atracción entre dos dipolos temporales que fluctúan rápidamente; solo es significativa cuando las partículas están muy próximas.

fuerza de van der Waals fuerza de atracción o repulsión entre moléculas, incluidas las fuerzas dipolo-dipolo, dipolo inducido y de dispersión de London; no incluye las fuerzas debidas al enlace covalente o iónico, ni la atracción entre iones y moléculas.

fuerza intermolecular fuerza de atracción no covalente entre átomos, moléculas o iones.

fusión cambio de un estado sólido a un estado líquido.

isomorfo que poseen la misma estructura cristalina.
número de coordinación número de átomos más cercanos a cualquier átomo en un cristal o al átomo de metal central en un complejo.
polarizabilidad medida de la capacidad de una carga para distorsionar la distribución de carga de una molécula (nube de electrones).
presión de vapor (también, presión de vapor de equilibrio) presión ejercida por un vapor en equilibrio con un sólido o un líquido a una temperatura determinada.
punto crítico temperatura y presión por encima de las cuales un gas no puede condensarse en un líquido.
punto de congelación temperatura a la que las fases sólida y líquida de una sustancia están en equilibrio; vea también *punto de fusión*.
punto de ebullición temperatura a la que la presión de vapor de un líquido es igual a la presión del gas que se encuentra sobre él.
punto de ebullición normal temperatura a la que la presión de vapor de un líquido es igual a 1 atm (760 torr).
punto de fusión temperatura a la que las fases sólida y líquida de una sustancia están en equilibrio; vea también *punto de congelación*.
punto triple temperatura y presión en las que las fases de vapor, líquido y sólido de una sustancia están en equilibrio.
red espacial todos los puntos de un cristal que tienen entornos idénticos.
sólido amorfo (también, sólido no cristalino) sólido en el que las partículas carecen de una estructura interna ordenada.
sólido cristalino sólido en el que las partículas están dispuestas en un patrón repetitivo definido.
sólido cúbico centrado en el cuerpo (BCC) estructura cristalina que tiene una celda unitaria cúbica con puntos de red en las esquinas y en el centro de la celda.
sólido cúbico centrado en la cara (FCC) estructura cristalina que consiste en una celda unitaria cúbica con puntos de red en las esquinas y en el centro de cada cara.
sólido de red covalente sólido cuyas partículas se mantienen unidas por enlaces covalentes.
sólido iónico sólido compuesto por iones positivos y negativos que se mantienen unidos por fuertes atracciones electrostáticas.
sólido metálico sólido compuesto por átomos de metal.
sólido molecular sólido compuesto por moléculas neutras unidas por fuerzas de atracción intermoleculares.
sublimación cambio del estado sólido directamente al estado gaseoso.
tensión superficial energía necesaria para aumentar el área, o la longitud, de una superficie líquida en una cantidad determinada.
vacancia defecto que se produce cuando una posición que debería contener un átomo o un ion está vacía.
vaporización cambio de estado líquido a estado gaseoso.
viscosidad medida de la resistencia al flujo de un líquido.

Ecuaciones clave

$$h = \frac{2T\cos\theta}{r\rho g}$$

$$P = Ae^{-\Delta H_{\text{vap}}/RT}$$

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + \ln A$$

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Resumen

10.1 Fuerzas intermoleculares

Las propiedades físicas de la materia condensada (líquidos y sólidos) pueden explicarse en términos de la teoría cinética molecular. En un líquido, las fuerzas de atracción intermoleculares mantienen a las moléculas en contacto, aunque siguen teniendo suficiente KE para moverse entre ellas.

Las fuerzas de atracción intermoleculares, denominadas colectivamente fuerzas de van der Waals, son responsables del comportamiento de los líquidos y los sólidos y son de naturaleza electrostática. Las atracciones dipolo-dipolo resultan de la atracción electrostática del extremo parcial negativo de una molécula polar por el extremo parcial positivo de otra. El dipolo temporal que resulta del movimiento de los electrones de un átomo puede inducir un dipolo en un átomo adyacente y dar lugar a

la fuerza de dispersión de London. Las fuerzas de London aumentan con el incremento del tamaño molecular. Los enlaces de hidrógeno son un tipo especial de atracción dipolo-dipolo que se produce cuando el hidrógeno se une a uno de los tres elementos más electronegativos: F, O o N.

10.2 Propiedades de los líquidos

Las fuerzas intermoleculares entre las moléculas en estado líquido varían en función de sus identidades químicas y dan lugar a las correspondientes variaciones en diversas propiedades físicas. Las fuerzas de cohesión entre moléculas similares son responsables de la viscosidad de un líquido (resistencia al flujo) y de la tensión superficial (elasticidad de la superficie de un líquido). Las fuerzas adhesivas entre las moléculas de un líquido y las diferentes moléculas que componen una superficie en contacto con el líquido son responsables de fenómenos como la humectación de la superficie y el ascenso capilar.

10.3 Transiciones de fase

Las transiciones de fase son procesos que convierten la materia de un estado físico a otro. Existen seis transiciones de fase entre las tres fases de la materia. La fusión, la vaporización y la sublimación son procesos endotérmicos, que requieren una entrada de calor para superar las atracciones intermoleculares. Las transiciones recíprocas de congelación, condensación y deposición son todas ellas procesos exotérmicos, en los que interviene el calor al establecerse o reforzarse las fuerzas de atracción intermoleculares. Las fuerzas relativas de las atracciones intermoleculares determinan las temperaturas a las que se producen las transiciones de fase y por tanto, dependen de la identidad química de la sustancia.

10.4 Diagramas de fase

Las condiciones de temperatura y presión a las que una sustancia existe en estado sólido, líquido y gaseoso se resumen en un diagrama de fases para esa sustancia. Los diagramas de fase son gráficos combinados de tres curvas de equilibrio presión-temperatura: sólido-líquido, líquido-gas y sólido-gas. Estas curvas representan las relaciones entre las temperaturas de transición de fase y las presiones. El punto de intersección de las tres curvas representa el punto triple de la sustancia, es decir, la temperatura y la presión a las que las tres fases están en equilibrio. A presiones inferiores al punto triple, una sustancia no puede existir en estado líquido, independientemente de su temperatura. El extremo de la curva líquido-gas representa el punto crítico de la sustancia, la presión y la temperatura por encima de las cuales no puede existir una fase líquida.

10.5 El estado sólido de la materia

Algunas sustancias forman sólidos cristalinos compuestos por partículas con una estructura muy organizada; otras forman sólidos amorfos (no cristalinos) con una estructura interna no ordenada. Los principales tipos de sólidos cristalinos son los sólidos iónicos, los metálicos, los de red covalente y los moleculares. Las propiedades de los distintos tipos de sólidos cristalinos se deben a los tipos de partículas que los componen, a la disposición de las partículas y a la fuerza de las atracciones entre ellas. Debido a que sus partículas experimentan atracciones idénticas, los sólidos cristalinos tienen temperaturas de fusión distintas; las partículas de los sólidos amorfos experimentan una serie de interacciones, por lo que se ablandan gradualmente y se funden en un rango de temperaturas. Algunos sólidos cristalinos tienen defectos en el patrón de repetición definido de sus partículas. Estos defectos (que incluyen vacantes, átomos o iones que no están en las posiciones regulares, e impurezas) cambian las propiedades físicas, como la conductividad eléctrica, que se aprovecha en los cristales de silicio utilizados para fabricar chips de computadoras.

10.6 Estructuras de red en los sólidos cristalinos

Las estructuras de los metales cristalinos y los compuestos iónicos simples pueden describirse en términos de empaquetamiento de esferas. Los átomos metálicos pueden empaquetarse en estructuras hexagonales de empaquetamiento compacto, estructuras cúbicas de empaquetamiento compacto, estructuras centradas en el cuerpo y estructuras cúbicas simples. Los aniones de las estructuras iónicas simples suelen adoptar una de estas estructuras, y los cationes ocupan los espacios que quedan entre los aniones. Los cationes pequeños ocupan agujeros tetraédricos en un empaquetamiento compacto de aniones. Los cationes más grandes suelen ocupar agujeros octaédricos. Cationes aún más grandes pueden ocupar agujeros cúbicos en un conjunto cúbico simple de aniones. La estructura de un sólido puede describirse indicando el tamaño y la forma de una celda unitaria y el contenido de la celda. El tipo de estructura y las dimensiones de la celda unitaria pueden determinarse mediante mediciones de difracción de rayos X.

Ejercicios

10.1 Fuerzas intermoleculares

1. ¿En qué se diferencian los líquidos y los sólidos en cuanto a sus propiedades de volumen? ¿En qué se parecen?

2. Desde el punto de vista de la teoría cinética molecular, ¿en qué se parecen los líquidos a los sólidos? ¿En qué se diferencian los líquidos de los sólidos?

3. Desde el punto de vista de la teoría cinética molecular, ¿en qué se parecen los líquidos a los gases? ¿En qué se diferencian los líquidos de los gases?

4. Explica por qué los líquidos adoptan la forma de cualquier recipiente en el que se vierten, mientras que los sólidos son rígidos y conservan su forma.

5. ¿Cuál es la prueba de que todos los átomos y moléculas neutros ejercen fuerzas de atracción entre sí?

6. Abra la simulación de los estados de la materia de PhET (http://openstax.org/l/16phetvisual) para responder las siguientes preguntas:
(a) Seleccione la pestaña "Solid, Liquid, Gas" (Sólido, Líquido o Gas). Explore seleccionando diferentes sustancias, calentando y enfriando los sistemas, y cambiando el estado. ¿Qué similitudes observa entre las cuatro sustancias de cada fase (sólido, líquido, gas)? ¿Qué diferencias nota?
(b) En cada sustancia, seleccione cada uno de los estados y registre las temperaturas dadas. ¿Cómo se correlacionan las temperaturas dadas para cada estado con las fuerzas de sus atracciones intermoleculares? Explique.
(c) Seleccione la pestaña "Interaction Potential" (Potencial de Interacción) y utilice los átomos de neón por defecto. Mueve el átomo de Ne a la derecha y observe cómo cambia la energía potencial. Seleccione el botón de Fuerza Total, y mueva el átomo de Ne como antes. ¿Cuándo la fuerza total sobre cada átomo es atractiva y lo suficientemente grande como para importar? A continuación, seleccione el botón Fuerzas de los componentes y mueva el átomo de Ne. ¿Cuándo se equilibran las fuerzas de atracción (Van der Waals) y de repulsión (solapamiento de electrones)? ¿Cómo se relaciona esto con el gráfico de energía potencial frente a la distancia entre átomos? Explique.

7. Defina lo siguiente y dé un ejemplo de cada uno:
(a) fuerza de dispersión
(b) atracción dipolo-dipolo
(c) enlace de hidrógeno

8. Los tipos de fuerzas intermoleculares en una sustancia son idénticos tanto si se trata de un sólido como de un líquido o un gas. ¿Por qué entonces una sustancia cambia de fase de gas a líquido o a sólido?

9. ¿Por qué los puntos de ebullición de los gases nobles aumentan en el orden He < Ne < Ar < Kr < Xe?

10. El neón y el HF tienen aproximadamente las mismas masas moleculares.
(a) Explique por qué los puntos de ebullición del Neón y del HF son diferentes.
(b) Compare el cambio en los puntos de ebullición de Ne, Ar, Kr y Xe con el cambio de los puntos de ebullición de HF, HCl, HBr y HI, y explique la diferencia entre los cambios con el aumento de la masa atómica o molecular.

11. Ordene cada uno de los siguientes conjuntos de compuestos en orden de aumento de la temperatura del punto de ebullición:
(a) HCl, H_2O, SiH_4
(b) F_2, Cl_2, Br_2
(c) CH_4, C_2H_6, C_3H_8
(d) O_2, NO, N_2

12. La masa molecular del butanol, C_4H_9OH, es de 74,14; la del etilenglicol, $CH_2(OH)CH_2OH$, es de 62,08, pero sus puntos de ebullición son de 117,2 °C y 174 °C, respectivamente. Explique el motivo de la diferencia.

13. Con base en las atracciones intermoleculares, explique las diferencias en los puntos de ebullición *del n-butano* (–1 °C) y del cloroetano (12 °C), que tienen masas molares similares.

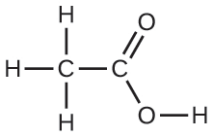
14. Con base en los momentos dipolares o en los enlaces de hidrógeno, explique de forma cualitativa las diferencias en los puntos de ebullición de la acetona (56,2 °C) y del 1-propanol (97,4 °C), que tienen masas molares similares.

15. El punto de fusión del $H_2O(s)$ es 0 °C. ¿Esperaría que el punto de fusión del $H_2S(s)$ fuera -85 °C, 0 °C o 185 °C? Explique su respuesta.

16. El silano (SiH_4), la fosfina (PH_3) y el sulfuro de hidrógeno (H_2S) se funden a -185 °C, -133 °C y –85 °C, respectivamente. ¿Qué sugiere esto sobre el carácter polar y las atracciones intermoleculares de los tres compuestos?

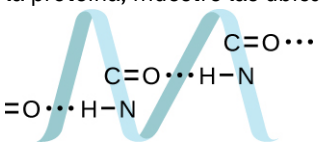
17. Explique por qué un enlace de hidrógeno entre dos moléculas de agua es más débil que un enlace de hidrógeno entre dos moléculas de fluoruro de hidrógeno.

18. En determinadas condiciones, las moléculas de ácido acético, CH_3COOH, forman "dímeros", pares de moléculas de ácido acético que se mantienen unidas por fuertes atracciones intermoleculares:



Dibuje un dímero de ácido acético, mostrando cómo se mantienen unidas dos moléculas de CH_3COOH, e indicando el tipo de IMF responsable.

19. Las proteínas son cadenas de aminoácidos que pueden formarse en diversas disposiciones, una de las cuales es la hélice. ¿Qué tipo de IMF es responsable de mantener la hebra de proteína en esta forma? En la imagen de la proteína, muestre las ubicaciones de las IMF que mantienen la proteína unida:

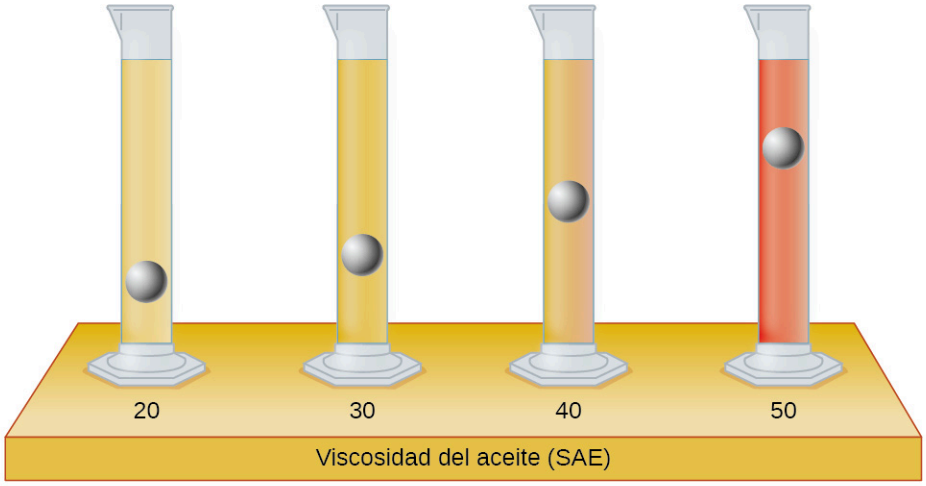


20. La densidad del NH_3 líquido es de 0,64 g/mL; la densidad del NH_3 gaseoso a condiciones estándar de temperatura y presión (STP) es de 0,0007 g/mL. Explique la diferencia entre las densidades de estas dos fases.

21. Identifique las fuerzas intermoleculares presentes en los siguientes sólidos:
(a) CH_3CH_2OH
(b) $CH_3CH_2CH_3$
(c) CH_3CH_2Cl

10.2 Propiedades de los líquidos

22. Los tubos de ensayo mostrados aquí contienen cantidades iguales de los aceites de motor especificados. Se dejaron caer esferas metálicas idénticas al mismo tiempo en cada uno de los tubos, y un breve momento después, las esferas habían caído a las alturas indicadas en la ilustración.
Clasifique los aceites de motor por orden de mayor viscosidad y explique su razonamiento:



23. Aunque el acero es más denso que el agua, se puede hacer flotar una aguja de acero o un clip colocados con cuidado a lo largo de la superficie del agua tranquila. Explique a nivel molecular cómo eso es posible.

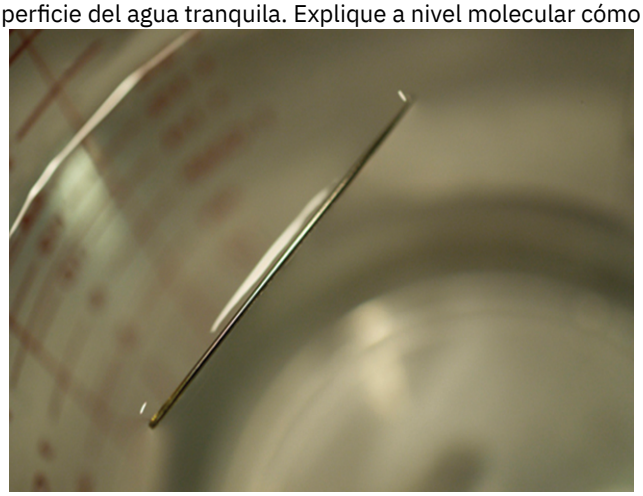
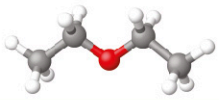
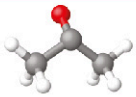
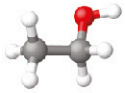
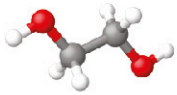


FIGURA 10.67 (créditos: Cory Zanker).

24. Aquí se muestran los valores de tensión superficial y viscosidad del éter dietílico, la acetona, el etanol y el etilenglicol.

Compuesto	Molécula	Tensión superficial (mN/m)	Viscosidad (mPa s)
éter dietílico $C_2H_5OC_2H_5$		17	0,22
acetona CH_3COCH_3		23	0,31
etanol C_2H_5OH		22	1,07
etilenglicol $CH_2(OH)CH_2(OH)$		48	16,1

(a) Explique sus diferencias de viscosidad en función del tamaño y la forma de sus moléculas y sus IMF.
(b) Explique sus diferencias de tensión superficial en función del tamaño y la forma de sus moléculas y sus IMF:

25. Es posible que haya oído a alguien utilizar la figura retórica "más lento que la melaza en invierno" para describir un proceso que ocurre lentamente. Explique por qué es una expresión adecuada, utilizando conceptos de tamaño y forma molecular, interacciones moleculares y el efecto del cambio de temperatura.

26. A menudo se recomienda dejar el motor del automóvil al ralentí para que se caliente antes de conducir, especialmente en los días fríos de invierno. Aunque el beneficio del ralentí prolongado es dudoso, es cierto que un motor caliente es más eficiente en cuanto a combustible que uno frío. Explique la razón de ello.

27. En esta tabla se indican la tensión superficial y la viscosidad del agua a diferentes temperaturas.

Agua	Tensión superficial (mN/m)	Viscosidad (mPa s)
0 °C	75,6	1,79
20 °C	72,8	1,00
60 °C	66,2	0,47
100 °C	58,9	0,28

(a) Al aumentar la temperatura, ¿qué ocurre con la tensión superficial del agua? Explique por qué ocurre esto, en términos de interacciones moleculares y el efecto del cambio de temperatura.
(b) Al aumentar la temperatura, ¿qué ocurre con la viscosidad del agua? Explique por qué ocurre esto, en términos de interacciones moleculares y el efecto del cambio de temperatura.

28. A 25 °C, ¿a qué altura subirá el agua en un tubo capilar de vidrio con un diámetro interior de 0,63 mm? Consulte el Ejemplo 10.4 para obtener la información necesaria.

29. El agua sube en un tubo capilar de vidrio hasta una altura de 17 cm. ¿Cuál es el diámetro del tubo capilar?

10.3 Transiciones de fase

30. Se añade calor al agua hirviendo. Explique por qué la temperatura del agua hirviendo no cambia. ¿Qué cambia?

31. Se añade calor al hielo a 0 °C. Explique por qué la temperatura del hielo no cambia. ¿Qué cambia?

32. ¿Qué rasgo caracteriza el equilibrio dinámico entre un líquido y su vapor en un recipiente cerrado?

33. Identifique dos observaciones comunes que indiquen que algunos líquidos tienen presiones de vapor suficientes para evaporarse notablemente

34. Identifique dos observaciones comunes que indiquen que algunos sólidos, como el hielo seco y las bolas de naftalina, tienen presiones de vapor suficientes para sublimarse.
35. ¿Cuál es la relación entre las fuerzas intermoleculares de un líquido y su presión de vapor?
36. ¿Cuál es la relación entre las fuerzas intermoleculares de un sólido y su temperatura de fusión?
37. ¿Por qué la gasolina derramada se evapora más rápidamente en un día caluroso que en un día frío?
38. El tetracloruro de carbono, CCl_4, se utilizaba antiguamente como disolvente de limpieza en seco, pero ya no se utiliza porque es cancerígeno. A 57,8 °C, la presión de vapor del CCl_4 es de 54,0 kPa, y su entalpía de vaporización es de 33,05 kJ/mol. Utilice esta información para estimar el punto de ebullición normal del CCl_4.
39. ¿Cuándo el punto de ebullición de un líquido es igual a su punto de ebullición normal?
40. ¿En qué se diferencia la ebullición de un líquido de su evaporación?
41. Utilice la información de la Figura 10.24 para estimar el punto de ebullición del agua en Denver cuando la presión atmosférica es de 83,3 kPa.
42. Una jeringa a una temperatura de 20 °C se llena de éter líquido de forma que no queda espacio para ningún vapor. Si la temperatura se mantiene constante y se retira el émbolo para crear un volumen que pueda ser ocupado por el vapor, ¿cuál sería la presión aproximada del vapor producido?
43. Explique las siguientes observaciones:
(a) Se tarda más en cocinar un huevo en Ft. Davis, Texas (altitud, 5.000 pies sobre el nivel del mar) que en Boston (a nivel del mar).
(b) La transpiración es un mecanismo de enfriamiento del cuerpo.
44. La entalpía de vaporización del agua es mayor que su entalpía de fusión. Explique por qué.
45. Explique por qué las entalpías molares de vaporización de las siguientes sustancias aumentan en el orden $CH_4 < C_2H_6 < C_3H_8$, aunque el tipo de IMF (dispersión) sea el mismo.
46. Explique por qué las entalpías de vaporización de las siguientes sustancias aumentan en el orden $CH_4 < NH_3 < H_2O$, aunque las tres sustancias tengan aproximadamente la misma masa molar.
47. La entalpía de vaporización del $CO_2(l)$ es de 9,8 kJ/mol. ¿Esperaría que la entalpía de vaporización del $CS_2(l)$ fuera de 28 kJ/mol, 9,8 kJ/mol o -8,4 kJ/mol? Discuta la plausibilidad de cada una de estas respuestas.
48. La molécula de fluoruro de hidrógeno, HF, es más polar que una molécula de agua, H_2O (por ejemplo, tiene un momento dipolar mayor), y sin embargo la entalpía molar de vaporización del fluoruro de hidrógeno líquido es menor que la del agua. Explique.
49. El cloruro de etilo (punto de ebullición, 13 °C) se utiliza como anestésico local. Cuando el líquido se rocía sobre la piel, la enfría lo suficiente como para congelarla y adormecerla. Explique el efecto de enfriamiento del cloruro de etilo líquido.
50. ¿Cuál contiene los compuestos enumerados correctamente en orden de aumento de los puntos de ebullición?
(a) $N_2 < CS_2 < H_2O < KCl$
(b) $H_2O < N_2 < CS_2 < KCl$
(c) $N_2 < KCl < CS_2 < H_2O$
(d) $CS_2 < N_2 < KCl < H_2O$
(e) $KCl < H_2O < CS_2 < N_2$
51. ¿Cuánto calor se necesita para convertir 422 g de H_2O líquido a 23,5 °C en vapor a 150 °C?
52. La evaporación del sudor requiere energía y, por tanto, aleja el exceso de calor del cuerpo. Una parte del agua que bebe puede convertirse en sudor y evaporarse. Si bebe una botella de agua de 20 onzas que ha estado en el refrigerador a 3,8 °C, ¿cuánto calor se necesita para convertir toda esa agua en sudor y luego en vapor? (Nota: Su temperatura corporal es de 36,6 °C. Para resolver este problema, suponga que las propiedades térmicas del sudor son las mismas que las del agua).
53. El tetracloruro de titanio, $TiCl_4$, tiene un punto de fusión de -23,2 °C y una $\Delta H_{\text{fusión}}$ = 9,37 kJ/mol.
(a) ¿Cuánta energía se necesita para fundir 263,1 g de $TiCl_4$?
(b) En el $TiCl_4$, que probablemente tendrá la mayor magnitud: ¿$\Delta H_{\text{fusión}}$ o $\Delta H_{\text{vaporización}}$? Explique su razonamiento.

10.4 Diagramas de fase

54. A partir del diagrama de fases del agua (Figura 10.31), determine el estado del agua en:
(a) 35 °C y 85 kPa
(b) −15 °C y 40 kPa
(c) −15 °C y 0,1 kPa
(d) 75 °C y 3 kPa
(e) 40 °C y 0,1 kPa
(f) 60 °C y 50 kPa

55. ¿Qué cambios de fase se producen cuando el agua se somete a una presión variable a una temperatura constante de 0,005 °C? ¿A 40 °C? ¿A −40 °C?

56. Las ollas a presión permiten que los alimentos se cocinen más rápido porque la mayor presión dentro de la olla a presión aumenta la temperatura de ebullición del agua. Una determinada olla a presión tiene una válvula de seguridad que se ajusta para ventilar el vapor si la presión supera las 3,4 atm. ¿Cuál es la temperatura máxima aproximada que se puede alcanzar dentro de esta olla a presión? Explique su razonamiento.

57. A partir del diagrama de fases del dióxido de carbono en la Figura 10.34, determine el estado del CO_2 en:
(a) 20 °C y 1.000 kPa
(b) 10 °C y 2.000 kPa
(c) 10 °C y 100 kPa
(d) −40 °C y 500 kPa
(e) −80 °C y 1500 kPa
(f) −80 °C y 10 kPa

58. Determine los cambios de fase que experimenta el dióxido de carbono al aumentar la presión a una temperatura constante de (a) −50 °C y (b) 50 °C. ¿Si la temperatura se mantiene a −40 °C? ¿A 20 °C? (consulte el diagrama de fases en la Figura 10.34.)

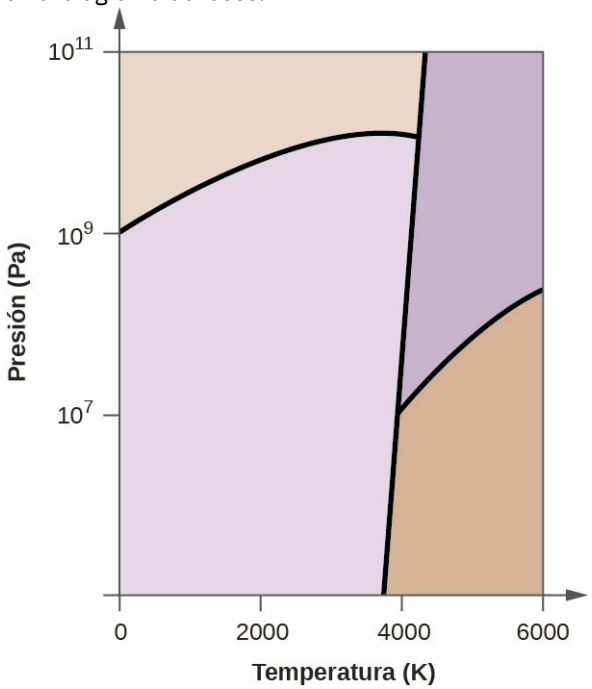
59. Considere un cilindro que contiene una mezcla de dióxido de carbono líquido en equilibrio con el dióxido de carbono gaseoso a una presión inicial de 65 atm y una temperatura de 20 °C. Esboce un gráfico que represente el cambio en la presión del cilindro con el tiempo a medida que se libera el dióxido de carbono gaseoso a temperatura constante.

60. El hielo seco, $CO_2(s)$, no se funde a presión atmosférica. Se sublima a una temperatura de −78 °C. ¿Cuál es la menor presión a la que el $CO_2(s)$ se fundirá para dar $CO_2(l)$? ¿A qué temperatura aproximadamente se produce esto? (Vea el diagrama de fases en la Figura 10.34).

61. Si una fuerte tormenta provoca la pérdida de electricidad, puede ser necesario utilizar un tendedero para secar la ropa. En muchas partes del país, en pleno invierno, la ropa se congela rápidamente cuando se cuelga en el tendedero. Si no nieva, ¿se secarán igualmente? Explique su respuesta.

62. ¿Es posible licuar el nitrógeno a temperatura ambiente (unos 25 °C)? ¿Es posible licuar el dióxido de azufre a temperatura ambiente? Explique sus respuestas.

63. El carbono elemental tiene una fase gaseosa, una fase líquida y dos fases sólidas diferentes, como se muestra en el diagrama de fases:



(a) En el diagrama de fases, rotule las regiones de gas y líquido.
(b) El grafito es la fase más estable del carbono en condiciones normales. En el diagrama de fases, rotule la fase de grafito.
(c) Si el grafito en condiciones normales se calienta a 2500 K mientras se aumenta la presión a 10^{10} Pa, se convierte en diamante. Etiquete la fase de diamante.
(d) Encierre en un círculo cada punto triple del diagrama de fases.
(e) ¿En qué fase existe el carbono a 5.000 K y 10^{8} Pa?
(f) Si la temperatura de una muestra de carbono aumenta de 3.000 K a 5.000 K a una presión constante de 10^{6} Pa, ¿qué transición de fase se produce, si se produce?

10.5 El estado sólido de la materia

64. ¿Qué tipos de líquidos suelen formar sólidos amorfos?
65. A temperaturas muy bajas, el oxígeno, O_2, se congela y forma un sólido cristalino. ¿Cómo se describe mejor estos cristales?
(a) iónico
(b) red covalente
(c) metálico
(d) amorfo
(e) cristales moleculares
66. Al enfriarse, el aceite de oliva se solidifica lentamente y forma un sólido en un rango de temperaturas. ¿Cómo se describe mejor el sólido?
(a) iónico
(b) red covalente
(c) metálico
(d) amorfo
(e) cristales moleculares
67. Explique por qué el hielo, que es un sólido cristalino, tiene una temperatura de fusión de 0 °C, mientras que la mantequilla, que es un sólido amorfo, se ablanda en un rango de temperaturas.

68. Identifique el tipo de sólido cristalino (metálico, covalente de red, iónico o molecular) formado por cada una de las siguientes sustancias:
(a) SiO_2
(b) KCl
(c) Cu
(d) CO_2
(e) C (diamante)
(f) $BaSO_4$
(g) NH_3
(h) NH_4F
(i) C_2H_5OH

69. Identifique el tipo de sólido cristalino (metálico, covalente de red, iónico o molecular) que cada una de las siguientes sustancias forma:
(a) $CaCl_2$
(b) SiC
(c) N_2
(d) Fe
(e) C (grafito)
(f) $CH_3CH_2CH_2CH_3$
(g) HCl
(h) NH_4NO_3
(i) K_3PO_4

70. Clasifique cada sustancia de la tabla como sólido metálico, iónico, molecular o de red covalente:

Sustancia	Apariencia	Punto de fusión	Conductividad eléctrica	Solubilidad en agua
X	brillante, maleable	1500 °C	alto	insoluble
Y	suave, amarillo	113 °C	ninguno	insoluble
Z	duro, blanco	800 °C	solo si se funde/se disuelve	soluble

71. Clasifique cada sustancia de la tabla como sólido metálico, iónico, molecular o de red covalente:

Sustancia	Apariencia	Punto de fusión	Conductividad eléctrica	Solubilidad en agua
X	frágil, blanco	800 °C	solo si se funde/se disuelve	soluble
Y	brillante, maleable	1100 °C	alto	insoluble
Z	duro, incoloro	3550 °C	ninguno	insoluble

72. Identifique las siguientes sustancias como sólidos iónicos, metálicos, de red covalente o moleculares:
La sustancia A es maleable, dúctil, conduce bien la electricidad y tiene un punto de fusión de 1135 °C. La sustancia B es frágil, no conduce la electricidad como sólido pero sí cuando está fundido y tiene un punto de fusión de 2072 °C. La sustancia C es muy dura, no conduce la electricidad y tiene un punto de fusión de 3440 °C. La sustancia D es blanda, no conduce la electricidad y tiene un punto de fusión de 185 °C.

73. La sustancia A es brillante, conduce bien la electricidad y se funde a 975 °C. La sustancia A es probablemente a(n):
(a) sólido iónico
(b) sólido metálico
(c) sólido molecular
(d) sólido de red covalente

74. La sustancia B es dura, no conduce la electricidad y se funde a 1200 °C. La sustancia B es probablemente a(n):
(a) sólido iónico
(b) sólido metálico
(c) sólido molecular
(d) sólido de red covalente

10.6 Estructuras de red en los sólidos cristalinos

75. Describa la estructura cristalina del hierro, que cristaliza con dos átomos metálicos equivalentes en una celda unitaria cúbica.

76. Describa la estructura cristalina del Pt, que cristaliza con cuatro átomos metálicos equivalentes en una celda unitaria cúbica.

77. ¿Cuál es el número de coordinación de un átomo de cromo en la estructura cúbica centrada en el cuerpo del cromo?

78. ¿Cuál es el número de coordinación de un átomo de aluminio en la estructura cúbica centrada en la cara del aluminio?

79. El cobalto metálico cristaliza en una estructura hexagonal compacta. ¿Cuál es el número de coordinación de un átomo de cobalto?

80. El níquel metálico cristaliza en una estructura cúbica compacta. ¿Cuál es el número de coordinación de un átomo de níquel?

81. El tungsteno cristaliza en una celda cúbica centrada en el cuerpo con una longitud de arista de 3,165 Å.
(a) ¿Cuál es el radio atómico del wolframio en esta estructura?
(b) Calcule la densidad del tungsteno.

82. El platino (radio atómico = 1,38 Å) cristaliza en una estructura cúbica muy compacta. Calcule la longitud de la arista de la celda unitaria cúbica centrada en la cara y la densidad del platino.

83. El bario cristaliza en una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo con una longitud de arista de 5,025 Å.
(a) ¿Cuál es el radio atómico del bario en esta estructura?
(b) Calcule la densidad del bario.

84. El aluminio (radio atómico = 1,43 Å) cristaliza en una estructura cúbica compacta. Calcule la longitud de la arista de la celda unitaria cúbica centrada en la cara y la densidad del aluminio.

85. La densidad del aluminio es de 2,7 g/cm^3; la del silicio es de 2,3 g/cm^3. Explique por qué el Si tiene la densidad más baja a pesar de tener átomos más pesados.

86. El espacio libre de un metal puede hallarse restando el volumen de los átomos de una celda unitaria del volumen de la celda. Calcule el porcentaje de espacio libre en cada una de las tres celosías cúbicas si todos los átomos de cada una tienen el mismo tamaño y tocan a sus vecinos más cercanos. ¿Cuál de estas estructuras representa el empaque más eficiente? Es decir, ¿cuáles son los paquetes con menos espacio no utilizado?

87. El sulfuro de cadmio, a veces utilizado como pigmento amarillo por los artistas, cristaliza con cadmio, ocupando la mitad de los agujeros tetraédricos en un conjunto de iones sulfuro con un empaquetamiento compacto. ¿Cuál es la fórmula del sulfuro de cadmio? Explique su respuesta.

88. Es un compuesto de cadmio, estaño y fósforo que se utiliza en la fabricación de algunos semiconductores. Cristaliza con el cadmio, para ocupar la cuarta parte de los agujeros tetraédricos y el estaño, para ocupar la cuarta parte de los agujeros tetraédricos en un empaquetamiento compacto de iones de fosfuro. ¿Cuál es la fórmula del compuesto? Explique su respuesta.

89. ¿Cuál es la fórmula del óxido magnético de cobalto que se usa en las cintas de grabación y que cristaliza con átomos de cobalto que ocupan una octava parte de los agujeros tetraédricos y la mitad de los agujeros octaédricos en un conjunto de empaquetamiento compacto de iones de óxido?

90. Un compuesto que contiene zinc, aluminio y azufre cristaliza con un conjunto de iones de sulfuro lo más parecido posible. Los iones de zinc se encuentran en una octava parte de los agujeros tetraédricos y los de aluminio en la mitad de los agujeros octaédricos. ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto?

91. Un compuesto de talio y yodo cristaliza en un conjunto cúbico simple de iones de yoduro con iones de talio en todos los huecos cúbicos. ¿Cuál es la fórmula de este yoduro? Explique su respuesta.

92. ¿Cuál de los siguientes elementos reacciona con el azufre para formar un sólido en el que los átomos de azufre forman un conjunto compacto con todos los agujeros octaédricos ocupados? ¿Li, Na, Be, Ca o Al?

93. ¿Cuál es el porcentaje en masa de titanio en el rutilo, un mineral que contiene titanio y oxígeno, si la estructura puede describirse como un conjunto de iones de óxido con la mitad de los huecos octaédricos? ¿Cuál es el número de oxidación del titanio?

94. Explique por qué los cloruros de metales alcalinos NaCl y CsCl, químicamente similares, tienen estructuras diferentes, mientras que el NaCl y el MnS, químicamente diferentes, tienen la misma estructura.

95. A medida que los minerales se formaban a partir del magma fundido, diferentes iones ocupaban los mismos cites en los cristales. El litio suele aparecer junto con el magnesio en los minerales a pesar de la diferencia de carga de sus iones. Sugiera una explicación.

96. El yoduro de rubidio cristaliza con una celda unitaria cúbica que contiene iones de yoduro en las esquinas y un ion de rubidio en el centro. ¿Cuál es la fórmula del compuesto?

97. Uno de los diversos óxidos de manganeso cristaliza con una celda unitaria cúbica que contiene iones de manganeso en las esquinas y en el centro. Los iones de óxido se encuentran en el centro de cada borde de la celda unitaria. ¿Cuál es la fórmula del compuesto?

98. El NaH cristaliza con la misma estructura cristalina que el NaCl. La longitud de la arista de la celda cúbica del NaH es de 4,880 Å.
(a) Calcule el radio iónico del H^-. (El radio iónico del Li^+ es de 0,95 Å).
(b) Calcule la densidad del NaH.

99. El yoduro de talio(I) cristaliza con la misma estructura que el CsCl. La longitud del borde de la celda unitaria del TlI es de 4,20 Å. Calcule el radio iónico del TI^+. (El radio iónico de I^- es de 2,16 Å.)

100. Una celda unitaria cúbica contiene iones de manganeso en las esquinas e iones de flúor en el centro de cada arista.
(a) ¿Cuál es la fórmula empírica de este compuesto? Explique su respuesta.
(b) ¿Cuál es el número de coordinación del ion Mn^{3+}?
(c) Calcule la longitud del borde de la celda unitaria si el radio de un ion Mn^{3+} es de 0,65 A.
(d) Calcula la densidad del compuesto.

101. ¿Cuál es la distancia entre los planos del cristal que difractan los rayos X con una longitud de onda de 1,541 nm a un ángulo θ de 15,55° (reflexión de primer orden)?

102. Un difractómetro que utiliza rayos X con una longitud de onda de 0,2287 nm produjo un pico de difracción de primer orden para un ángulo de cristal θ = 16,21°. Determine el espacio entre los planos difractantes en este cristal.

103. Un metal con una separación entre planos igual a 0,4164 nm difracta los rayos X con una longitud de onda de 0,2879 nm. ¿Cuál es el ángulo de difracción del pico de difracción de primer orden?

104. El oro cristaliza en una celda unitaria cúbica centrada en la cara. La reflexión de segundo orden (n = 2) de los rayos X para los planos que conforman la parte superior e inferior de las celdas unitarias está en θ = 22,20°. La longitud de onda de los rayos X es de 1,54 Å. ¿Cuál es la densidad del oro metálico?

105. Cuando un electrón de un átomo de molibdeno excitado cae de la capa L a la K, se emite un rayo X. Estos rayos X se difractan con un ángulo de 7,75° por planos con una separación de 2,64 Å. ¿Cuál es la diferencia de energía entre la capa K y la capa L en el molibdeno suponiendo una difracción de primer orden?

CAPÍTULO 11
Soluciones y coloides

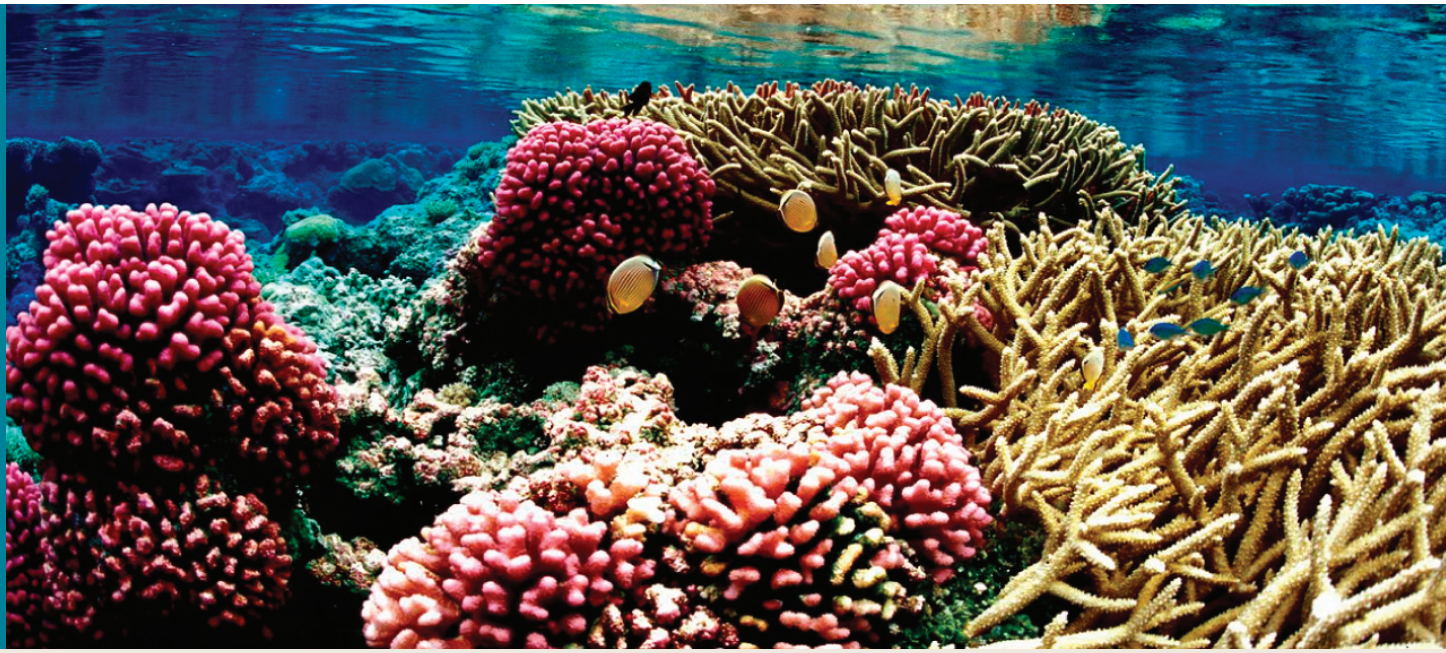


FIGURA 11.1 Los arrecifes de coral, como este del Refugio Nacional de Vida Silvestre del Atolón de Palmyra, son vitales para el ecosistema de los océanos de la Tierra. La salud de los arrecifes de coral y de toda la vida marina depende de la composición química específica de la compleja mezcla conocida como agua de mar (créditos: modificación del trabajo de "Servicio de Pesca y Vida Silvestre de los EE. UU. [U.S. Fish and Wildlife Service, USFWS] - Región del Pacífico"/Wikimedia Commons).

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

11.1 El proceso de disolución
11.2 Electrolitos
11.3 Solubilidad
11.4 Propiedades coligativas
11.5 Coloides

INTRODUCCIÓN Los arrecifes de coral albergan alrededor del 25 % de todas las especies marinas. Los amenaza el cambio climático, la acidificación de los océanos y la contaminación del agua, todo lo cual cambia la composición de la solución conocida como agua de mar. El oxígeno disuelto en el agua de mar es fundamental para las criaturas marinas, pero a medida que los océanos se calientan, el oxígeno se vuelve menos soluble. A medida que aumenta la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera, aumenta la concentración de dióxido de carbono en los océanos, lo que contribuye a la acidificación oceánica. Los arrecifes de coral son especialmente sensibles a la acidificación del océano, ya que los exoesqueletos de los pólipos de coral son solubles en soluciones ácidas. Los seres humanos contribuyen a cambiar la composición del agua del mar al permitir que la escorrentía agrícola y otras formas de contaminación afecten a nuestros océanos.

Las soluciones son cruciales para los procesos que sustentan la vida y para muchos otros procesos que implican reacciones químicas. En este capítulo se considera la naturaleza de las soluciones y se examinan los factores que determinan la formación de una solución y las propiedades que puede tener. También se analizan las propiedades de los coloides, que son las mezclas que contienen partículas dispersas de mayor tamaño que las moléculas e iones de las soluciones típicas.

11.1 El proceso de disolución

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir las propiedades básicas de las soluciones y cómo se forman.
- Predecir si una mezcla dada dará lugar a una solución con base en las propiedades moleculares de sus componentes.
- Explique por qué algunas soluciones producen o absorben calor cuando se forman.

En un capítulo anterior de este texto se presentaron las *soluciones*, que se definen como mezclas homogéneas de dos o más sustancias. A menudo, uno de los componentes de una solución está presente en una concentración significativamente mayor, en cuyo caso se denomina *solvente*. Los otros componentes de la solución presentes en concentraciones relativamente menores se llaman *solutos*. El azúcar es un sólido covalente compuesto por moléculas de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Cuando este compuesto se disuelve en el agua, sus moléculas se distribuyen uniformemente entre las moléculas del agua:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11}(aq)$$

El subíndice "*aq*" en la ecuación significa que las moléculas de sacarosa son solutos y, por tanto, están *dispersas individualmente* en la *solución acuosa* (el agua es el solvente). Aunque las moléculas de sacarosa son más pesadas que las de agua, permanecen dispersas en la solución; la gravedad no hace que se "asienten" con el tiempo.

El dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$, es un compuesto iónico formado por iones incoloros de potasio, K^+, e iones anaranjados de dicromato, $Cr_2O_7{}^{2-}$. Cuando se añade una pequeña cantidad de dicromato de potasio sólido al agua, el compuesto se disuelve y se disocia para dar lugar a iones de potasio e iones de dicromato distribuidos uniformemente en la mezcla (Figura 11.2), como se indica en esta ecuación:

$$K_2Cr_2O_7(s) \longrightarrow 2K^+(aq) + Cr_2O_7{}^{2-}(aq)$$

Al igual que la mezcla de azúcar y agua, esta mezcla también es una solución acuosa. Sus solutos, los iones potasio y dicromato, permanecen dispersos individualmente entre las moléculas del solvente (agua).



FIGURA 11.2 Cuando el dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) se mezcla con agua forma una solución homogénea de color naranja (créditos: modificación del trabajo de Mark Ott).

ENLACE AL APRENDIZAJE

Visite este laboratorio virtual (http://openstax.org/l/16Phetsugar) para ver simulaciones de la disolución de sustancias covalentes e iónicas comunes (azúcar y sal) en agua.

El agua se utiliza tan a menudo como solvente que la palabra solución ha llegado a implicar una solución acuosa para muchas personas. Sin embargo, casi cualquier gas, líquido o sólido puede actuar como solvente. Muchas **aleaciones** son soluciones sólidas de un metal disuelto en otro; por ejemplo, las monedas estadounidenses de cinco céntimos contienen níquel disuelto en cobre. El aire es una solución gaseosa, una mezcla homogénea de nitrógeno, oxígeno y otros gases. El oxígeno (un gas), el alcohol (un líquido) y el azúcar (un sólido) se disuelven en agua (un líquido) para formar soluciones líquidas. La Tabla 11.1 da ejemplos de varias soluciones diferentes y de las fases de los solutos y los solventes.

Diferentes tipos de soluciones

Solución	Soluto	Solvente
aire	$O_2(g)$	$N_2(g)$
bebidas no alcohólicas[1]	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$
hidrógeno en paladio	$H_2(g)$	$Pd(s)$
alcohol para fricciones	$H_2O(l)$	$C_3H_8O(l)$ (2-propanol)
agua salada	$NaCl(s)$	$H_2O(l)$
latón	$Zn(s)$	$Cu(s)$

TABLA 11.1

Las soluciones presentan estos rasgos definitorios:

- Son homogéneas; después de mezclar una solución, esta tiene la misma composición en todos los puntos (su composición es uniforme).
- El estado físico de una solución -sólida, líquida o gaseosa- suele ser el mismo que el del solvente, como demuestran los ejemplos de la Tabla 11.1.
- Los componentes de una solución están dispersos a escala molecular; consisten en una mezcla de partículas de soluto separadas (moléculas, átomos o iones), cada una de ellas estrechamente rodeada por especies de solvente.
- El soluto disuelto en una solución no se sedimenta ni se separa del solvente.
- La composición de una solución, o las concentraciones de sus componentes, pueden variar de forma continua (dentro de unos límites determinados por la *solubilidad* de los componentes, que se analizan en detalle más adelante en este capítulo).

La formación de soluciones

La formación de una solución es un ejemplo de **proceso espontáneo**, un proceso que se produce en condiciones específicas sin necesidad de energía de alguna fuente externa. A veces se agita la mezcla para acelerar el proceso de disolución, pero no es necesario; al final se formará una solución homogénea. El tema de la espontaneidad es de vital importancia para el estudio de la termodinámica química y se trata con más detalle en un capítulo posterior de este texto. Para el análisis de este capítulo, bastará con considerar dos criterios que *favorecen*, pero no garantizan, la formación espontánea de una solución:

1. una disminución de la energía interna del sistema (un cambio exotérmico, como se ha comentado en el capítulo anterior sobre termoquímica).
2. un aumento de la dispersión de la materia en el sistema (lo que indica un aumento de la *entropía* del sistema, como se verá en el capítulo posterior sobre termodinámica).

En el proceso de disolución, a menudo, pero no siempre, se produce un cambio de energía interna al absorber o evolucionar el calor. Cuando se forma una solución a partir de la distribución uniforme de las moléculas de soluto en un solvente, siempre se produce un aumento de la dispersión de la materia.

Cuando las fuerzas intermoleculares de atracción entre las especies del soluto y del solvente en una solución no son diferentes de las presentes en los componentes separados, la solución se forma sin ningún cambio de energía. Esta solución se denomina **solución ideal**. Una mezcla de gases ideales (o de gases como el helio y el argón, que se acercan mucho al comportamiento ideal) es un ejemplo de solución ideal, ya que las entidades que componen estos

1 Si se observan burbujas de gas dentro del líquido, la mezcla no es homogénea y, por tanto, no es una solución.

gases no experimentan atracciones intermoleculares significativas.

Cuando se conectan recipientes de helio y argón, los gases se mezclan espontáneamente debido a la difusión y forman una solución (Figura 11.3). La formación de esta solución implica claramente un aumento de la dispersión de la materia, ya que los átomos de helio y de argón ocupan un volumen dos veces mayor que el que cada uno ocupaba antes de la mezcla.

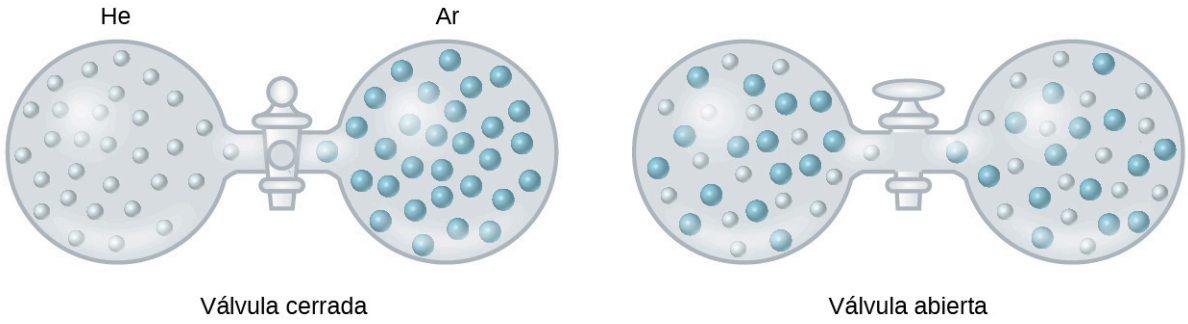


FIGURA 11.3 Las muestras de helio y argón se mezclan espontáneamente para dar una solución.

También pueden formarse soluciones ideales cuando se mezclan líquidos estructuralmente similares. Por ejemplo, las mezclas de los alcoholes metanol (CH_3OH) y etanol (C_2H_5OH) forman soluciones ideales, al igual que las mezclas de los hidrocarburos pentano, C_5H_{12}, y hexano, C_6H_{14}. Al colocar metanol y etanol, o pentano y hexano, en las bombillas mostradas en la Figura 11.3 se producirá la misma difusión y posterior mezcla de estos líquidos que se observa para los gases He y Ar (aunque a un ritmo mucho más lento), lo que da lugar a soluciones sin cambios significativos en la energía. Sin embargo, a diferencia de una mezcla de gases, los componentes de estas soluciones líquido-líquido sí experimentan fuerzas de atracción intermoleculares. Pero como las moléculas de las dos sustancias que se mezclan son estructuralmente muy similares, las fuerzas de atracción intermoleculares entre las moléculas similares y las diferentes son esencialmente las mismas, y el proceso de disolución, por lo tanto, no implica ningún aumento o disminución apreciable de la energía. Estos ejemplos ilustran cómo el aumento de la dispersión de la materia puede proporcionar por sí solo la fuerza motriz necesaria para provocar la formación espontánea de una solución. Sin embargo, en algunos casos, las magnitudes relativas de las fuerzas intermoleculares de atracción entre las especies de soluto y solvente pueden impedir la disolución.

En el proceso de disolución intervienen tres tipos de fuerzas de atracción intermoleculares: soluto-soluto, solvente-solvente y soluto-solvente. Como se ilustra en la Figura 11.4, la formación de una solución puede verse como un proceso escalonado en el que se consume energía para superar las atracciones soluto-soluto y solvente-solvente (procesos endotérmicos) y se libera cuando se establecen las atracciones soluto-solvente (un proceso exotérmico denominado **solvatación**). Las magnitudes relativas de los cambios de energía asociados a estos procesos escalonados determinan si el proceso de disolución en general liberará o absorberá energía. En algunos casos, las soluciones no se forman porque la energía necesaria para separar las especies de soluto y solvente es mucho mayor que la energía liberada por la solvatación.

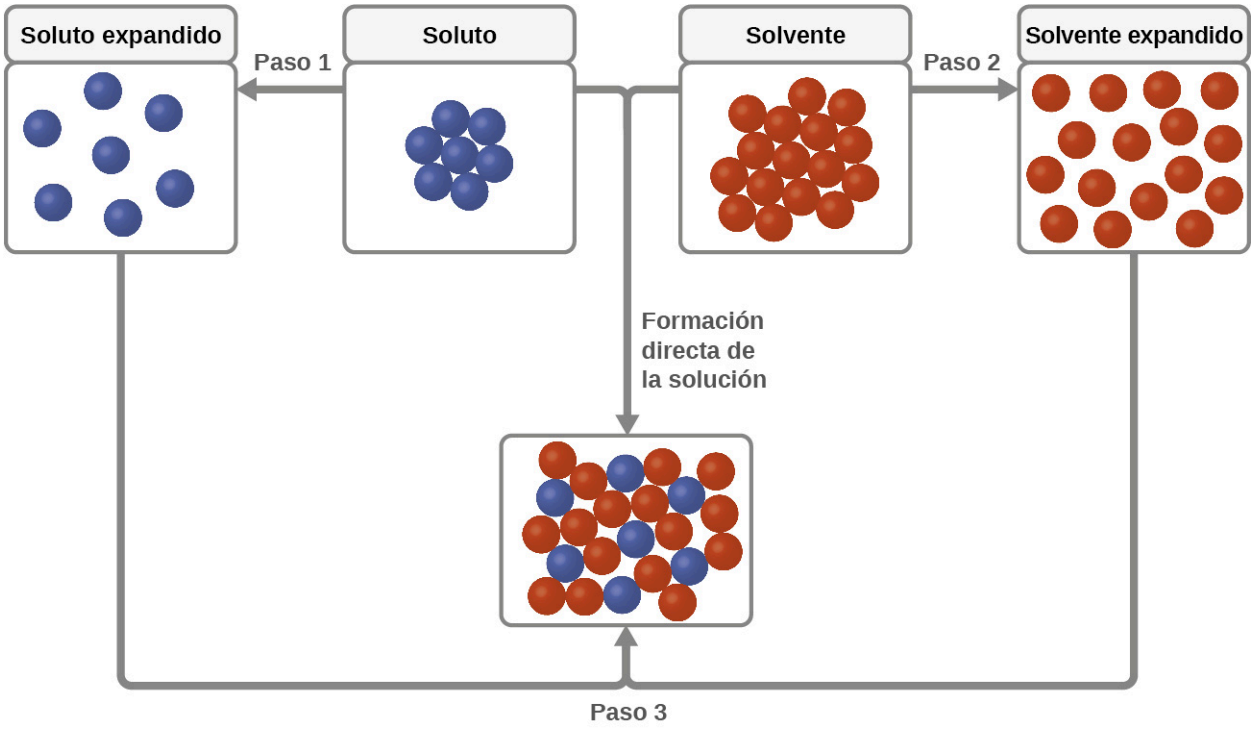


FIGURA 11.4 Esta representación esquemática de la disolución muestra un proceso escalonado que implica la separación endotérmica de las especies de soluto y solvente (pasos 1 y 2) y la disolución exotérmica (paso 3).

Consideremos el ejemplo de un compuesto iónico que se disuelve en agua. La formación de la solución requiere que las fuerzas electrostáticas entre los cationes y los aniones del compuesto (soluto-soluto) se superen por completo, ya que se establecen fuerzas de atracción entre estos iones y las moléculas de agua (soluto-solvente). El enlace de hidrógeno entre una fracción relativamente pequeña de las moléculas de agua también debe superarse para dar cabida a cualquier soluto disuelto. Si las fuerzas electrostáticas del soluto son significativamente mayores que las fuerzas de solvatación, el proceso de disolución es significativamente endotérmico y el compuesto puede no disolverse en una medida apreciable. El carbonato de calcio, principal componente de los arrecifes de coral, es un ejemplo de este tipo de compuestos iónicos "insolubles" (vea la Figura 11.1). Por otro lado, si las fuerzas de solvatación son mucho más fuertes que las fuerzas electrostáticas del compuesto, la disolución es significativamente exotérmica y el compuesto puede ser altamente soluble. Un ejemplo común de este tipo de compuesto iónico es el cloruro de sodio, comúnmente conocido como sal de mesa.

Como se señaló al principio de este módulo, la formación de soluciones espontáneas se ve favorecida, pero no garantizada, por los procesos de disolución exotérmica. Aunque muchos compuestos solubles se disuelven con la liberación de calor, algunos se disuelven de forma endotérmica. El nitrato de amonio (NH_4NO_3) es uno de esos ejemplos y se utiliza para hacer compresas frías instantáneas, como la que aparece en la Figura 11.5, que se usan para tratar lesiones. Una bolsa de plástico de paredes finas con agua se sella dentro de una bolsa más grande con NH_4NO_3 sólido. Cuando se rompe la bolsa más pequeña, se forma una solución de NH_4NO_3 que absorbe el calor del entorno (la zona lesionada a la que se aplica la compresa) y proporciona una compresa fría que disminuye la hinchazón. Las disoluciones endotérmicas como esta requieren un mayor aporte de energía para separar las especies de solutos que el que se recupera cuando los solutos se disuelven, pero son, no obstante, espontáneas debido al aumento del desorden que acompaña a la formación de la solución.



FIGURA 11.5 Una bolsa de frío instantánea se enfría cuando ciertas sales, como el nitrato de amonio, se disuelven en el agua, un proceso endotérmico.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Vea este breve video (http://openstax.org/l/16endoexo) que ilustra los procesos de disolución endotérmicos y exotérmicos.

11.2 Electrolitos

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Definir y dar ejemplos de electrolitos.
- Distinguir entre los cambios físicos y químicos que acompañan a la disolución de los electrolitos iónicos y covalentes.
- Relacionar la fuerza del electrolito con las fuerzas de atracción soluto-solvente.

Cuando algunas sustancias se disuelven en agua, sufren un cambio físico o químico que produce iones en solución. Estas sustancias constituyen una importante clase de compuestos llamados **electrolitos**. Las sustancias que no producen iones cuando se disuelven se denominan **no electrolitos**. Si el proceso físico o químico que genera los iones es esencialmente eficiente al 100 % (todo el compuesto disuelto produce iones), entonces la sustancia se conoce como un **electrolito fuerte**. Si solo una fracción relativamente pequeña de la sustancia disuelta sufre el proceso de producción de iones, se denomina **electrolito débil**.

Las sustancias pueden identificarse como fuertes, débiles o no electrolíticas midiendo la conductancia eléctrica de una solución acuosa que contenga la sustancia. Para conducir la electricidad, una sustancia debe contener especies cargadas y libremente móviles. La más conocida es la conducción de electricidad a través de cables metálicos, en cuyo caso las entidades móviles y cargadas son los electrones. Las soluciones también pueden conducir la electricidad si contienen iones disueltos, y la conductividad aumenta a medida que aumenta la concentración de iones. La aplicación de un voltaje a los electrodos sumergidos en una solución permite evaluar la concentración relativa de los iones disueltos, ya sea cuantitativamente, midiendo el flujo de corriente eléctrica, o cualitativamente, observando el brillo de una bombilla incluida en el circuito (Figura 11.6).

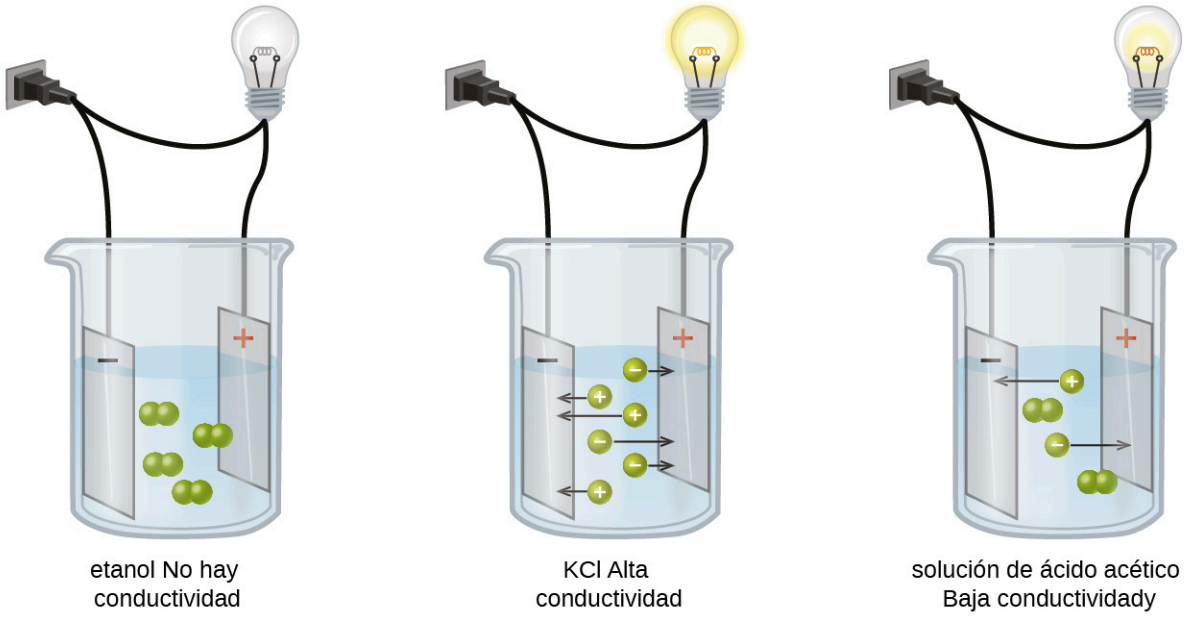


FIGURA 11.6 Las soluciones de no electrolitos, como el etanol, no contienen iones disueltos y no pueden conducir la electricidad. Las soluciones de electrolitos contienen iones que permiten el paso de la electricidad. La conductividad de una solución electrolítica está relacionada con la fuerza del electrolito.

Electrolitos iónicos

El agua y otras moléculas polares son atraídas por los iones, como se muestra en la Figura 11.7. La atracción electrostática entre un ion y una molécula con un dipolo se denomina **atracción ion-dipolo**. Estas atracciones desempeñan un papel importante en la disolución de los compuestos iónicos en el agua.

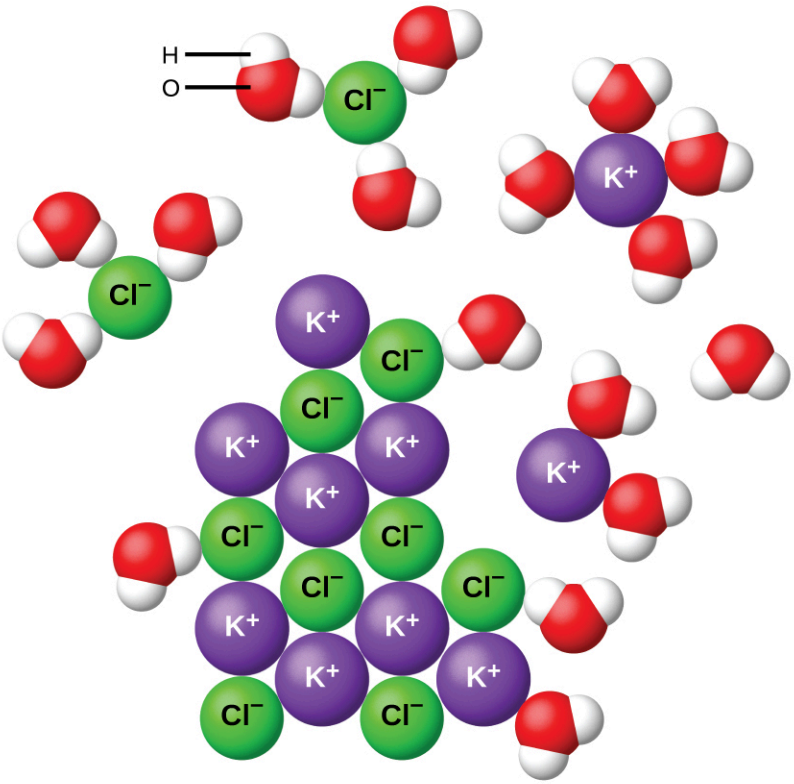


FIGURA 11.7 Al disolverse el cloruro de potasio (KCl) en el agua, los iones se hidratan. Las moléculas polares de agua son atraídas por las cargas de los iones K^+ y Cl^-. No se muestran las moléculas de agua situadas delante y detrás de los iones.

Cuando los compuestos iónicos se disuelven en agua, los iones del sólido se separan y se dispersan uniformemente por la solución porque las moléculas de agua rodean y disuelven los iones, reduciendo las fuertes fuerzas electrostáticas entre ellos. Este proceso representa un cambio físico conocido como **disociación**. En la mayoría de las condiciones, los compuestos iónicos se disocian casi por completo cuando se disuelven, por lo que se clasifican como electrolitos fuertes. Incluso con poca frecuencia, los compuestos iónicos solubles son electrolitos fuertes, ya que la pequeña cantidad que se disuelve se disociará completamente.

Considere lo que ocurre a nivel microscópico cuando se añade KCl sólido al agua. Las fuerzas iónicas dipolares atraen el extremo positivo (hidrógeno) de las moléculas polares de agua a los iones negativos de cloruro en la superficie del sólido, y atraen los extremos negativos (oxígeno) a los iones positivos de potasio. Las moléculas de agua rodean a los iones K^+ y Cl^- individuales, reduciendo las fuertes fuerzas interiónicas que unen a los iones y permitiendo que se desplacen hacia la solución como iones solvatados, como muestra la Figura 11.7. La superación de la atracción electrostática permite el movimiento independiente de cada ion hidratado en una solución diluida a medida que los iones pasan de posiciones fijas en el compuesto no disuelto a iones ampliamente dispersos y solvatados en la solución.

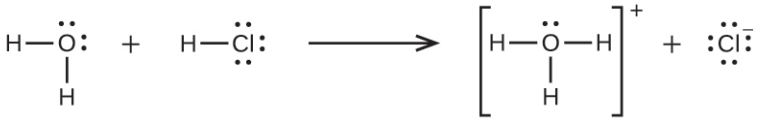
Electrolitos covalentes

El agua pura es un conductor extremadamente pobre de electricidad porque está muy poco ionizada: solo dos de cada mil millones de moléculas se ionizan a 25 °C. El agua se ioniza cuando una molécula de agua cede un protón (ion H^+) a otra molécula de agua, dando lugar a iones de hidronio e hidróxido.

$$H_2O\,(l) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

En algunos casos, las soluciones preparadas a partir de compuestos covalentes conducen la electricidad porque las moléculas del soluto reaccionan químicamente con el solvente para producir iones. Por ejemplo, el cloruro de hidrógeno puro es un gas formado por moléculas covalentes de HCl. Este gas no contiene iones. Sin embargo, una solución acuosa de HCl es muy buena conductora, lo que indica que existe una concentración apreciable de iones en la solución.

Como el HCl es un *ácido*, sus moléculas reaccionan con el agua, transfiriendo iones H^+ para formar iones hidronio (H_3O^+) e iones cloruro (Cl^-):



Esta reacción es esencialmente 100 % completa para el HCl (es decir, es un *ácido fuerte* y, en consecuencia, un electrolito fuerte). Asimismo, los ácidos y las bases débiles que solo reaccionan parcialmente generan concentraciones relativamente bajas de iones cuando se disuelven en el agua y se clasifican como electrolitos débiles. El lector puede repasar el análisis de los ácidos fuertes y débiles que se expuso en el capítulo anterior de este texto en las clases de reacciones y la estequiometría.

11.3 Solubilidad

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir los efectos de la temperatura y la presión en la solubilidad.
- Enunciar la ley de Henry y utilizarla en los cálculos de solubilidad de un gas en un líquido.
- Explicar los grados de solubilidad posibles para las soluciones líquido-líquido.

Imagine que añade una pequeña cantidad de azúcar a un vaso de agua, revuelve hasta que todo el azúcar se haya disuelto y luego añade un poco más. Puedes repetir este proceso hasta que la concentración de azúcar de la solución alcance su límite natural, un límite determinado principalmente por las fuerzas relativas de atracción soluto-soluto, soluto-disolvente y solvente-solvente que se estudiaron en los dos módulos anteriores de este capítulo. Puede estar seguro de que ha alcanzado este límite porque, por mucho tiempo que remueva la solución, sigue habiendo azúcar sin disolver. La concentración de azúcar en la solución en este punto se conoce como su solubilidad.

La **solubilidad** de un soluto en un determinado solvente es la concentración máxima que puede alcanzarse en unas condiciones determinadas cuando el proceso de disolución está *en equilibrio*.

Cuando la concentración de un soluto es igual a su solubilidad, se dice que la solución está **saturada** de ese soluto. Si la concentración del soluto es inferior a su solubilidad, se dice que la solución es **insaturada**. Una solución que contiene una concentración relativamente baja de soluto se llama diluida, y una con una concentración relativamente alta se llama concentrada.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Utilice esta simulación interactiva (http://openstax.org/l/16Phetsoluble) para preparar varias soluciones saturadas.

Se pueden preparar soluciones en las que la concentración de un soluto *supere* su solubilidad. Se dice que tales soluciones están **sobresaturadas**, y son ejemplos interesantes de estados de *no-equilibrio* (un tratamiento detallado de este importante concepto se proporciona en los capítulos del texto sobre el equilibrio). Por ejemplo, la bebida carbonatada en un recipiente abierto que aún no se ha "desinflado" está sobresaturada de gas carbónico; con el tiempo, la concentración de CO_2 disminuirá hasta alcanzar su solubilidad.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Vea este impresionante video (http://openstax.org/l/16NaAcetate) que muestra la precipitación de acetato de sodio a partir de una solución sobresaturada.

Soluciones de gases en líquidos

Como para cualquier solución, la solubilidad de un gas en un líquido se ve afectada por las fuerzas de atracción intermoleculares entre las especies del soluto y del solvente. Sin embargo, a diferencia de los solutos sólidos y líquidos, cuando un soluto gaseoso se disuelve en un solvente líquido no hay que superar ninguna atracción intermolecular (vea la Figura 11.4) , ya que los átomos o moléculas que componen un gas están muy separados y experimentan interacciones insignificantes. En consecuencia, las interacciones soluto-disolvente son el único factor energético que afecta a la solubilidad. Por ejemplo, la solubilidad en agua del oxígeno es aproximadamente tres veces mayor que la del helio (hay mayores fuerzas de dispersión entre el agua y las moléculas de oxígeno más grandes), pero 100 veces menor que la solubilidad del clorometano, $CHCl_3$ (las moléculas polares de clorometano experimentan una atracción dipolar hacia las moléculas polares de agua). Asimismo, cabe destacar que la solubilidad del oxígeno en el hexano, C_6H_{14}, es aproximadamente 20 veces mayor que en el agua, ya que existen mayores fuerzas de dispersión entre el oxígeno y las moléculas más grandes del hexano.

La temperatura es otro factor que afecta a la solubilidad, ya que la solubilidad del gas suele disminuir a medida que aumenta la temperatura (Figura 11.8). Esta relación inversa entre la temperatura y la concentración de gases disueltos es la responsable de uno de los mayores impactos de la contaminación térmica en las aguas naturales.

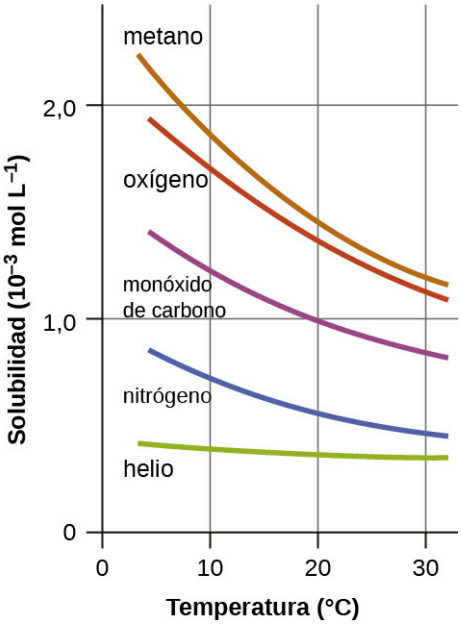


FIGURA 11.8 Las solubilidades de estos gases en el agua disminuyen al aumentar la temperatura. Todas las solubilidades se midieron con una presión constante de 101,3 kPa (1 atm) de gas sobre las soluciones.

Cuando la temperatura de un río, lago o arroyo aumenta, la solubilidad del oxígeno en el agua disminuye. La disminución de los niveles de oxígeno disuelto puede tener graves consecuencias para la salud de los ecosistemas acuáticos y, en casos graves, puede provocar la muerte de peces a gran escala (Figura 11.9).



(a) (b)

FIGURA 11.9 (a) Las pequeñas burbujas de aire en este vaso de agua enfriada se formaron cuando el agua se calentó a temperatura ambiente y la solubilidad de su aire disuelto disminuyó. (b) La disminución de la solubilidad del oxígeno en las aguas naturales sometidas a contaminación térmica puede provocar la muerte de peces a gran escala (créditos: a: modificación del trabajo de Liz West; b: modificación del trabajo del Servicio de Pesca y Vida Silvestre de los EE. UU.).

La solubilidad de un soluto gaseoso también se ve afectada por la presión parcial del soluto en el gas al que se expone la solución. La solubilidad del gas aumenta a medida que aumenta su presión. Las bebidas carbonatadas son un buen ejemplo de esta relación. El proceso de carbonatación consiste en exponer la bebida a una presión relativamente alta de gas de dióxido de carbono y luego sellar el envase de la bebida, saturando así la bebida con CO_2 a esta presión. Cuando se abre el envase de la bebida, se oye el conocido silbido al liberarse la presión del gas de dióxido de carbono, y suele verse parte del dióxido de carbono disuelto abandonando la solución en forma de pequeñas burbujas (Figura 11.10). En este punto, la bebida está *sobresaturada* de dióxido de carbono y, con el tiempo, la concentración de dióxido de carbono disuelto disminuirá hasta su valor de equilibrio y la bebida se volverá "plana".

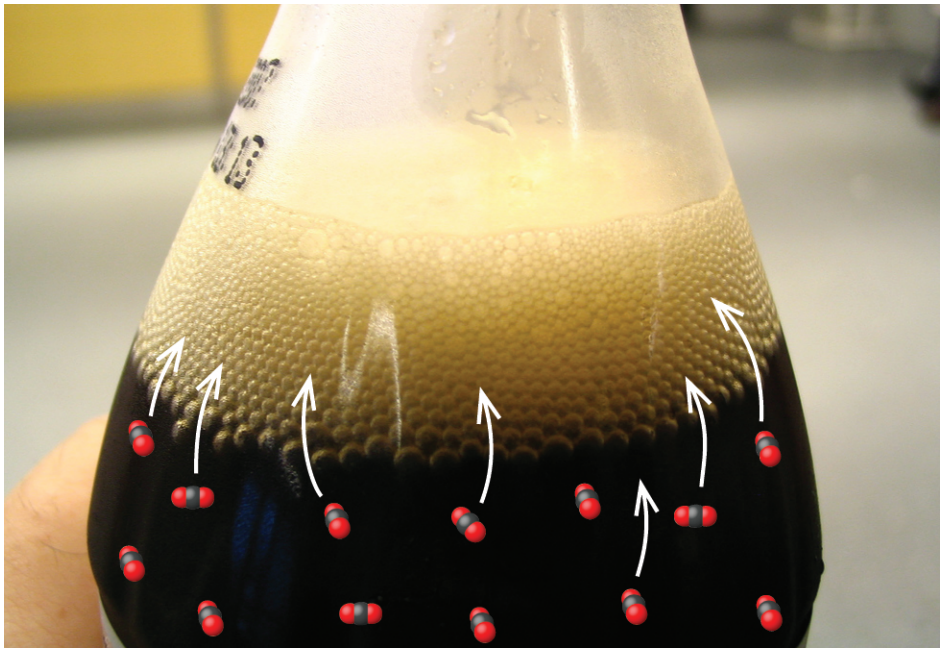


FIGURA 11.10 Al abrir la botella de bebida carbonatada se reduce la presión del dióxido de carbono *gaseoso* sobre la bebida. La solubilidad del CO_2 se reduce así, y puede verse que parte del dióxido de carbono *disuelto* sale de la solución en forma de pequeñas burbujas de gas (créditos: modificación del trabajo de Derrick Coetzee).

Para muchos solutos gaseosos, la relación entre la solubilidad, C_g, y la presión parcial, P_g, es proporcional:

$$C_g = kP_g$$

donde k es una constante de proporcionalidad que depende de las identidades del soluto gaseoso y del solvente así como de la temperatura de la solución. Esta es una proposición matemática de la **ley de Henry**: *la cantidad de un gas ideal que se disuelve en un volumen definido de líquido es directamente proporcional a la presión del gas.*

EJEMPLO 11.1

Aplicación de la ley de Henry

A 20 °C, la concentración de oxígeno disuelto en el agua expuesta al oxígeno gaseoso a una presión parcial de 101,3 kPa es de $1{,}38 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}. Utilice la ley de Henry para determinar la solubilidad del oxígeno cuando su presión parcial es de 20,7 kPa, la presión aproximada del oxígeno en la atmósfera terrestre.

Solución

Según la ley de Henry, para una solución ideal la solubilidad, C_g, de un gas ($1{,}38 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}, en este caso) es directamente proporcional a la presión, P_g, del gas no disuelto sobre la solución (101,3 kPa en este caso). Dado que se conocen tanto C_g como P_g, esta relación se puede reagrupar y utilizar para resolver k.

$$\begin{aligned} C_g &= kP_g \\ k &= \frac{C_g}{P_g} \\ &= \frac{1{,}38 \times 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}}{101{,}3\ \text{kPa}} \\ &= 1{,}36 \times 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{kPa}^{-1} \end{aligned}$$

Ahora, use k para encontrar la solubilidad a la presión más baja.

$$\begin{aligned} C_g &= kP_g \\ &\quad 1{,}36 \times 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{kPa}^{-1} \times 20{,}7\ \text{kPa} \\ &= 2{,}82 \times 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Tenga en cuenta que se pueden utilizar varias unidades para expresar las cantidades que intervienen en este tipo de cálculos. Se acepta cualquier combinación de unidades que se ajuste a las limitaciones del análisis dimensional.

Compruebe lo aprendido

La exposición de una muestra de 100,0 mL de agua a 0 °C a una atmósfera que contiene un soluto gaseoso a 152 torr produjo una disolución de $1,45 \times 10^{-3}$ g del soluto. Utilice la ley de Henry para determinar la solubilidad de este soluto gaseoso cuando su presión es de 760 torr.

Respuesta:

$7,25 \times 10^{-3}$ en 100,0 mL o 0,0725 g/L

EJEMPLO 11.2

Contaminación térmica y solubilidad del oxígeno

Una determinada especie de trucha de agua dulce requiere una concentración de oxígeno disuelto de 7,5 mg/L. ¿Podrían estos peces prosperar en un arroyo de montaña contaminado térmicamente (la temperatura del agua es de 30,0 °C, la presión parcial del oxígeno atmosférico es de 0,17 atm)? Utilice los datos de la Figura 11.8 para estimar un valor de la constante de la ley de Henry a esta temperatura.

Solución

En primer lugar, estime la constante de la ley de Henry para el oxígeno en el agua a la temperatura especificada de 30,0 °C (la Figura 11.8 indica que la solubilidad a esta temperatura es de aproximadamente ~1,2 mol/L).).

$$k = \frac{C_g}{P_g} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}/1,00 \text{ atm} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L atm}$$

A continuación, utilice el valor de *k* para calcular la solubilidad del oxígeno a la presión parcial de oxígeno especificada, 0,17 atm.

$$C_g = kP_g = (1,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L atm})\,(0,17 \text{ atm}) = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Finalmente, convierta esta concentración de oxígeno disuelto de mol/L a mg/L.

$$(2,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L})\,(32,0 \text{ g/1 mol})\,(1.000 \text{ mg/g}) = 6,4 \text{ mg/L}.$$

Esta concentración es inferior al valor mínimo requerido de 7,5 mg/L, por lo que estas truchas probablemente no prosperarían en el arroyo contaminado.

Compruebe lo aprendido

¿Qué concentración de oxígeno disuelto se espera para el arroyo de arriba cuando vuelva a tener una temperatura normal en verano de 15 °C?

Respuesta:

8,2 mg/L

La química en la vida cotidiana

Enfermedad por descompresión o "The Bends"

La enfermedad de descompresión (DCS), o "The Bends" (el malestar), es un efecto del aumento de la presión del aire inhalado por los buceadores cuando nadan bajo el agua a profundidades considerables. Además de la presión ejercida por la atmósfera, los buceadores están sometidos a una presión adicional debida al agua que tienen encima, experimentando un aumento de aproximadamente 1 atm por cada 10 m de profundidad. Por lo tanto, el aire inhalado por un buceador mientras está sumergido contiene gases a la correspondiente presión ambiental más alta, y las concentraciones de los gases disueltos en la sangre del buceador son proporcionalmente más altas según la ley de Henry.

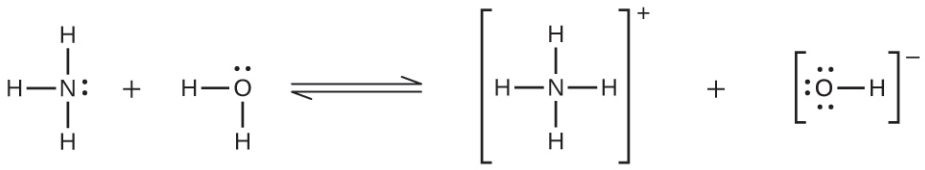
A medida que el buceador asciende a la superficie del agua, la presión ambiental disminuye y los gases disueltos se vuelven menos solubles. Si el ascenso es demasiado rápido, los gases que se escapan de la sangre del buceador pueden formar burbujas que pueden causar una serie de síntomas que van desde sarpullidos y dolor en las articulaciones hasta la parálisis y la muerte. Para evitar el DCS, los buceadores deben ascender desde las profundidades a velocidades relativamente lentas (10 o 20 m/min) o, de lo contrario, realizar varias paradas de descompresión, haciendo una pausa de varios minutos a determinadas profundidades durante el ascenso. Cuando estas medidas preventivas no funcionan, los buceadores con DCS suelen recibir terapia de oxígeno hiperbárico en recipientes presurizados llamados cámaras de descompresión (o recompresión) (Figura 11.11). Los investigadores también estudian las reacciones y defensas corporales relacionadas para desarrollar mejores pruebas y tratamientos para la enfermedad por descompresión. Por ejemplo, Ingrid Eftedal, barofisióloga especializada en las reacciones corporales al buceo, demostró que los glóbulos blancos sufren cambios químicos y genéticos como consecuencia de la enfermedad; estos pueden utilizarse potencialmente para crear pruebas de biomarcadores y otros métodos para tratar la enfermedad por descompresión.



(a) (b)

FIGURA 11.11 (a) Los buzos de la Marina estadounidense se entrenan en una cámara de recompresión. (b) Los buzos reciben oxigenoterapia hiperbárica.

Las desviaciones de la ley de Henry se observan cuando se produce una reacción química entre el soluto gaseoso y el solvente. Así, por ejemplo, la solubilidad del amoníaco en el agua aumenta más rápidamente con el aumento de la presión de lo que predice la ley, porque el amoníaco, al ser una base, reacciona en cierta medida con el agua para formar iones de amonio e iones de hidróxido.



Los gases pueden formar soluciones sobresaturadas. Si una solución de un gas en un líquido se prepara a baja temperatura o bajo presión (o ambas), a medida que la solución se calienta o se reduce la presión del gas, puede sobresaturarse. En 1986, más de 1.700 personas murieron en Camerún cuando una nube de gas, casi seguro dióxido de carbono, brotó del lago Nyos (Figura 11.12), un lago profundo en un cráter volcánico. El agua del fondo del lago Nyos está saturada de dióxido de carbono por la actividad volcánica que hay debajo. Se cree que el lago sufrió un recambio debido al calentamiento gradual desde abajo del lago, y el agua más caliente y menos densa saturada de dióxido de carbono llegó a la superficie. En consecuencia, se liberaron enormes cantidades de CO_2 disuelto, y el gas incoloro, más denso que el aire, fluyó por el valle debajo del lago y asfixió a los seres humanos y a los animales que vivían en el valle.



(a) (b)

FIGURA 11.12 (a) Se cree que la catástrofe de 1986 en la que murieron más de 1.700 personas cerca del lago Nyos, en Camerún, se produjo cuando se liberó un gran volumen de gas de dióxido de carbono del lago. (b) Desde entonces se instaló un respiradero de CO_2 que ayuda a desgasificar el lago de forma lenta y controlada y a evitar una catástrofe similar en el futuro (créditos: a: modificación del trabajo de Jack Lockwood; b: modificación del trabajo de Bill Evans).

Soluciones de líquidos en líquidos

Algunos líquidos pueden mezclarse en cualquier proporción para dar lugar a soluciones; es decir, tienen una solubilidad mutua infinita y se dice que son **miscibles**. El etanol, el ácido sulfúrico y el etilenglicol (popular por su uso como anticongelante, que aparece en la Figura 11.13) son ejemplos de líquidos que son completamente miscibles con el agua. El aceite de motor de dos tiempos es miscible con la gasolina, cuyas mezclas se utilizan como combustible lubricante para varios tipos de equipos eléctricos de exterior (motosierras, sopladores de hojas, etc.).



FIGURA 11.13 El agua y el anticongelante son miscibles; las mezclas de ambos son homogéneas en todas las proporciones (créditos: "dno1967"/Wikimedia commons).

Los líquidos miscibles son típicamente aquellos con polaridades muy similares. Pensemos, por ejemplo, en los líquidos polares o con capacidad de enlace de hidrógeno. En estos líquidos, las atracciones dipolo-dipolo (o enlace de hidrógeno) de las moléculas del soluto con las del solvente son al menos tan fuertes como las que existen entre las moléculas del soluto puro o del solvente puro. Por lo tanto, los dos tipos de moléculas se mezclan fácilmente. Del mismo modo, los líquidos no polares son miscibles entre sí porque no hay una diferencia apreciable en las

fuerzas de atracción intermolecular soluto-soluto, solvente-solvente y soluto-solvente. La solubilidad de las moléculas polares en solventes polares y de las moléculas no polares en solventes no polares es, de nuevo, una ilustración del axioma químico "lo semejante se disuelve en lo semejante".

Dos líquidos que no se mezclan de forma apreciable se denominan **inmiscibles**. Se forman capas separadas cuando se vierten líquidos inmiscibles en el mismo recipiente. La gasolina, el aceite (Figura 11.14), el benceno, el tetracloruro de carbono, algunas pinturas y muchos otros líquidos no polares son inmiscibles con el agua. Las fuerzas de atracción relativamente débiles entre las moléculas de agua polares y las moléculas de líquido no polares no son adecuadas para superar los enlaces de hidrógeno mucho más fuertes entre las moléculas de agua. La distinción entre inmiscibilidad y miscibilidad es, en realidad, una cuestión de extensión, de modo que los líquidos miscibles son de solubilidad mutua infinita, mientras que los líquidos que se dicen inmiscibles son de solubilidad mutua muy baja (aunque no nula).



FIGURA 11.14 El agua y el aceite son inmiscibles. Las mezclas de estas dos sustancias formarán dos capas separadas con el aceite menos denso flotando sobre el agua (créditos: "Yortw"/Flickr).

Se dice que dos líquidos, como el bromo y el agua, que tienen una solubilidad mutua *moderada* son **parcialmente miscibles**. Dos líquidos parcialmente miscibles suelen formar dos capas al mezclarse. En el caso de la mezcla de bromo y agua, la capa superior es agua, saturada de bromo, y la capa inferior es bromo saturado de agua. Dado que el bromo no es polar y, por tanto, no es muy soluble en agua, la capa de agua solo se decolora ligeramente por el bromo naranja brillante disuelto en ella. Dado que la solubilidad del agua en el bromo es muy baja, no hay ningún efecto notable en el color oscuro de la capa de bromo (Figura 11.15).



FIGURA 11.15 El bromo (el líquido naranja intenso de la izquierda) y el agua (el líquido claro del centro) son parcialmente miscibles. La capa superior de la mezcla de la derecha es una solución saturada de bromo en agua; la capa inferior es una solución saturada de agua en bromo (créditos: Paul Flowers).

Soluciones de sólidos en líquidos

La dependencia de la solubilidad en función de la temperatura para una serie de sólidos en agua se muestra en las curvas de solubilidad en la Figura 11.16. La revisión de estos datos indica una tendencia general de aumento de la solubilidad con la temperatura, aunque hay excepciones, como ilustra el compuesto iónico sulfato de cerio.

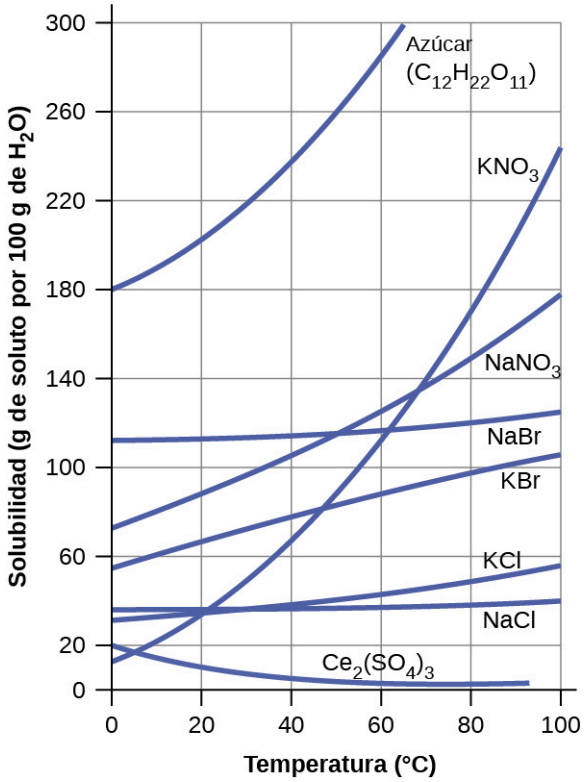


FIGURA 11.16 Este gráfico muestra cómo cambia la solubilidad de varios sólidos con la temperatura.

La dependencia de la temperatura de la solubilidad puede aprovecharse para preparar soluciones sobresaturadas

de ciertos compuestos. Una solución puede saturarse con el compuesto a una temperatura elevada (donde el soluto es más soluble) y posteriormente enfriarse a una temperatura más baja sin precipitar el soluto. La solución resultante contiene soluto a una concentración mayor que su solubilidad de equilibrio a la temperatura más baja (es decir, está sobresaturada) y es relativamente estable. La precipitación del exceso de soluto puede iniciarse añadiendo un cristal semilla (vea el video en el Enlace al aprendizaje anterior de este módulo) o agitando mecánicamente la solución. Algunos calentadores de manos, como el que aparece en la Figura 11.17, se aprovechan de este comportamiento.



FIGURA 11.17 Este calentador de manos produce calor cuando se precipita el acetato de sodio en una solución sobresaturada. La precipitación del soluto se inicia por una onda de choque mecánica generada al "chasquear" el disco metálico flexible dentro de la solución (créditos: modificación del trabajo de "Velela"/Wikimedia Commons).

ENLACE AL APRENDIZAJE

Este video (http://openstax.org/l/16handwarmer) muestra el proceso de cristalización que se produce en un calentador de manos.

11.4 Propiedades coligativas

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Expresar las concentraciones de los componentes de la solución utilizando la fracción molar y la molalidad.
- Describir el efecto de la concentración del soluto en varias propiedades de la solución (presión de vapor, punto de ebullición, punto de congelación y presión osmótica).
- Hacer cálculos utilizando las ecuaciones matemáticas que describen estos diversos efectos coligativos.
- Describir el proceso de destilación y sus aplicaciones prácticas.
- Explicar el proceso de ósmosis y describir su aplicación industrial y en la naturaleza.

Las propiedades de una solución son diferentes de las del soluto o solvente puro. Muchas propiedades de las soluciones dependen de la identidad química del soluto. En comparación con el agua pura, una solución de cloruro de hidrógeno es más ácida, una solución de amoníaco es más básica, una solución de cloruro de sodio es más densa y una solución de sacarosa es más viscosa. Sin embargo, hay algunas propiedades de las soluciones que dependen *únicamente* de la concentración total de las especies de solutos, independientemente de sus identidades. Estas **propiedades coligativas** incluyen la disminución de la presión de vapor, el aumento del punto de ebullición, el descenso crioscópico y la presión osmótica. Este pequeño conjunto de propiedades tiene una importancia fundamental en muchos fenómenos naturales y aplicaciones tecnológicas, como se describirá en este módulo.

Fracción molar y molalidad

En un capítulo anterior se introdujeron varias unidades comúnmente utilizadas para expresar las concentraciones de los componentes de la solución, cada una de las cuales ofrece ciertas ventajas para su uso en diferentes aplicaciones. Por ejemplo, la molaridad (*M*) es una unidad conveniente para utilizar en los cálculos estequiométricos, ya que se define en términos de las cantidades molares de los tipos de solutos:

$$M = \frac{\text{mol de soluto}}{\text{L de solución}}$$

Como los volúmenes de las soluciones varían con la temperatura, las concentraciones molares también variarán. Cuando se expresa en forma de molaridad, la concentración de una solución con idéntico número de tipos de soluto y solvente será diferente a distintas temperaturas, debido a la contracción/expansión de la solución. En los cálculos en los que intervienen muchas propiedades coligativas son más apropiadas las unidades de concentración con base

en el mol, cuyos valores no dependen de la temperatura. Dos de estas unidades son la *fracción molar* (presentada en el capítulo anterior sobre los gases) y *la molalidad*.

La fracción molar, *X*, de un componente es la relación entre su cantidad molar y el número total de moles de todos los componentes de la solución:

$$X_{\text{A}} = \frac{\text{mol A}}{\text{moles totales de todos los componentes}}$$

Según esta definición, la suma de las fracciones molares de todos los componentes de la solución (el solvente y todos los solutos) es igual a uno.

La molalidad es una unidad de concentración definida como la relación entre el número de moles de soluto y la masa del solvente en kilogramos:

$$m = \frac{\text{mol de soluto}}{\text{kg de solvente}}$$

Dado que estas unidades se calculan utilizando únicamente masas y cantidades molares, no varían con la temperatura y, por lo tanto son más adecuadas para aplicaciones que requieren concentraciones independientes de la temperatura, lo que incluye varias propiedades coligativas, como se describirá en este módulo del capítulo.

EJEMPLO 11.3

Cálculo de la fracción molar y la molalidad

El anticongelante de la mayoría de los radiadores de los automóviles es una mezcla de volúmenes iguales de etilenglicol y agua, con pequeñas cantidades de otros aditivos que evitan la corrosión. ¿Cuáles son (a) la fracción molar y (b) la molalidad del etilenglicol, $C_2H_4(OH)_2$, en una solución preparada a partir de $2{,}22 \times 10^3$ g de etilenglicol y $2{,}00 \times 10^3$ g de agua (aproximadamente 2 L de glicol y 2 L de agua)?

Solución

(a) La fracción molar de etilenglicol puede calcularse derivando primero las cantidades molares de ambos componentes de la solución y sustituyendo luego estas cantidades en la definición de fracción molar.

$$\text{mol } C_2H_4(OH)_2 = 2{,}22 \times 10^3 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol } C_2H_4(OH)_2}{62{,}07 \text{ g } C_2H_4(OH)_2} = 35{,}8 \text{ mol } C_2H_4(OH)_2$$

$$\text{mol } H_2O = 2{,}00 \times 10^3 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18{,}02 \text{ g } H_2O} = 111 \text{ mol } H_2O$$

$$X_{\text{etilen glicol}} = \frac{35{,}8 \text{ mol } C_2H_4(OH)_2}{(35{,}8+111) \text{ moles totales}} = 0{,}244$$

Observe que la fracción molar es una propiedad adimensional, siendo la relación de propiedades con idénticas unidades (moles).

(b) Deduzca los moles de soluto y la masa de solvente (en kg).

En primer lugar, utilice la masa dada de etilenglicol y su masa molar para encontrar los moles de soluto:

$$2{,}22 \times 10^3 \text{ g } C_2H_4(OH)_2 \left(\frac{\text{mol } C_2H_2(OH)_2}{62{,}07 \text{ g}} \right) = 35{,}8 \text{ mol } C_2H_4(OH)_2$$

A continuación, convierta la masa del agua de gramos a kilogramos:

$$2{,}00 \times 10^3 \text{ g } H_2O \left(\frac{1 \text{ kg}}{1.000 \text{ g}} \right) = 2{,}00 \text{ kg } H_2O$$

Por último, calcule la molalidad según su definición:

$$\text{molalidad} = \frac{\text{mol de soluto}}{\text{kg de solvente}}$$

$$\text{molalidad} = \frac{35{,}8 \text{ mol } C_2H_4(OH)_2}{2 \text{ kg } H_2O}$$

$$\text{molalidad} = 17{,}9\ m$$

Compruebe sus conocimientos

¿Cuáles son la fracción molar y la molalidad de una solución que contiene 0,850 g de amoníaco, NH_3, disueltos en 125 g de agua?

Respuesta:

$7{,}14 \times 10^{-3}$; 0,399 *m*

EJEMPLO 11.4

Conversión de la fracción molar y las concentraciones molares

Calcule la fracción molar de soluto y solvente en una disolución de 3,0 *m* de cloruro sódico.

Solución

La conversión de una unidad de concentración a otra se realiza comparando primero las dos definiciones de unidad. En este caso, ambas unidades tienen el mismo numerador (moles de soluto) pero diferentes denominadores. La concentración molal proporcionada puede escribirse como:

$$\frac{3{,}0 \text{ mol de NaCl}}{1 \text{ kg } H_2O}$$

El numerador de la fracción molar de esta solución es, por tanto, 3,0 moles de NaCl. El denominador puede calcularse obteniendo la cantidad molar de agua correspondiente a 1,0 kg.

$$1{,}0 \text{ kg } H_2O \left(\frac{1.000 \text{ g}}{1 \text{ kg}}\right)\left(\frac{\text{mol } H_2O}{18{,}02 \text{ g}}\right) = 55 \text{ mol } H_2O$$

y luego sustituya estas cantidades molares en la definición de fracción molar.

$$X_{H_2O} = \frac{\text{mol } H_2O}{\text{mol de NaCl} + \text{mol } H_2O}$$

$$X_{H_2O} = \frac{55 \text{ mol } H_2O}{3{,}0 \text{ mol de NaCl} + 55 \text{ mol } H_2O}$$

$$X_{H_2O} = 0{,}95$$

$$X_{NaCl} = \frac{\text{mol de NaCl}}{\text{mol de NaCl} + \text{mol } H_2O}$$

$$X_{NaCl} = \frac{3{,}0 \text{ moles NaCl}}{3{,}0 \text{ mol de NaCl} + 55 \text{ mol } H_2O}$$

$$X_{NaCl} = 0{,}052$$

Compruebe lo aprendido

La fracción molar de yodo, I_2, disuelto en diclorometano, CH_2Cl_2, es 0,115. ¿Cuál es la concentración molal, *m*, de yodo en esta solución?

Respuesta:

1,50 *m*

EJEMPLO 11.5

Conversiones de molalidad y molaridad

La infusión intravenosa de una solución acuosa de glucosa 0,556 *M* (densidad de 1,04 g/mL) forma parte de algunas terapias de recuperación postoperatoria. ¿Cuál es la concentración molar de glucosa en esta solución?

Solución

La concentración molal proporcionada puede escribirse explícitamente como

$$M = 0{,}556 \text{ moles de glucosa/1 L de solución}$$

Considere la definición de molalidad:

$$m = \text{mol de solución/kg de solvente}$$

La cantidad de glucosa en 1 L de esta solución es de 0,556 moles, por lo que se necesita la masa de agua en este volumen de solución.

Primero, calcule la masa de 1,00 L de la solución:

$$(1{,}0 \text{ L sol})\,(1{,}04 \text{ g/mL})\,(1.000 \text{ mL/1L})\,(1 \text{ kg/1.000 g}) = 1{,}04 \text{ kg sol}$$

Esta es la masa del agua y de su soluto, la glucosa, por lo que hay que restar la masa de la glucosa. Calcule la masa de la glucosa a partir de su cantidad molar:

$$(0{,}556 \text{ moles de glucosa})\,(180{,}2 \text{ g/1 mol}) = 100{,}2 \text{ g o } 0{,}1002 \text{ kg}$$

Restando la masa de glucosa se obtiene la masa de agua en la solución:

$$1{,}04 \text{ solución en kg} - 0{,}1002 \text{ kg de glucosa} = 0{,}94 \text{ kg de agua}$$

Finalmente, la molalidad de la glucosa en esta solución se calcula como

$$m = 0{,}556 \text{ moles de glucosa/0,94 kg de agua} = 0{,}59 \text{ m}$$

Compruebe lo aprendido

El ácido nítrico, $HNO_3(aq)$, está disponible comercialmente como solución acuosa de 33,7 m (densidad = 1,35 g/mL). ¿Cuál es la molaridad de esta solución?

Respuesta:

14,6 M

Reducción de la presión de vapor

Como se describe en el capítulo sobre líquidos y sólidos, la presión de vapor de equilibrio de un líquido es la presión ejercida por su fase gaseosa cuando la vaporización y la condensación se producen a igual velocidad:

$$\text{líquido} \rightleftharpoons \text{gas}$$

La disolución de una sustancia no volátil en un líquido volátil provoca una disminución de la presión de vapor del líquido. Este fenómeno puede racionalizarse considerando el efecto de las moléculas de soluto que se añaden en los procesos de vaporización y condensación del líquido. Para vaporizar, las moléculas de solvente deben estar presentes en la superficie de la solución. La presencia del soluto disminuye el área superficial disponible para las moléculas de solvente y, por tanto, reduce la velocidad de vaporización de este. Dado que la tasa de condensación no se ve afectada por la presencia del soluto, el resultado neto es que el equilibrio de vaporización-condensación se alcanza con menos moléculas de solvente en la fase de vapor (es decir, a una menor presión de vapor) (Figura 11.18). Aunque esta interpretación es útil, no tiene en cuenta varios aspectos importantes de la naturaleza coligativa de la disminución de la presión de vapor. Una explicación más rigurosa se refiere a la propiedad de la *entropía*, tema que se tratará en un capítulo posterior del texto sobre termodinámica. Para entender la disminución de la presión de vapor de un líquido, es pertinente señalar que la naturaleza más dispersa de la materia en una solución, en comparación con las fases separadas de solvente y soluto, sirve para estabilizar eficazmente las

moléculas de solvente y dificultar su vaporización. El resultado es una presión de vapor más baja, y un punto de ebullición consecuentemente más alto, como se describe en la siguiente sección de este módulo.

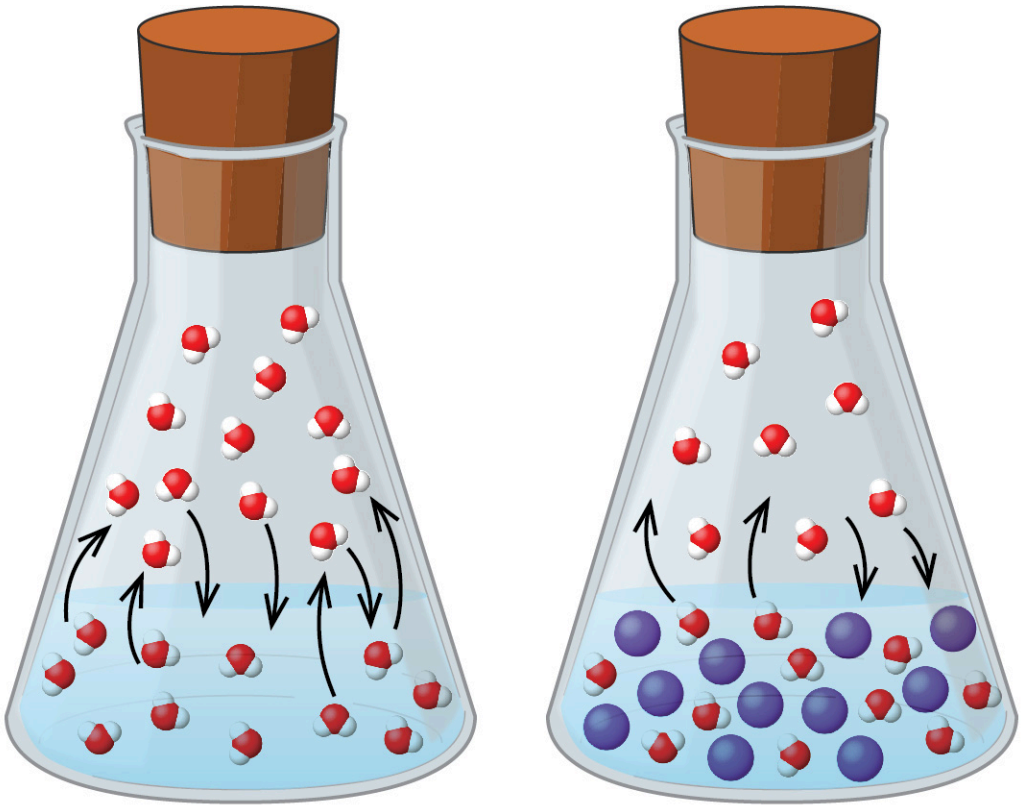


FIGURA 11.18 La presencia de solutos no volátiles disminuye la presión de vapor de una solución al impedir la evaporación de las moléculas del solvente.

La relación entre las presiones de vapor de los componentes de la solución y las concentraciones de dichos componentes se describe mediante la **ley de Raoult**: *la presión parcial ejercida por cualquier componente de una solución ideal es igual a la presión de vapor del componente puro multiplicada por su fracción molar en la solución.*

$$P_{\mathrm{A}} = X_{\mathrm{A}} P_{\mathrm{A}}^{*}$$

donde P_{A} es la presión parcial ejercida por el componente A en la solución, P_{A}^{*} es la presión de vapor de A puro, y X_{A} es la fracción molar de A en la solución.

Recordando que la presión total de una mezcla gaseosa es igual a la suma de las presiones parciales de todos sus componentes (ley de presiones parciales de Dalton), la presión de vapor total ejercida por una solución que contiene *i* componentes es

$$P_{\text{solución}} = \sum_{i} P_i = \sum_{i} X_i P_i^{*}$$

Una sustancia no volátil es aquella cuya presión de vapor es despreciable ($P^{*} \approx 0$), por lo que la presión de vapor sobre una solución que solo contiene solutos no volátiles se debe únicamente al solvente:

$$P_{\text{solución}} = X_{\text{solvente}} P_{\text{solvente}}^{*}$$

EJEMPLO 11.6

Cálculo de la presión de vapor

Calcule la presión de vapor de una solución ideal que contiene 92,1 g de glicerina, $C_3H_5(OH)_3$, y 184,4 g de etanol,

C_2H_5OH, a 40 °C. La presión de vapor del etanol puro es de 0,178 atm a 40 °C. La glicerina es esencialmente no volátil a esta temperatura.

Solución

Como el solvente es el único componente volátil de esta solución, su presión de vapor puede calcularse según la ley de Raoult como

$$P_{\text{solución}} = X_{\text{solvente}} P^*_{\text{solvente}}$$

En primer lugar, calcule las cantidades molares de cada componente de la solución utilizando los datos de masa proporcionados.

$$92{,}1 \cancel{\text{ g } C_3H_5(OH)_3} \times \frac{1 \text{ mol } C_3H_5(OH)_3}{92{,}094 \cancel{\text{ g } C_3H_5(OH)_3}} = 1{,}00 \text{ mol } C_3H_5(OH)_3$$

$$184{,}4 \cancel{\text{ g } C_2H_5OH} \times \frac{1 \text{ mol } C_2H_5OH}{46{,}069 \cancel{\text{ g } C_2H_5OH}} = 4{,}000 \text{ mol } C_2H_5OH$$

A continuación, calcule la fracción molar del solvente (etanol) y utilice la ley de Raoult para calcular la presión de vapor de la solución.

$$X_{C_2H_5OH} = \frac{4{,}000 \text{ mol}}{(1{,}00 \text{ mol} + 4{,}000 \text{ mol})} = 0{,}800$$

$$P_{\text{solv}} = X_{\text{solv}} P^*_{\text{solv}} = 0{,}800 \times 0{,}178 \text{ atm} = 0{,}142 \text{ atm}$$

Compruebe lo aprendido

Una solución contiene 5,00 g de urea, $CO(NH_2)_2$ (un soluto no volátil) y 0,100 kg de agua. Si la presión de vapor del agua pura a 25 °C es de 23,7 torr, ¿cuál es la presión de vapor de la solución suponiendo un comportamiento ideal?

Respuesta:

23,4 torr

Destilación de soluciones

Las soluciones cuyos componentes tienen presiones de vapor significativamente diferentes pueden separarse mediante un proceso de vaporización selectiva conocido como destilación. Consideremos el caso simple de una mezcla de dos líquidos volátiles, A y B, siendo A el líquido más volátil. La ley de Raoult puede utilizarse para demostrar que el vapor sobre la solución está enriquecido en el componente A, es decir, la fracción molar de A en el vapor es mayor que la fracción molar de A en el líquido (consulte el ejercicio 65 del final del capítulo). Al calentar adecuadamente la mezcla, el componente A puede vaporizarse, condensarse y recogerse, separándose efectivamente del componente B.

La destilación se aplica ampliamente tanto en el laboratorio como en la industria, y se usa para refinar el petróleo, para aislar productos de fermentación y para purificar el agua. Un aparato típico para destilaciones a escala de laboratorio se muestra en la Figura 11.19.

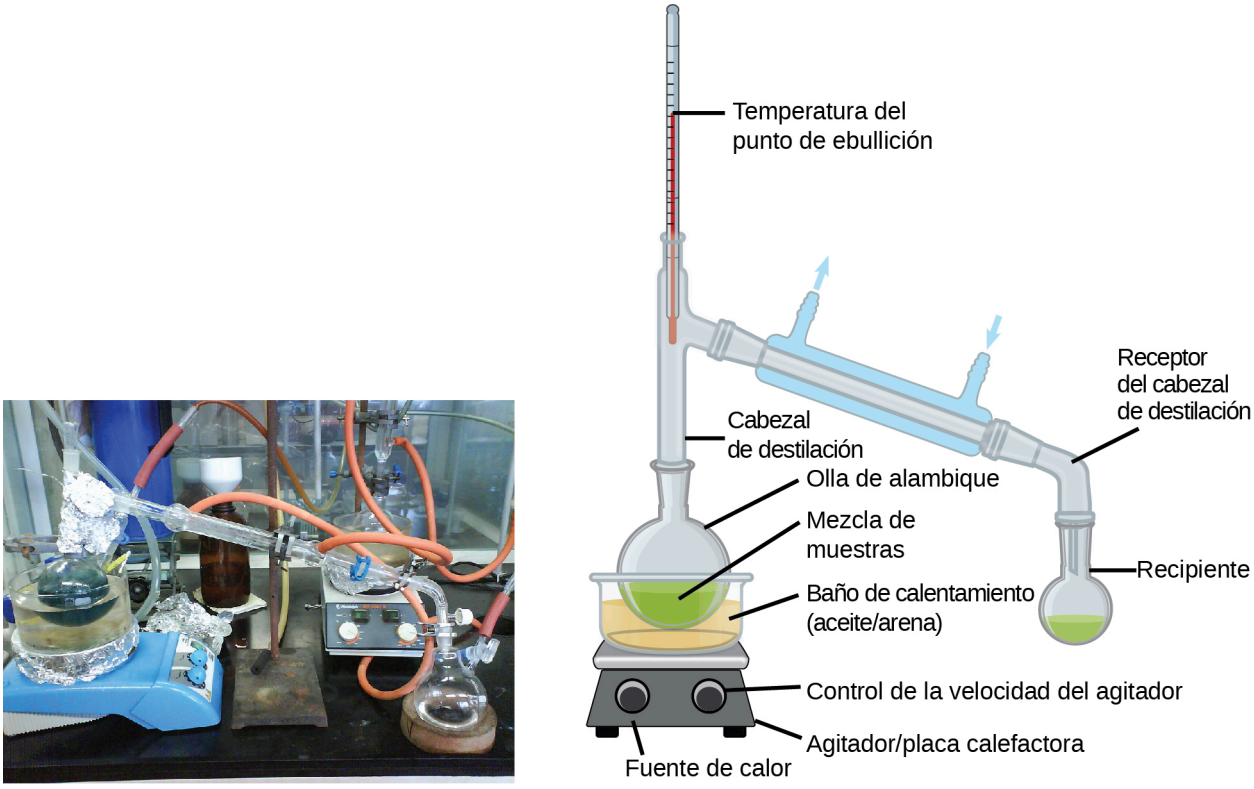


FIGURA 11.19 Se muestra una unidad de destilación típica de laboratorio en (a) una fotografía y (b) un diagrama esquemático de los componentes (créditos: a: modificación del trabajo de "Rifleman82"/Wikimedia commons; b: modificación del trabajo de "Slashme"/Wikimedia Commons).

Las refinerías de petróleo utilizan la *destilación fraccionada* a gran escala para separar los componentes del crudo. El petróleo crudo se calienta a altas temperaturas en la base de una *columna de fraccionamiento* alta, vaporizando muchos de los componentes que suben dentro de la columna. A medida que los componentes vaporizados alcanzan zonas adecuadamente frías durante su ascenso, se condensan y se recogen. Los líquidos recogidos son mezclas más sencillas de hidrocarburos y otros compuestos del petróleo que tienen una composición adecuada para diversas aplicaciones (por ejemplo, gasóleo, queroseno, gasolina), como se muestra en la Figura 11.20.

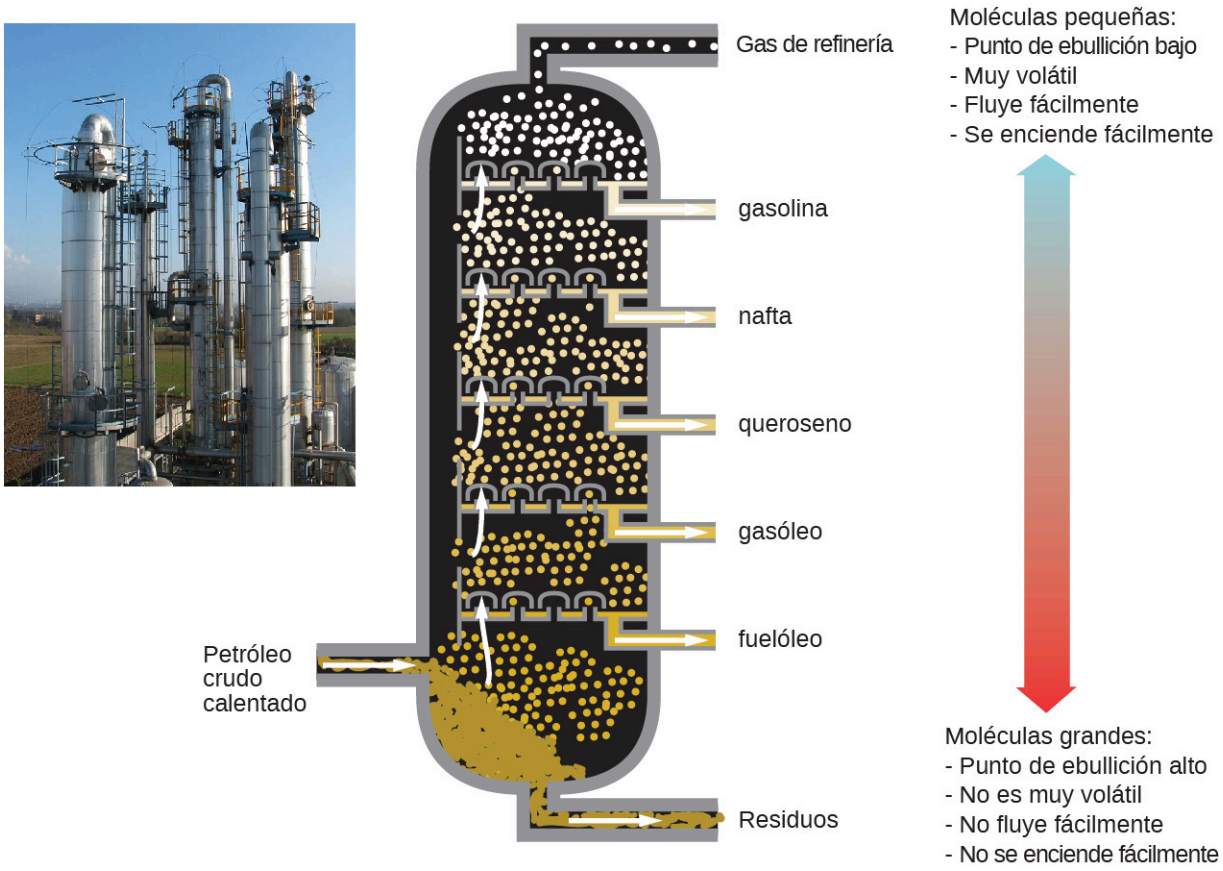


FIGURA 11.20 El petróleo crudo es una mezcla compleja que se separa mediante destilación fraccionada a gran escala para aislar varias mezclas más simples.

Elevación del punto de ebullición

Como se describe en el capítulo sobre líquidos y sólidos, el *punto de ebullición* de un líquido es la temperatura a la que su presión de vapor es igual a la presión atmosférica ambiente. Dado que la presión de vapor de una solución disminuye debido a la presencia de solutos no volátiles, es lógico que el punto de ebullición de la solución aumente posteriormente. La presión de vapor aumenta con la temperatura, por lo que una solución requerirá una temperatura más alta que la del solvente puro para alcanzar cualquier presión de vapor, incluso una equivalente a la de la atmósfera circundante. El aumento del punto de ebullición que se observa cuando un soluto no volátil se disuelve en un solvente, ΔT_b, se denomina **aumento del punto de ebullición** y es directamente proporcional a la concentración molar de las especies de soluto:

$$\Delta T_b = K_b m$$

donde K_b es la **constante de aumento del punto de ebullición**, o la *constante ebulloscópica* y m es la concentración molal (molalidad) de todas las especies de solutos.

Las constantes del aumento del punto de ebullición son propiedades características que dependen de la identidad del solvente. Los valores de K_b para varios solventes figuran en la Tabla 11.2.

Constante de aumento del punto de ebullición y constante crioscópica de varios solventes

Solvente	Punto de ebullición (°C a 1 atm)	K_b (°Cm^{-1})	Punto de congelación (°C a 1 atm)	K_f (°Cm^{-1})
agua	100,0	0,512	0,0	1,86
acetato de hidrógeno	118,1	3,07	16,6	3,9
benceno	80,1	2,53	5,5	5,12
cloroformo	61,26	3,63	-63,5	4,68
nitrobenceno	210,9	5,24	5,67	8,1

TABLA 11.2

La medida en que se reduce la presión de vapor de un solvente y aumenta el punto de ebullición depende del número total de partículas de soluto presentes en una cantidad determinada de solvente, no de la masa o el tamaño o las identidades químicas de las partículas. Una solución acuosa de 1 *m* de sacarosa (342 g/mol) y una solución acuosa de 1 *m* de etilenglicol (62 g/mol) tendrán el mismo punto de ebullición porque cada solución tiene un mol de partículas de soluto (moléculas) por kilogramo de solvente.

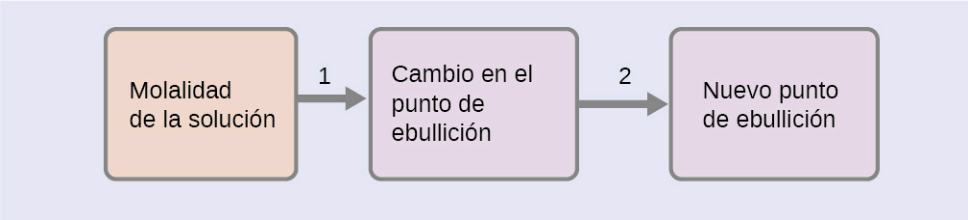
EJEMPLO 11.7

Cálculo del punto de ebullición de una solución

Suponiendo el comportamiento de una solución ideal, ¿cuál es el punto de ebullición de una solución de 0,33 *m* de un soluto no volátil en benceno?

Solución

Utilice la ecuación que relaciona el aumento del punto de ebullición con la molalidad del soluto para resolver este problema en dos pasos.



Paso 1. *Calcule el cambio en el punto de ebullición.*

$$\Delta T_b = K_b m = 2{,}53\ ^\circ\text{C}\ m^{-1} \times 0{,}33\ m = 0{,}83\ ^\circ\text{C}$$

Paso 2. *Añada el aumento del punto de ebullición al punto de ebullición del solvente puro.*

$$\text{Temperatura de ebullición} = 80{,}1\ ^\circ\text{C} + 0{,}83\ ^\circ\text{C} = 80{,}9\ ^\circ\text{C}_{\text{(carbono 14)}}.$$

Compruebe lo aprendido

Suponiendo el comportamiento de una solución ideal, ¿cuál es el punto de ebullición del anticongelante descrito en el Ejemplo 11.3?

Respuesta:

109,2 °C

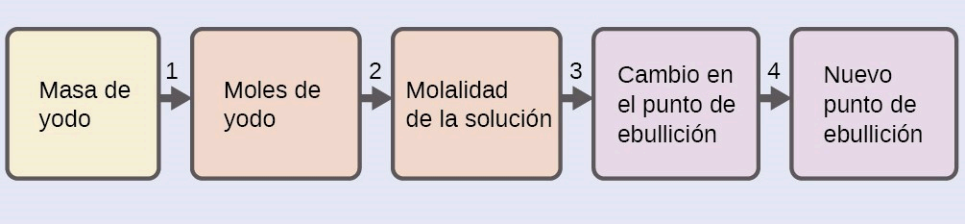
EJEMPLO 11.8

El punto de ebullición de una solución de yodo

Halle el punto de ebullición de una solución de 92,1 g de yodo, I_2, en 800,0 g de cloroformo, $CHCl_3$, suponiendo que el yodo no es volátil y que la solución es ideal.

Solución

A continuación se expone un enfoque de cuatro pasos para resolver este problema.



Paso 1. *Convierte de gramos a moles de* I_2 *utilizando la masa molar de* I_2 *en el factor de conversión de unidades.*
Resultado: 0,363 moles
Paso 2. *Determine la molalidad de la solución a partir del número de moles de soluto y la masa de solvente, en kilogramos.*
Resultado: 0,454 *m*
Paso 3. *Utilice la proporcionalidad directa entre el cambio en el punto de ebullición y la concentración molar para determinar cuánto cambia el punto de ebullición.*
Resultado: 1,65 °C
Paso 4. *Determine el nuevo punto de ebullición a partir del punto de ebullición del solvente puro y del cambio.*
Resultado: 62,91 °C
Compruebe cada resultado como una autoevaluación.

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es el punto de ebullición de una solución de 1,0 g de glicerina, $C_3H_5(OH)_3$, en 47,8 g de agua? Supongamos una solución ideal.

Respuesta:

100,12 °C

Descenso crioscópico

Las soluciones se congelan a temperaturas más bajas que los líquidos puros. Este fenómeno se aprovecha en los esquemas de "descongelación" que utilizan sal (Figura 11.21), cloruro de calcio o urea para derretir el hielo en las carreteras y aceras, y en el uso del etilenglicol como "anticongelante" en los radiadores de los automóviles. El agua de mar se congela a una temperatura inferior a la del agua dulce, por lo que los océanos ártico y antártico permanecen sin congelar incluso a temperaturas inferiores a 0 °C (al igual que los fluidos corporales de los peces y otros animales marinos de sangre fría que viven en estos océanos).



FIGURA 11.21 Para derretir el hielo se utiliza sal gema (NaCl), cloruro de calcio ($CaCl_2$) o una mezcla de ambos (créditos: modificación del trabajo de Eddie Welker).

La disminución del punto de congelación de una solución diluida respecto a la del solvente puro, ΔT_f, se denomina **descenso crioscópico** y es directamente proporcional a la concentración molar del soluto.

$$\Delta T_f = K_f m$$

donde m es la concentración molar del soluto y K_f se denomina **constante del descenso crioscópico** (o *constante crioscópica*). Al igual que en el caso de las constantes del aumento del punto de ebullición, se trata de propiedades características cuyos valores dependen de la identidad química del solvente. Los valores de K_f para varios solventes figuran en la Tabla 11.2.

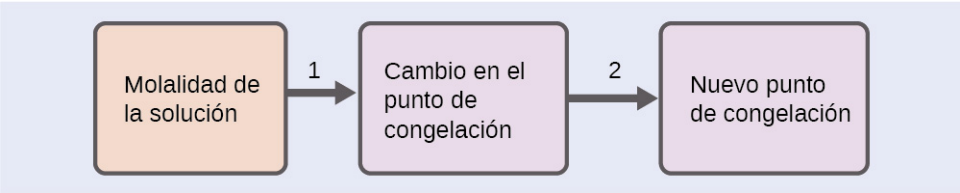
EJEMPLO 11.9

Cálculo del punto de congelación de una solución

Suponiendo el comportamiento de una solución ideal, ¿cuál es el punto de congelación de la solución de 0,33 *m* de un soluto no volátil no electrolítico en benceno descrito en el Ejemplo 11.4?

Solución

Utilice la ecuación que relaciona el descenso crioscópico con la molalidad del soluto para resolver este problema en dos pasos.



Paso 1. *Calcule el cambio en el punto de congelación.*

$$\Delta T_f = K_f m = 5{,}12\ ^\circ\text{C}\ m^{-1} \times 0{,}33\ m = 1{,}7\ ^\circ\text{C}$$

Paso 2. *Reste el cambio de punto de congelación observado del punto de congelación del solvente puro.*

$$\text{Temperatura de congelación} = 5{,}5\ ^\circ\text{C} - 1{,}7\ ^\circ\text{C} = 3{,}8\ ^\circ\text{C}\ (\text{carbono 14}).$$

Compruebe lo aprendido

Suponiendo el comportamiento de una solución ideal, ¿cuál es el punto de congelación de una solución de 1,85 *m* de un soluto no volátil no electrolítico en nitrobenceno?

Respuesta:

−9,3 °C

La química en la vida cotidiana

Propiedades coligativas y deshielo

El cloruro de sodio y sus análogos del grupo 2, el cloruro de calcio y el cloruro de magnesio, se utilizan a menudo para descongelar carreteras y aceras, debido a que una solución de cualquiera de estas sales tendrá un punto de congelación inferior a 0 °C, el punto de congelación del agua pura. Las sales metálicas del grupo 2 se mezclan con frecuencia con el cloruro de sodio ("sal gema"), más barato y más fácil de conseguir, para su uso en las carreteras, ya que tienden a ser algo menos corrosivas que el NaCl, y proporcionan una mayor disminución del punto de congelación, ya que se disocian para dar lugar a tres partículas por unidad de fórmula, en lugar de dos partículas como el cloruro de sodio.

Dado que estos compuestos iónicos tienden a acelerar la corrosión del metal, no sería buena idea utilizarlos en el anticongelante del radiador de su automóvil o para descongelar un avión antes del despegue. Para estas aplicaciones, se suelen utilizar compuestos covalentes, como el etileno o el propilenglicol. Los glicoles utilizados en el líquido del radiador no solo reducen el punto de congelación del líquido, sino que elevan el punto de ebullición, haciendo que el líquido sea útil tanto en invierno como en verano. Los glicoles calentados se rocían a menudo sobre la superficie de los aviones antes del despegue en las inclemencias del tiempo en invierno para eliminar el hielo que ya se ha formado y prevenir la formación de más hielo, que sería particularmente peligroso si se formara en las superficies de control del avión (Figura 11.22).



FIGURA 11.22 El descenso crioscópico se aprovecha para eliminar el hielo de (a) las carreteras y (b) las superficies de control de los aviones.

Diagrama de fase de una solución

Los efectos coligativos en la presión de vapor, el punto de ebullición y el punto de congelación descritos en la sección anterior se resumen convenientemente comparando los diagramas de fase de un líquido puro y de una solución derivada de ese líquido (Figura 11.23).

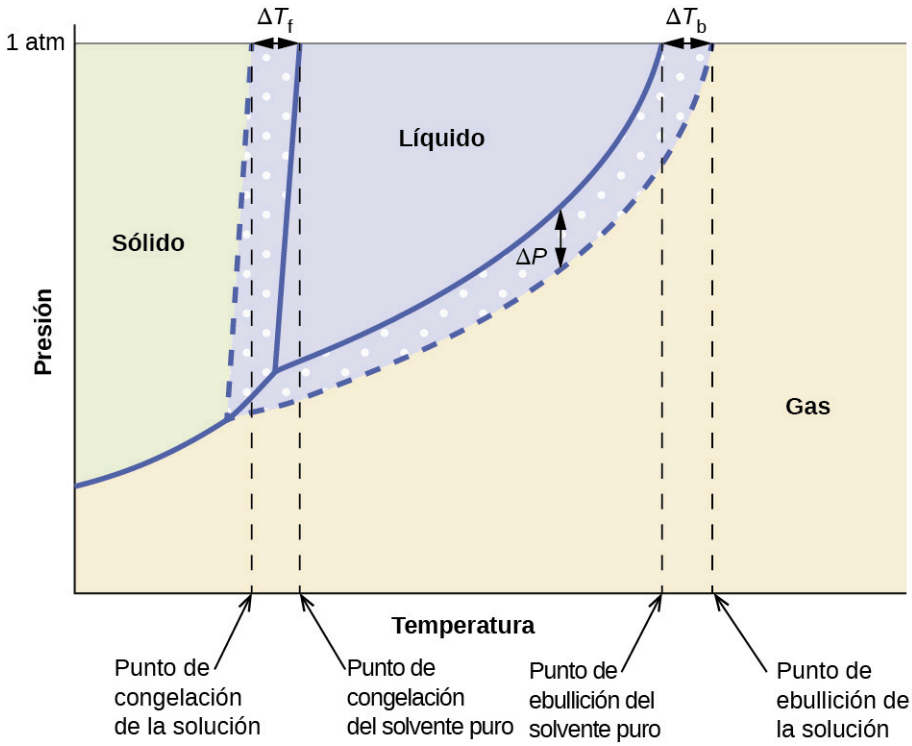


FIGURA 11.23 Diagramas de fase para un solvente puro (curvas sólidas) y una solución formada por la disolución de un soluto no volátil en el solvente (curvas discontinuas).

La curva líquido-vapor para la solución se encuentra *debajo* de la curva correspondiente para el solvente, que representa la *disminución* de la presión de vapor, ΔP, que resulta de la disolución del soluto no volátil. En consecuencia, a cualquier presión, se observa el punto de ebullición de la solución a una temperatura más alta que la del solvente puro, lo que refleja el aumento del punto de ebullición, ΔT_b, asociada a la presencia del soluto no volátil. La curva sólido-líquido de la solución está desplazada a la izquierda de la del solvente puro, lo que representa el descenso crioscópico, ΔT_f, que acompaña a la formación de la solución. Por último, observe que las curvas sólido-gas para el solvente y su solución son idénticas. Este es el caso de muchas soluciones que comprenden solventes líquidos y solutos no volátiles. Al igual que en el caso de la vaporización, cuando una solución de este tipo se congela, en realidad son solo las moléculas de *solvente* las que sufren la transición de líquido a sólido, formando un solvente sólido puro que excluye las especies de soluto. Las fases sólida y gaseosa, por tanto, están compuestas únicamente por solvente, por lo que las transiciones entre estas fases no están sujetas a efectos coligativos.

Ósmosis y presión osmótica de las soluciones

Una serie de materiales naturales y sintéticos presentan una *permeabilidad selectiva*, lo que significa que solo las moléculas o los iones de un determinado tamaño, forma, polaridad, carga, etc., son capaces de atravesar (permeabilizar) el material. Las membranas de las células biológicas ofrecen ejemplos elegantes de permeabilidad selectiva en la naturaleza, mientras que los tubos de diálisis utilizados para eliminar los desechos metabólicos de la sangre son un ejemplo tecnológico más simplista. Independientemente de cómo se fabriquen, estos materiales se denominan generalmente **membranas semipermeables**.

Consideremos el aparato que se ilustra en la Figura 11.24, en el que las muestras de solvente puro y de una solución están separadas por una membrana que solo pueden atravesar las moléculas de solvente. Las moléculas de solvente se difundirán a través de la membrana en ambas direcciones. Dado que la concentración de *solvente* es mayor en el solvente puro que en la solución, estas moléculas se difundirán desde el lado del solvente hacia el lado de la solución a un ritmo más rápido que en la dirección inversa. El resultado es una transferencia neta de moléculas de solvente desde el solvente puro a la solución. La transferencia por difusión de moléculas de solvente a través de una membrana semipermeable es el proceso conocido como **ósmosis**.

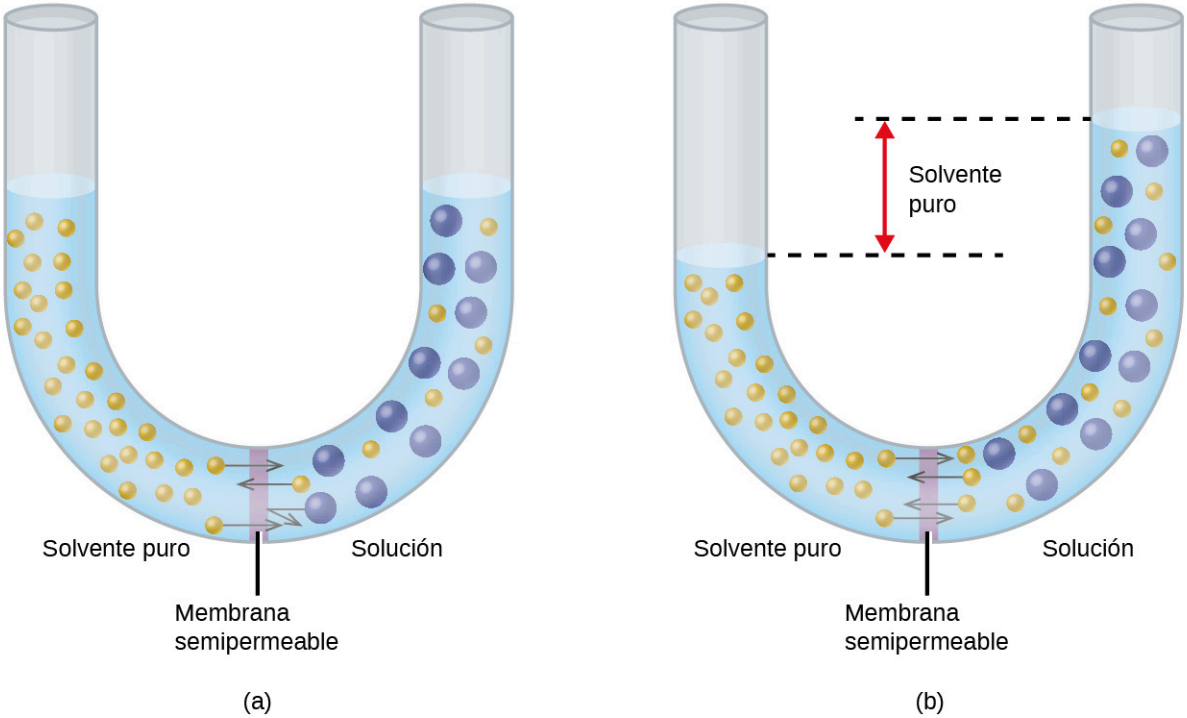


FIGURA 11.24 (a) Una solución y un solvente puro están inicialmente separados por una membrana osmótica. (b) Se produce una transferencia neta de moléculas de solvente a la solución hasta que su presión osmótica produce tasas de transferencia iguales en ambas direcciones.

Cuando la ósmosis se lleva a cabo en un aparato como el que se muestra en la Figura 11.24, el volumen de la solución aumenta a medida que se diluye por acumulación de solvente. Esto hace que el nivel de la solución se eleve, aumentando su presión hidrostática (debido al peso de la columna de solución en el tubo) y ocasionando una transferencia más rápida de las moléculas de solvente de vuelta al lado del solvente puro. Cuando la presión alcanza un valor que produce una tasa de transferencia de solvente inversa igual a la tasa de ósmosis, la transferencia masiva de solvente cesa. Esta presión se denomina **presión osmótica (*Π*)** de la solución. La presión osmótica de una solución diluida se relaciona con su molaridad de soluto, *M*, y la temperatura absoluta, *T*, según la ecuación

$$\Pi = MRT$$

donde *R* es la constante universal de los gases.

EJEMPLO 11.10

Cálculo de la presión osmótica

Suponiendo el comportamiento de una solución ideal, ¿cuál es la presión osmótica (atm) de una solución 0,30 *M* de glucosa en agua que se utiliza para la infusión intravenosa a temperatura corporal, 37 °C?

Solución

Halle la presión osmótica, *Π*, mediante la fórmula *Π* = *MRT*, donde *T* está en la escala Kelvin (310 K) y el valor de *R* se expresa en unidades adecuadas (0,08206 L atm/mol K).

$$\begin{aligned}\Pi &= MRT \\ &= 0{,}30\ \text{mol/L} \times 0{,}08206\ \text{L atm/mol K} \times 310\ \text{K} \\ &= 7{,}6\ \text{atm}\end{aligned}$$

Compruebe lo aprendido

Suponiendo el comportamiento de una solución ideal, ¿cuál es la presión osmótica (atm) de una solución con un volumen de 0,750 L que contiene 5,0 g de metanol, CH_3OH, en agua a 37 °C?

Respuesta:

5,3 atm

Si se coloca una solución en un aparato como el que se muestra en la Figura 11.25, la aplicación de una presión superior a la presión osmótica de la solución invierte la ósmosis y empuja las moléculas de solvente de la solución hacia el solvente puro. Esta técnica de ósmosis inversa se utiliza para la desalinización a gran escala del agua de mar y a menor escala para producir agua de grifo de gran pureza para beber.

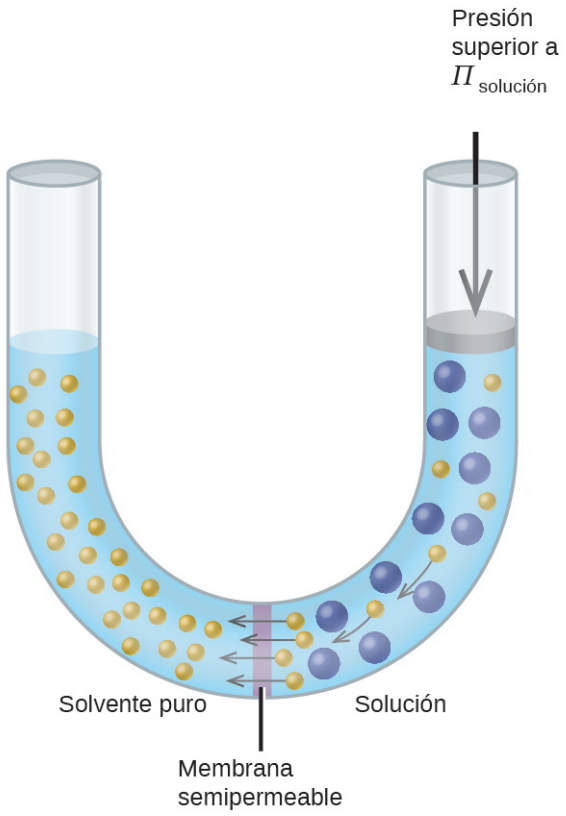


FIGURA 11.25 La aplicación de una presión superior a la presión osmótica de una solución invertirá la ósmosis. Las moléculas de solvente de la solución son empujadas hacia el solvente puro.

La química en la vida cotidiana

Purificación de agua por ósmosis inversa

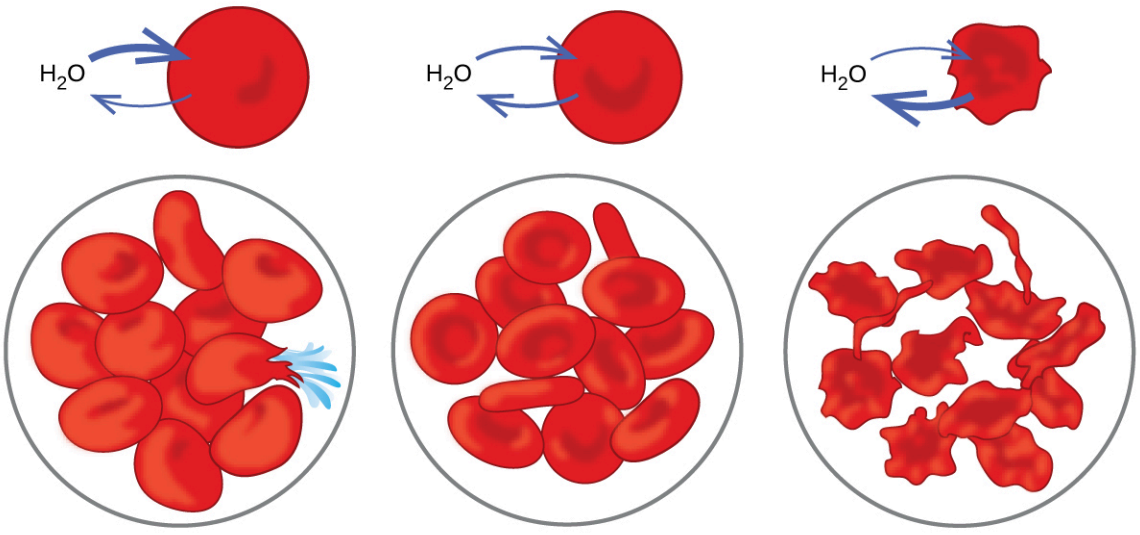
En el proceso de ósmosis, la difusión sirve para mover el agua a través de una membrana semipermeable desde una solución menos concentrada a una más concentrada. La presión osmótica es la cantidad de presión que debe aplicarse a la solución más concentrada para que la ósmosis se detenga. Si se aplica una mayor presión, el agua pasará de la solución más concentrada a una solución menos concentrada (más pura). Esto se llama ósmosis inversa. La ósmosis inversa (OI) se utiliza para purificar el agua en muchas aplicaciones, desde las plantas desalinizadoras de las ciudades costeras, hasta las máquinas purificadoras de agua de las tiendas de alimentación (Figura 11.26), y las unidades domésticas de ósmosis inversa más pequeñas. Con una bomba manual, las pequeñas unidades de ósmosis inversa pueden utilizarse en países del tercer mundo, en zonas de catástrofe y en botes salvavidas. Nuestras fuerzas militares tienen una variedad de unidades de ósmosis inversa operadas por generadores que pueden ser transportadas en vehículos a lugares remotos.



(a) (b)

FIGURA 11.26 Los sistemas de ósmosis inversa para purificar el agua potable se muestran aquí en (a) pequeña y (b) gran escala (créditos: a: modificación del trabajo de Jerry Kirkhart; b: modificación del trabajo de Willard J. Lathrop).

Los ejemplos de ósmosis son evidentes en muchos sistemas biológicos porque las células están rodeadas de membranas semipermeables. Las zanahorias y el apio que se ablandaron por la pérdida de agua pueden volver a estar crujientes colocándolos en agua. El agua entra en las células de la zanahoria o el apio por ósmosis. Un pepino colocado en una solución salina concentrada pierde agua por ósmosis y absorbe algo de sal para convertirse en un pepinillo. La ósmosis también puede afectar a las células de los animales. Las concentraciones de solutos son especialmente importantes cuando se inyectan soluciones en el cuerpo. Los solutos presentes en los fluidos celulares del cuerpo y en el suero sanguíneo dan a estas soluciones una presión osmótica de aproximadamente 7,7 atm. Las soluciones que se inyectan en el cuerpo deben tener la misma presión osmótica que el suero sanguíneo; es decir, deben ser **isotónicas** con el suero sanguíneo. Si se inyecta una solución menos concentrada, una solución **hipotónica**, en cantidad suficiente para diluir el suero sanguíneo, el agua del suero diluido pasa a las células sanguíneas por ósmosis, lo que hace que las células se expandan y se rompan. Este proceso se llama **hemólisis**. Cuando se inyecta una solución más concentrada, una solución **hipertónica**, las células pierden agua hacia la solución más concentrada, se arrugan y posiblemente mueren en un proceso llamado **crenación**. Estos efectos se ilustran en la Figura 11.27.



(a) (b) (c)

FIGURA 11.27 Las membranas de los glóbulos rojos son permeables al agua y (a) se hincharán y posiblemente se romperán en una solución hipotónica; (b) mantendrán el volumen y la forma normales en una solución isotónica; y (c) se marchitarán y posiblemente morirán en una solución hipertónica (créditos a/b/c: modificaciones del trabajo de "LadyofHats"/Wikimedia commons).

Determinación de las masas molares

La presión osmótica y los cambios en el punto de congelación, el punto de ebullición y la presión de vapor son

directamente proporcionales al número de especies de solutos presentes en una cantidad determinada de solución. Por consiguiente, la medición de una de estas propiedades en una solución preparada con una masa conocida de soluto permite determinar la masa molar del soluto.

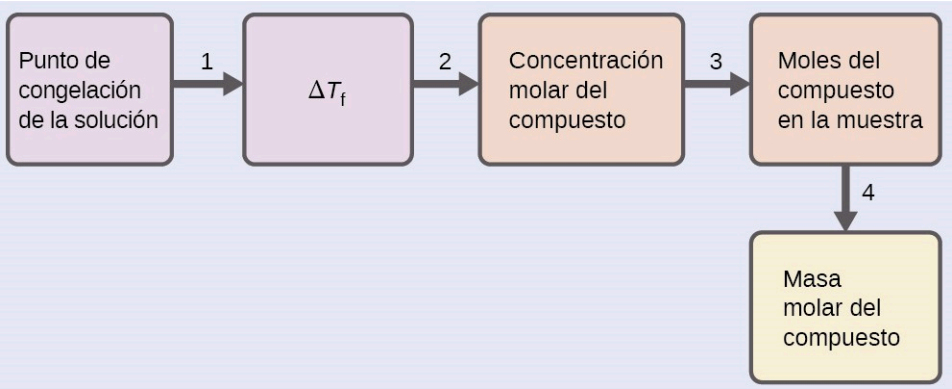
EJEMPLO 11.11

Determinación de una masa molar a partir del descenso crioscópico

Una solución de 4,00 g de un no electrolito disuelto en 55,0 g de benceno se congela a 2,32 °C. Suponiendo el comportamiento de una solución ideal, ¿cuál es la masa molar de este compuesto?

Solución

Resuelva este problema siguiendo los siguientes pasos.



Paso 1. *Determine el cambio en el punto de congelación a partir del punto de congelación observado y el punto de congelación del benceno puro* (Tabla 11.2)

$$\Delta T_f = 5{,}5\ ^\circ\text{C} - 2{,}32\ ^\circ\text{C} = 3{,}2\ ^\circ\text{C}$$

Paso 2. *Determine la concentración molal a partir de* K_f, *la constante de descenso crioscópico del benceno* (Tabla 11.2), *y* ΔT_f.

$$\Delta T_f = K_f m$$

$$m = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{3{,}2\ ^\circ\text{C}}{5{,}12\ ^\circ\text{C}\ m^{-1}} = 0{,}63\ m$$

Paso 3. *Determine el número de moles de compuesto en la solución a partir de la concentración molal y la masa de solvente utilizada para preparar la solución.*

$$\text{Moles de soluto} = \frac{0{,}63\ \text{mol de soluto}}{1{,}00\ \cancel{\text{kg de solvente}}} \times 0{,}0550\ \cancel{\text{kg de solvente}} = 0{,}035\ \text{mol}$$

Paso 4. *Determine la masa molar a partir de la masa del soluto y el número de moles de esa masa.*

$$\text{Masa molar} = \frac{4{,}00\ \text{g}}{0{,}035\ \text{mol}} = 1{,}1 \times 10^2\ \text{g/mol}$$

Compruebe lo aprendido

Una solución de 35,7 g de un no electrolito en 220,0 g de cloroformo tiene un punto de ebullición de 64,5 °C. Suponiendo el comportamiento de una solución ideal, ¿cuál es la masa molar de este compuesto?

Respuesta:

$1{,}8 \times 10^2$ g/mol

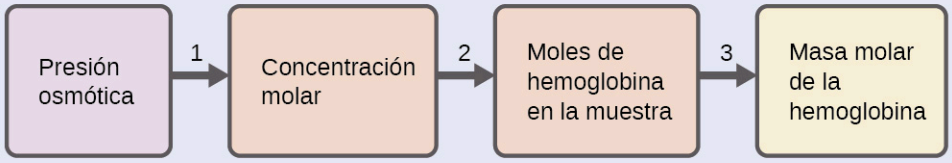
EJEMPLO 11.12

Determinación de una masa molar a partir de la presión osmótica

Una muestra de 0,500 L de una solución acuosa que contiene 10,0 g de hemoglobina tiene una presión osmótica de 5,9 torr a 22 °C. Suponiendo el comportamiento de una solución ideal, ¿cuál es la masa molar de la hemoglobina?

Solución

La siguiente es una serie de pasos que pueden utilizarse para resolver el problema:



Paso 1. *Convierta la presión osmótica a atmósferas, luego determine la concentración molar a partir de la presión osmótica.*

$$\Pi = \frac{5{,}9 \text{ torr} \times 1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}} = 7{,}8 \times 10^{-3} \text{atm}$$

$$\Pi = MRT$$

$$M = \frac{\Pi}{RT} = \frac{7{,}8 \times 10^{-3} \text{ atm}}{(0{,}08206 \text{ L atm/mol K})(295 \text{ K})} = 3{,}2 \times 10^{-4} \text{M}$$

Paso 2. *Determine el número de moles de hemoglobina en la solución a partir de su concentración y su volumen.*

$$\text{moles de hemoglobina} = \frac{3{,}2 \times 10^{-4} \text{mol}}{1 \cancel{\text{L de solución}}} \times 0{,}500 \cancel{\text{L de solución}} = 1{,}6 \times 10^{-4} \text{mol}$$

Paso 3. *Determine la masa molar a partir de la masa de la hemoglobina y el número de moles de esa masa.*

$$\text{masa molar} = \frac{10{,}0 \text{ g}}{1{,}6 \times 10^{-4} \text{mol}} = 6{,}2 \times 10^{4} \text{g/mol}$$

Compruebe lo aprendido

Suponiendo el comportamiento de una solución ideal, ¿cuál es la masa molar de una proteína si una solución de 0,02 g de la proteína en 25,0 mL de solución tiene una presión osmótica de 0,56 torr a 25 °C?

Respuesta:

3×10^4 g/mol

Propiedades coligativas de los electrolitos

Como se señaló anteriormente en este módulo, las propiedades coligativas de una solución dependen solo del número, no de la identidad, de las especies de solutos disueltos. Los términos de concentración en las ecuaciones para varias propiedades coligativas (descenso crioscópico, elevación del punto de ebullición, presión osmótica) pertenecen a *todas las especies de solutos presentes en la solución*. En las soluciones consideradas hasta ahora en este capítulo, los solutos han sido no electrolitos que se disuelven físicamente sin disociación ni ningún otro proceso acompañante. Cada molécula que se disuelve produce una molécula de soluto disuelta. Sin embargo, la disolución de un electrolito no es tan sencilla, como ilustran los dos ejemplos comunes que aparecen a continuación:

$$\textit{disociación} \qquad \text{NaCl(s)} \longrightarrow \text{Na}^+\text{(aq)} + \text{Cl}^-\text{(aq)}$$

$$\textit{ionización} \qquad \text{HCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{Cl}^-\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$$

Tomando en cuenta el primero de estos ejemplos, y asumiendo una disociación completa, una solución acuosa de

1,0 *m* de NaCl contiene 2,0 moles de iones (1,0 mol de Na^+ y 1,0 mol de Cl^-) por cada kilogramo de agua, y se espera que su descenso crioscópico sea

$$\Delta T_f = 2{,}0 \text{ moles de iones/kg de agua} \times 1{,}86\ ^\circ\text{C kg de agua/moles de iones} = 3{,}7\ ^\circ\text{C}.$$

Sin embargo, cuando se prepara realmente esta solución y se mide su descenso crioscópico, se obtiene un valor de 3,4 °C. Se observan discrepancias similares en otros compuestos iónicos, y las diferencias entre los valores de las propiedades coligativas medidos y los esperados suelen ser más significativas a medida que aumentan las concentraciones de soluto. Estas observaciones sugieren que los iones del cloruro de sodio (y otros electrolitos fuertes) no se disocian completamente en la solución.

Para tener en cuenta esto y evitar los errores que acompañan a la suposición de la disociación total, se utiliza un parámetro medido experimentalmente que lleva el nombre del químico alemán Jacobus Henricus van't Hoff, ganador del Premio Nobel. El **factor de van't Hoff (*i*)** se define como la relación entre las partículas de soluto en la solución y el número de unidades de fórmula disueltas:

$$i = \frac{\text{moles de partículas en la solución}}{\text{moles de unidades de fórmula disueltas}}$$

Los valores de los factores de van't Hoff medidos en varios solutos, junto con los valores previstos suponiendo una disociación completa, se muestran en la Tabla 11.3.

Factores de van't Hoff predichos y medidos en varias soluciones acuosas de 0,050 *m*

Unidad de fórmula	Clasificación	Productos de disolución	*i* (previsto)	*i* (medido)
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (glucosa)	No electrolito	$C_{12}H_{22}O_{11}$	1	1,0
NaCl	Electrolito fuerte	Na^+, Cl^-	2	1,9
HCl	Electrolito fuerte (ácido)	H_3O^+, Cl^-	2	1,9
$MgSO_4$	Electrolito fuerte	Mg^{2+}, SO_4^{2-},	2	1,3
$MgCl_2$	Electrolito fuerte	Mg^{2+}, $2Cl^-$	3	2,7
$FeCl_3$	Electrolito fuerte	Fe^{3+}, $3Cl^-$	4	3,4

TABLA 11.3

En 1923, los químicos Peter Debye y Erich Hückel propusieron una teoría para explicar la aparente ionización incompleta de los electrolitos fuertes. Sugirieron que, aunque la atracción interiónica en una solución acuosa se reduce en gran medida por la solvatación de los iones y la acción aislante del solvente polar, no se anula por completo. Las atracciones residuales impiden que los iones se comporten como partículas totalmente independientes (Figura 11.28). En algunos casos, un ion positivo y uno negativo pueden llegar a tocarse, dando lugar a una unidad solvatada denominada par de iones. Así, la **actividad**, o la concentración efectiva, de cualquier tipo de ion es menor que la indicada por la concentración real. Los iones se separan más y más cuanto más diluida esté la solución, y las atracciones interiónicas residuales son cada vez menores. Así, en soluciones extremadamente diluidas, las concentraciones efectivas de los iones (sus actividades) son básicamente iguales a las concentraciones reales. Note que los factores de van't Hoff en los electrolitos en la Tabla 11.3 son para soluciones de 0,05 *m*, a cuya concentración el valor de *i* para el NaCl es de 1,9, frente a un valor ideal de 2.

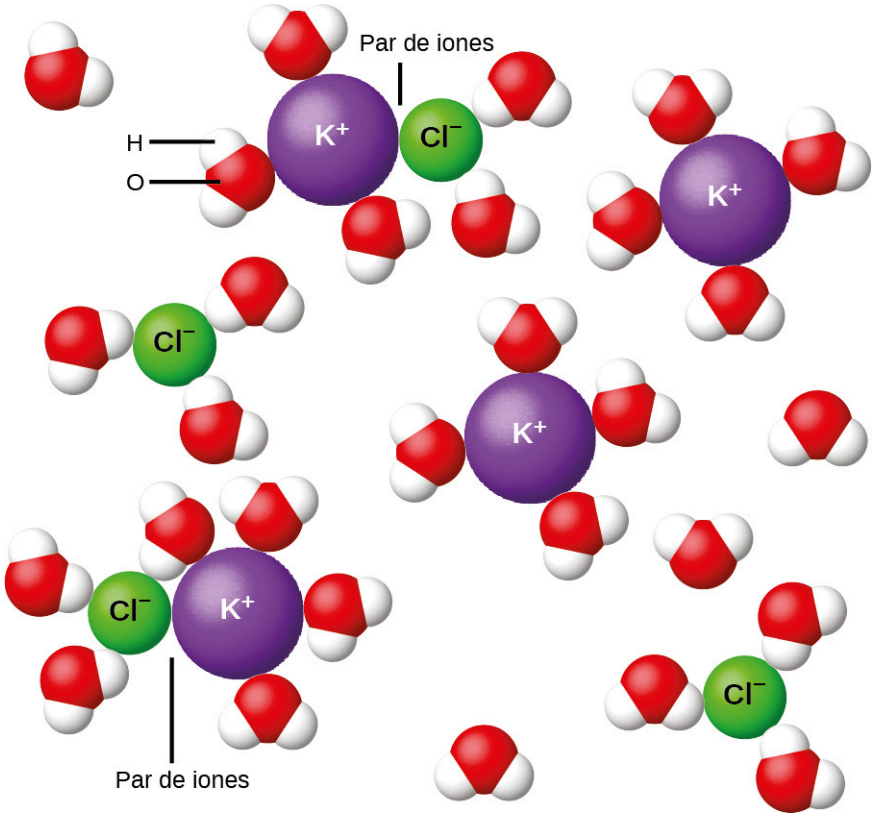


FIGURA 11.28 La disociación de los compuestos iónicos en el agua no siempre es completa debido a la formación de pares de iones.

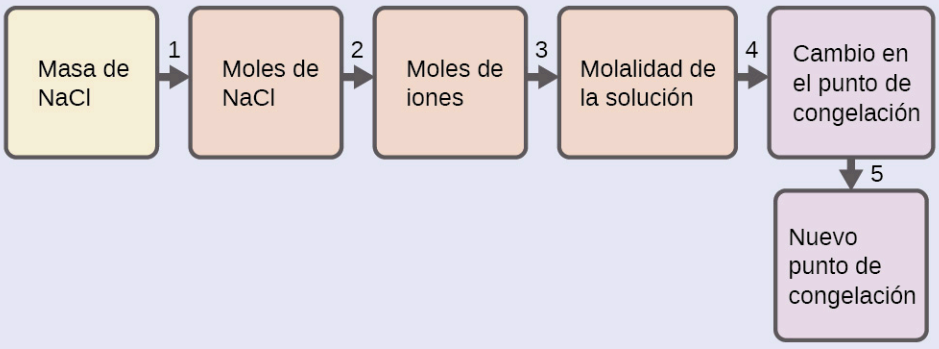
EJEMPLO 11.13

Punto de congelación de una solución de un electrolito

La concentración de iones en el agua de mar es aproximadamente la misma que en una solución que contiene 4,2 g de NaCl disueltos en 125 g de agua. Utilice esta información y un valor previsto para el factor de van't Hoff (Tabla 11.3) para determinar la temperatura de congelación de la solución (suponga el comportamiento de una solución ideal).

Solución

Resuelva este problema siguiendo la siguiente serie de pasos.



Paso 1. *Convierta de gramos a moles de NaCl utilizando la masa molar de NaCl en el factor de conversión de unidades.*

Resultado: 0,072 mol de NaCl

Paso 2. *Determine el número de moles de iones presentes en la solución utilizando el número de moles de*

iones en 1 mol de NaCl como factor de conversión (2 moles de iones/1 mol de NaCl).
Resultado: 0,14 moles de iones
Paso 3. *Determine la molalidad de los iones en la solución a partir del número de moles de iones y la masa de solvente, en kilogramos.*
Resultado: 1,2 *m*
Paso 4. *Utilice la proporcionalidad directa entre el cambio en el punto de congelación y la concentración molar para determinar el cambio del punto de congelación.*
Resultado: 2,1 °C
Paso 5. *Determine el nuevo punto de congelación a partir del punto de congelación del solvente puro y del cambio.*
Resultado: -2,1 °C
Compruebe cada resultado como una autoevaluación, teniendo cuidado de evitar los errores de redondeo reteniendo los dígitos de guardia en el resultado de cada paso para calcular el resultado del siguiente paso.

Compruebe lo aprendido

Suponiendo una disociación completa y el comportamiento de una solución ideal, calcule el punto de congelación de una solución de 0,724 g de $CaCl_2$ en 175 g de agua.

Respuesta:
−0,208 °C

11.5 Coloides

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir la composición y las propiedades de las dispersiones coloidales
- Enumerar y explicar varias aplicaciones tecnológicas de los coloides

Es posible que de niño haya hecho suspensiones como mezclas de barro y agua, harina y agua, o una suspensión de pigmentos sólidos en agua, conocida como témpera. Estas **suspensiones** son mezclas heterogéneas compuestas por partículas relativamente grandes que son visibles (o que pueden verse con una lupa). Son turbias y las partículas en suspensión se asientan después de la mezcla. Por otro lado, una solución es una mezcla homogénea en la que no se produce sedimentación y en la que las especies disueltas son moléculas o iones. Las soluciones tienen un comportamiento completamente diferente al de las suspensiones. Una solución puede estar coloreada, pero es transparente, las moléculas o los iones son invisibles y no se sedimentan al estancarse. Otra clase de mezclas llamadas **coloides** (o **dispersiones coloidales**) presentan propiedades intermedias entre las de las suspensiones y las soluciones (Figura 11.29). Las partículas de un coloide son más grandes que la mayoría de las moléculas simples; sin embargo, las partículas coloidales son lo suficientemente pequeñas como para que no se sedimenten al estancarse.

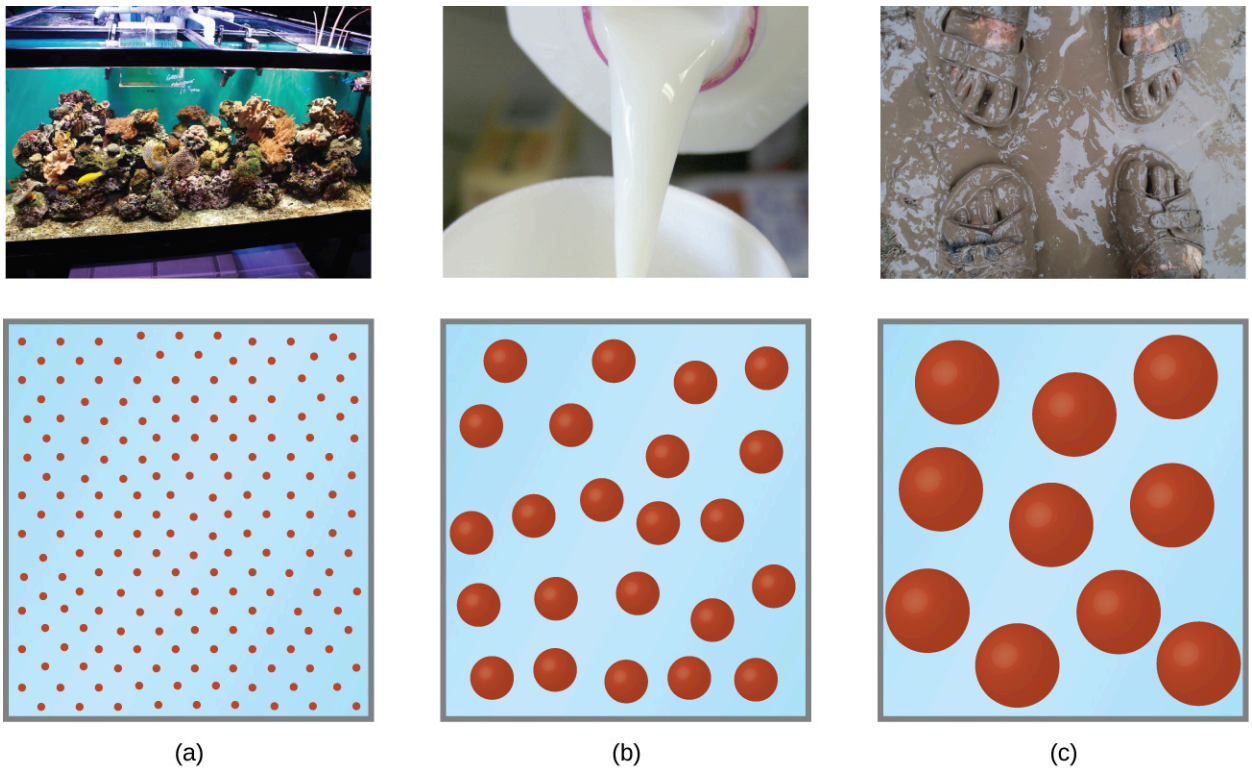


FIGURA 11.29 (a) Una solución es una mezcla homogénea que parece clara, como el agua salada de este acuario. (b) En un coloide, como la leche, las partículas son mucho más grandes, pero permanecen dispersas y no se asientan. (c) Una suspensión, como el lodo, es una mezcla heterogénea de partículas en suspensión que parece turbia y en la que las partículas pueden asentarse (créditos: foto a: modificación del trabajo de Adam Wimsatt; foto b: modificación del trabajo de Melissa Wiese; foto c: modificación del trabajo de Peter Burgess).

Las partículas de un coloide son lo suficientemente grandes como para dispersar la luz, un fenómeno llamado **efecto Tyndall**. Esto puede hacer que las mezclas coloidales parezcan turbias u opacas, como los haces de los reflectores que se muestran en la Figura 11.30. Las nubes son mezclas coloidales. Se componen de gotas de agua mucho más grandes que las moléculas, pero lo suficientemente pequeñas como para que no se sedimenten.



FIGURA 11.30 Las trayectorias de los haces de los reflectores se hacen visibles cuando la luz es dispersada por partículas de tamaño

coloidal en el aire (niebla, humo, etc.) (créditos: "Bahman"/Wikimedia Commons).

El término "coloide" (de las palabras griegas *kolla*, que significa "pegamento", y *eidos*, que significa "similar") fue utilizado por primera vez en 1861 por Thomas Graham para clasificar mezclas como el almidón en agua y la gelatina. Muchas partículas coloidales son agregados de cientos o miles de moléculas, pero otras (como las proteínas y las moléculas de polímeros) están formadas por una sola molécula extremadamente grande. Las moléculas de proteínas y polímeros sintéticos que forman los coloides pueden tener masas moleculares que van desde unos pocos miles hasta muchos millones de unidades de masa atómica.

De forma análoga a la identificación de los componentes de una solución como "soluto" y "solvente", los componentes de un coloide se clasifican de igual manera según sus cantidades relativas. El componente particulado que suele estar presente en una cantidad relativamente menor se denomina **fase dispersa** y la sustancia o solución en la que se dispersa la partícula se denomina **medio de dispersión**. Los coloides pueden implicar prácticamente cualquier combinación de estados físicos (gas en líquido, líquido en sólido, sólido en gas, etc.), como ilustran los ejemplos de sistemas coloidales que se dan en la Tabla 11.4.

Ejemplos de sistemas coloidales

Fase dispersa	Medio de dispersión	Ejemplos comunes	Nombre
sólido	gas	humo, polvo	—
sólido	líquido	almidón en agua, algunas tintas, pinturas, leche de magnesia	sol
sólido	sólido	algunas gemas de color, algunas aleaciones	—
líquido	gas	nubes, nieblas, brumas, aerosoles	aerosol
líquido	líquido	leche, mayonesa, mantequilla	emulsión
líquido	sólido	jaleas, geles, perlas, ópalos (H_2O en SiO_2)	gel
gas	líquido	espumas, crema batida, claras de huevo batidas	espuma
gas	sólido	piedra pómez, jabones flotantes	—

TABLA 11.4

Preparación de sistemas coloidales

Los coloides se preparan produciendo partículas de dimensiones coloidales y distribuyendo estas partículas en un medio de dispersión. Las partículas de tamaño coloidal se forman mediante dos métodos:

1. Métodos de dispersión: descomponer las partículas más grandes. Por ejemplo, los pigmentos para pintura se producen dispersando partículas grandes mediante la molienda en molinos especiales.
2. Métodos de condensación: crecimiento a partir de unidades más pequeñas, como moléculas o iones. Por ejemplo, las nubes se forman cuando las moléculas de agua se condensan y forman gotas muy pequeñas.

Algunas sustancias sólidas, al entrar en contacto con el agua, se dispersan de manera espontánea y forman sistemas coloidales. La gelatina, el pegamento, el almidón y la leche en polvo deshidratada se comportan de esta manera. Las partículas ya tienen un tamaño coloidal; el agua simplemente las dispersa. Las partículas de leche en polvo de tamaño coloidal se producen mediante la deshidratación de la leche en aerosol. Algunos atomizadores producen dispersiones coloidales de un líquido en el aire.

Una **emulsión** se puede preparar agitando o mezclando dos líquidos inmiscibles. Esto rompe un líquido en gotas de

tamaño coloidal, que luego se dispersan por el otro líquido. Los vertidos de petróleo en el océano pueden ser difíciles de limpiar, en parte porque la acción de las olas puede hacer que el petróleo y el agua formen una emulsión. Sin embargo, en muchas emulsiones, la fase dispersa tiende a fusionarse, formar grandes gotas y separarse. Por ello, las emulsiones suelen estabilizarse con un **agente emulsificante**, una sustancia que inhibe la coalescencia del líquido disperso. Por ejemplo, un poco de jabón estabilizará una emulsión de queroseno en agua. La leche es una emulsión de grasa butírica en agua, con la proteína caseína como agente emulsificante. La mayonesa es una emulsión de aceite en vinagre, con componentes de yema de huevo como agentes emulsificantes.

Los métodos de condensación forman partículas coloidales por agregación de moléculas o iones. Si las partículas crecen más allá del rango de tamaño coloidal, se forman gotas o precipitados, y no se produce ningún sistema coloidal. Las nubes se forman cuando las moléculas de agua se agrupan y forman partículas del tamaño de un coloide. Si estas partículas de agua se unen para formar gotas de agua líquida suficientemente grandes o cristales de agua sólida, se asientan en el cielo en forma de lluvia, aguanieve o nieve. Muchos métodos de condensación implican reacciones químicas. Se puede preparar una suspensión coloidal roja de hidróxido de hierro(III) mezclando una solución concentrada de cloruro de hierro(III) con agua caliente:

$$\mathrm{Fe^{3+}(aq) + 3Cl^{-}(aq) + 6H_2O\,(\mathit{l}) \longrightarrow Fe(OH)_3(\mathit{s}) + H_3O^{+}(\mathit{aq}) + 3Cl^{-}(\mathit{aq}).}$$

Un sol de oro coloidal resulta a partir de la reducción de una solución muy diluida de cloruro de oro(III) por un agente reductor como el formaldehído, el cloruro de estaño(II) o el sulfato de hierro(II):

$$\mathrm{Au^{3+} + 3e^{-} \longrightarrow Au}$$

Algunos soles de oro preparados en 1857 siguen intactos (las partículas no se han fusionado ni asentado), lo que ilustra la estabilidad a largo plazo de muchos coloides.

Jabones y detergentes

Los pioneros fabricaban el jabón hirviendo las grasas con una solución fuertemente básica obtenida por lixiviación de carbonato de potasio, K_2CO_3, a partir de cenizas de madera con agua caliente. Las grasas animales contienen poliésteres de ácidos grasos (ácidos carboxílicos de cadena larga). Cuando las grasas animales se tratan con una base como el carbonato de potasio o el hidróxido de sodio, se forma glicerol y sales de ácidos grasos como el palmítico, el oleico y el esteárico. Las sales de los ácidos grasos se llaman *jabones*. La sal sódica del ácido esteárico, el estearato de sodio, tiene la fórmula $C_{17}H_{35}CO_2Na$ y contiene una cadena de hidrocarburo no polar sin carga, la unidad $C_{17}H_{35}$—, y un grupo carboxilato iónico, la unidad $-CO_2^-$ (Figura 11.31).

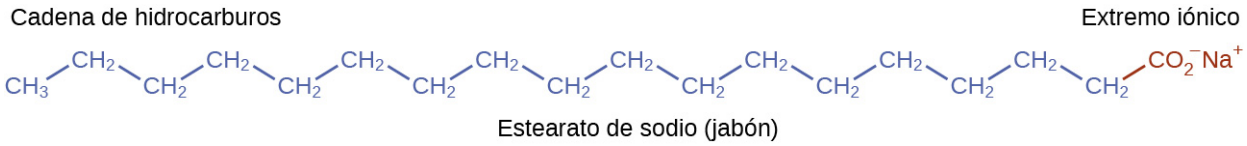


FIGURA 11.31 Los jabones contienen un extremo hidrocarbonado no polar (azul) y un extremo iónico (rojo). El extremo iónico es un grupo carboxilato. La longitud del extremo de hidrocarburo puede variar de un jabón a otro.

Los detergentes (sustitutos del jabón) también contienen cadenas de hidrocarburos no polares, $C_{12}H_{25}$—, y un grupo iónico, como un sulfato—OSO_3^-, o un sulfonato—SO_3^- (Figura 11.32). Los jabones forman compuestos insolubles de calcio y magnesio en el agua dura; los detergentes forman productos solubles en el agua, lo que supone una clara ventaja para los detergentes.

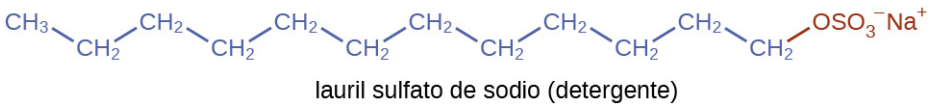


FIGURA 11.32 Los detergentes contienen un extremo hidrocarbonado no polar (azul) y un extremo iónico (rojo). El extremo iónico puede ser un sulfato o un sulfonato. La longitud del extremo de hidrocarburo puede variar de un detergente a otro.

La acción limpiadora de los jabones y detergentes puede explicarse en términos de las estructuras de las moléculas implicadas. El extremo hidrocarbonado (no polar) de una molécula de jabón o detergente se disuelve en sustancias no polares, como el aceite, la grasa o las partículas de suciedad, o es atraído por ellas. El extremo iónico es atraído por el agua (polar), como se ilustra en la Figura 11.33. Como resultado, las moléculas de jabón o detergente se orientan en la interfaz entre las partículas de suciedad y el agua, por lo que actúan como una especie de puente

entre dos tipos diferentes de materia, la no polar y la polar. Este tipo de moléculas se denominan **anfifílicas**, ya que tienen una parte hidrofóbica ("temerosa del agua") y otra hidrofílica ("amante del agua"). Como consecuencia, las partículas de suciedad quedan suspendidas en forma de partículas coloidales y son arrastradas con facilidad.

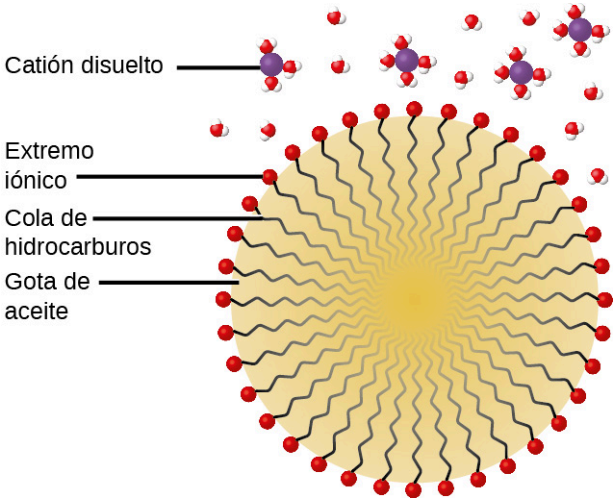


FIGURA 11.33 Este corte transversal en forma de diagrama de una gota de aceite emulsionada en agua muestra cómo el jabón o el detergente actúan como emulsionantes.

La química en la vida cotidiana

Derrame de petróleo de Deepwater Horizon

La explosión de la plataforma petrolífera Deepwater Horizon el 20 de abril de 2010 en el Golfo de México, cerca de Mississippi, dio comienzo al mayor vertido de petróleo marino de la historia de la industria petrolífera. En los 87 días siguientes a la explosión, se calcula que se derramaron 4,9 millones de barriles (210 millones de galones) de petróleo del pozo roto, a 5.000 pies bajo la superficie del agua. El pozo se declaró finalmente sellado el 19 de septiembre de 2010.

El petróleo crudo es inmiscible y menos denso que el agua, por lo que el petróleo derramado subió a la superficie del agua. Se utilizaron barreras flotantes, barcos separadores de aceites flotantes y quemas controladas para eliminar el petróleo de la superficie del agua en un intento por proteger las playas y los humedales de la costa del Golfo. Además de la eliminación del petróleo, también se intentó reducir su impacto medioambiental haciéndolo "soluble" (en el sentido amplio del término) y permitiendo así que se diluyera hasta niveles que se espera que sean menos dañinos por el gran volumen de agua del océano. Para ello se utilizaron 1,84 millones de galones del dispersante de petróleo Corexit 9527, la mayoría de los cuales se inyectaron bajo el agua en el lugar de la fuga, y se rociaron pequeñas cantidades sobre el derrame. Corexit 9527 contiene 2-butoxietanol ($C_6H_{14}O_2$), una molécula anfifílica cuyos extremos polares y no polares son útiles para emulsionar el petróleo en pequeñas gotas, aumentando el área superficial del petróleo y haciéndolo más disponible para que lo digieran las bacterias marinas (Figura 11.34). Si bien este enfoque evita muchos de los peligros inmediatos que el petróleo a granel supone para los ecosistemas marinos y costeros, introduce la posibilidad de efectos a largo plazo derivados de la introducción de los componentes complejos y posiblemente tóxicos del petróleo en la cadena alimentaria del océano. Varias organizaciones participan en el seguimiento del impacto prolongado de este derrame de petróleo, incluida la Oficina Nacional de Administración Oceánica y Atmosférica (visite este sitio web (http://openstax.org/l/16gulfspill) para obtener más detalles).



FIGURA 11.34 (a) Esta imagen de satélite de la NASA muestra la marea negra del derrame de Deepwater Horizon. (b) Un avión de las Fuerzas Aéreas de los EE. UU. rocía Corexit, un dispersante. (c) Se muestra la estructura molecular del 2-butoxietanol (créditos: a: modificación del trabajo de "NASA, FT2, demis.nl"/Wikimedia Commons; b: modificación del trabajo de "NASA/MODIS Rapid Response Team"/Wikimedia Commons).

Propiedades eléctricas de las partículas coloidales

Las partículas coloidales dispersas suelen estar cargadas eléctricamente. Una partícula coloidal de hidróxido de hierro(III), por ejemplo, no contiene suficientes iones de hidróxido para compensar exactamente las cargas positivas de los iones de hierro(III). Así, cada partícula coloidal individual tiene una carga positiva y la dispersión coloidal está formada por partículas coloidales cargadas y algunos iones de hidróxido libres que mantienen la dispersión eléctricamente neutra. La mayoría de los coloides de hidróxido metálico tienen cargas positivas, mientras que la mayoría de los metales y sulfuros metálicos forman dispersiones con carga negativa. Todas las partículas coloidales de cualquier sistema tienen cargas del mismo signo. Esto ayuda a mantenerlas dispersas porque las partículas que contienen cargas similares se repelen entre sí.

La naturaleza cargada de algunas partículas coloidales puede aprovecharse para eliminarlas de diversas mezclas. Por ejemplo, las partículas que componen el humo suelen estar dispersas coloidalmente y cargadas eléctricamente. Frederick Cottrell, un químico estadounidense, desarrolló un proceso para eliminar estas partículas. Las partículas cargadas son atraídas por electrodos altamente cargados, donde se neutralizan y se depositan como polvo (Figura 11.36). Se trata de uno de los métodos importantes utilizados para limpiar el humo de diversos procesos industriales. El proceso también es importante para la recuperación de productos valiosos a partir del humo y el polvo de combustión de las fundiciones, los hornos y las calderas. También existen filtros de aire electrostáticos similares diseñados para uso doméstico con el fin de mejorar la calidad del aire interior.

Retrato de un químico

Frederick Gardner Cottrell

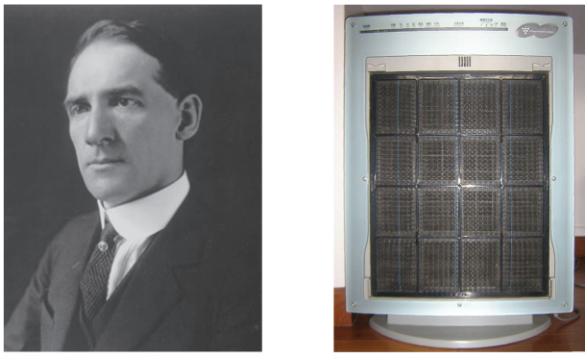


FIGURA 11.35 (a) Frederick Cottrell desarrolló (b) el precipitador electrostático, un dispositivo diseñado para frenar la contaminación atmosférica eliminando las partículas coloidales del aire (créditos b: modificación del trabajo de "SpLot"/Wikimedia Commons).

Nacido en Oakland, California, en 1877, Frederick Cottrell devoraba los libros de texto como si fueran novelas y

se graduó de la escuela secundaria a los 16 años. A continuación, ingresó en la Universidad de California (UC), en Berkeley, donde obtuvo una licenciatura en tres años. Ahorró dinero de su salario anual de 1200 dólares como profesor de química en la escuela secundaria de Oakland para financiar sus estudios de química en Berlín con el premio Nobel Jacobus Henricus van 't Hoff, y en Leipzig con Wilhelm Ostwald, otro premio Nobel. Tras obtener su doctorado en química física, regresó a Estados Unidos para enseñar en la Universidad de California en Berkeley. También fue consultor de la empresa DuPont, donde desarrolló el precipitador electrostático, un dispositivo diseñado para frenar la contaminación atmosférica eliminando las partículas coloidales del aire. Cottrell utilizó los ingresos de su invento para fundar una corporación de investigación sin fines de lucro para financiar la investigación científica.

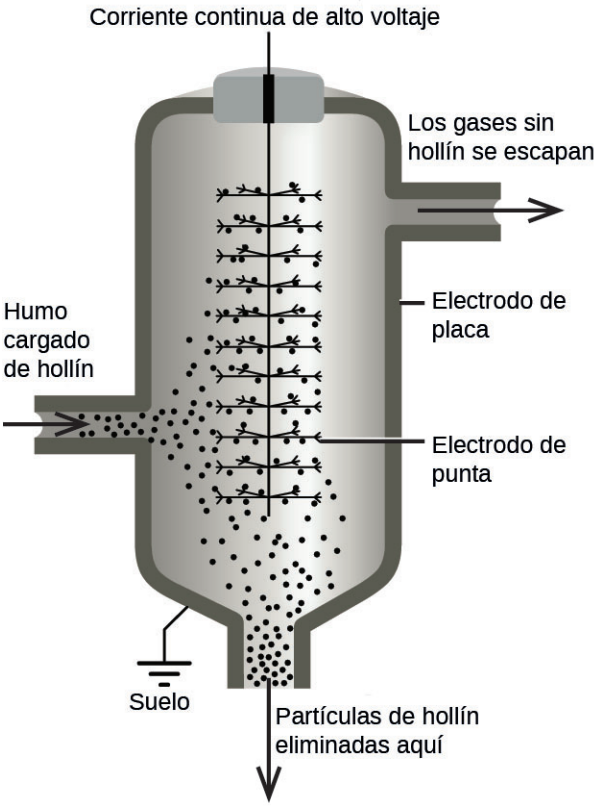


FIGURA 11.36 En un precipitador Cottrell, las partículas cargadas positiva y negativamente son atraídas por electrodos altamente cargados, donde se neutralizan y se depositan en forma de polvo.

Geles

Los postres de gelatina, como Jell-O, son un tipo de coloide (Figura 11.37). La gelatina cuaja al enfriarse porque la mezcla acuosa caliente de gelatina se coagula al enfriarse, lo que produce un cuerpo extremadamente viscoso conocido como **gel**. Un gel es una dispersión coloidal de una fase líquida en una fase sólida. Parece que las fibras del medio de dispersión forman una red tridimensional compleja, cuyos intersticios están llenos del medio líquido o de una solución diluida del medio de dispersión.

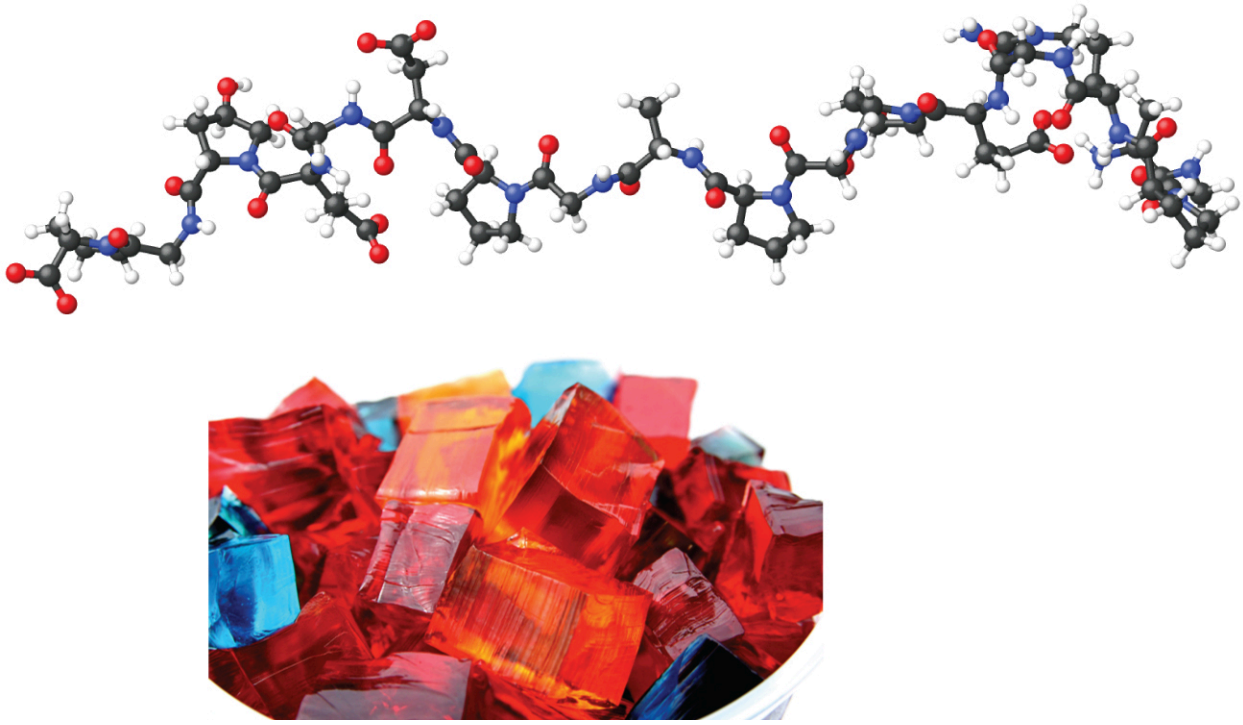


FIGURA 11.37 Los postres de gelatina son coloides en los que una solución acuosa de edulcorantes y sabores se dispersa a través de un medio de proteínas sólidas (créditos de la foto: modificación del trabajo de Steven Depolo).

La pectina, un hidrato de carbono procedente de los zumos de frutas, es una sustancia gelificante importante en la elaboración de la gelatina. El gel de sílice, una dispersión coloidal de dióxido de silicio hidratado, se forma cuando se añade ácido clorhídrico diluido a una solución diluida de silicato de sodio. El calor enlatado es un gel inflamable que se fabrica mezclando alcohol y una solución acuosa saturada de acetato de calcio.

Términos clave

agente emulsificante sustancia anfifílica utilizada para estabilizar las partículas de algunas emulsiones

aleación mezcla sólida de un elemento metálico y uno o más elementos adicionales.

anfifílico moléculas que poseen una parte hidrofóbica (no polar) y otra hidrofílica (polar)

atracción ion-dipolo atracción electrostática entre un ion y una molécula polar.

coloide (también, dispersión coloidal) mezcla en la que partículas sólidas o líquidas relativamente grandes se dispersan uniformemente en un gas, líquido o sólido

constante crioscópica (también, depresión del punto de congelación) constante de proporcionalidad en la ecuación que relaciona el descenso crioscópico con la molalidad del soluto.

constante de elevación del punto de ebullición la constante de proporcionalidad en la ecuación que relaciona la elevación del punto de ebullición con la molalidad del soluto; también se conoce como constante ebulloscópica.

crenación proceso por el que las células biológicas se arrugan debido a la pérdida de agua por ósmosis.

descenso crioscópico disminución del punto de congelación de un líquido por adición de un soluto.

disociación proceso físico que acompaña la disolución de un compuesto iónico en la que los iones que constituyen el compuesto se disuelven y se dispersan por la solución.

efecto Tyndall dispersión de la luz visible por una dispersión coloidal

electrolito sustancia que produce iones cuando se disuelve en agua.

electrolito débil sustancia que se ioniza solo parcialmente cuando se disuelve en agua.

electrolito fuerte sustancia que se disocia o ioniza completamente cuando se disuelve en agua.

elevación del punto de ebullición elevación del punto de ebullición de un líquido por adición de un soluto.

emulsión coloide formado por líquidos inmiscibles

factor de van't Hoff (*i*) la relación entre el número de moles de partículas en una solución y el número de moles de unidades de fórmula disueltas en la solución.

fase dispersa sustancia presente en forma de partículas sólidas o líquidas relativamente grandes en un coloide

gel dispersión coloidal de un líquido en un sólido

hemólisis ruptura de los glóbulos rojos debido a la acumulación de un exceso de agua por ósmosis.

hipertónico de mayor presión osmótica.

hipotónico de menor presión osmótica.

inmiscible de solubilidad mutua insignificante; normalmente se refiere a sustancias líquidas.

insaturado de concentración inferior a la solubilidad.

isotónico de igual presión osmótica.

ley de Henry relación proporcional entre la concentración de gas disuelto en una solución y la presión parcial del gas en contacto con la solución.

Ley de Raoult la relación entre la presión de vapor de una solución y las presiones y concentraciones de vapor de sus componentes.

medio de dispersión sólido, líquido o gas en el que se dispersan partículas coloidales

membrana semipermeable una membrana que permite selectivamente el paso de ciertos iones o moléculas.

miscible mutuamente soluble en todas las proporciones; normalmente se refiere a sustancias líquidas.

molalidad (*m*) unidad de concentración definida como la relación entre el número de moles de soluto y la masa del solvente en kilogramos.

no electrolítico sustancia que no produce iones cuando se disuelve en agua.

ósmosis difusión de moléculas de solvente a través de una membrana semipermeable.

par de iones par anión/catión disuelto que se mantiene unido por una atracción electrostática moderada.

parcialmente miscible de solubilidad mutua moderada; normalmente se refiere a sustancias líquidas.

presión osmótica (*Π*) presión opuesta necesaria para evitar la transferencia de moléculas de solvente a través de una membrana semipermeable.

proceso espontáneo cambio físico o químico que se produce sin la adición de energía de una fuente externa.

propiedad coligativa propiedad de una solución que depende únicamente de la concentración de una especie de soluto.

saturado de concentración igual a la solubilidad; contiene la máxima concentración de soluto posible para una temperatura y una presión determinadas.

sobresaturado de concentración que supera la solubilidad; un estado de no equilibrio.

solubilidad grado en que un soluto puede disolverse en agua, o en cualquier solvente.

solución ideal solución que se forma sin que se produzca un cambio de energía.

solvatación proceso exotérmico en el que se

establecen fuerzas de atracción intermoleculares entre el soluto y el solvente en una solución.

suspensión mezcla heterogénea en la que las partículas relativamente grandes de los componentes se dispersan temporalmente pero se asientan con el tiempo

Ecuaciones clave

$$C_g = kP_g$$

$$\left(P_A = X_A P_A^*\right)$$

$$P_{\text{solución}} = \sum_i P_i = \sum_i X_i P_i^*$$

$$P_{\text{solución}} = X_{\text{solvente}} P^*_{\text{solvente}}$$

$$\Delta T_b = K_b m$$

$$\Delta T_f = K_f m$$

$$\Pi = MRT$$

Resumen

11.1 El proceso de disolución

Una solución se forma cuando dos o más sustancias se combinan físicamente para producir una mezcla que es homogénea a nivel molecular. El solvente es el componente más concentrado y determina el estado físico de la solución. Los solutos son los otros componentes que suelen estar presentes en concentraciones inferiores a las del solvente. Las soluciones pueden formarse de forma endotérmica o exotérmica, dependiendo de las magnitudes relativas de las fuerzas de atracción intermolecular del soluto y del solvente. Las soluciones ideales se forman sin un cambio apreciable de energía.

11.2 Electrolitos

Las sustancias que se disuelven en el agua para dar lugar a iones se denominan electrolitos. Los electrolitos pueden ser compuestos covalentes que reaccionan químicamente con el agua para producir iones (por ejemplo, ácidos y bases), o pueden ser compuestos iónicos que se disocian para dar lugar a sus cationes y aniones constitutivos, cuando se disuelven. La disolución de un compuesto iónico se ve facilitada por las atracciones ion-dipolo entre los iones del compuesto y las moléculas polares de agua. Las sustancias iónicas solubles y los ácidos fuertes se ionizan completamente y son electrolitos fuertes, mientras que los ácidos y las bases débiles se ionizan solo en una pequeña medida y son electrolitos débiles. Los no electrolitos son sustancias que no producen iones cuando se disuelven en agua.

11.3 Solubilidad

El grado de disolución de una sustancia en otra viene determinado por varios factores, entre los que se encuentran los tipos y la fuerza relativa de las fuerzas de atracción intermoleculares que puedan existir entre los átomos, iones o moléculas de las sustancias. Esta tendencia a la disolución se cuantifica como la solubilidad de una sustancia, su concentración máxima en una solución en equilibrio bajo condiciones específicas. Una solución saturada contiene soluto a una concentración igual a su solubilidad. Una solución sobresaturada es aquella en la que la concentración de un soluto supera su solubilidad, una condición de no equilibrio (inestable) que dará lugar a la precipitación del soluto cuando la solución se perturbe adecuadamente. Los líquidos miscibles son solubles en todas las proporciones, y los líquidos inmiscibles presentan una solubilidad mutua muy baja. Las solubilidades de los solutos gaseosos disminuyen al aumentar la temperatura, mientras que las de la mayoría de los solutos sólidos, aunque no todos, aumentan con la temperatura. La concentración de un soluto gaseoso en una solución es proporcional a la presión parcial del gas al que está expuesta la solución, relación conocida como ley de Henry.

11.4 Propiedades coligativas

Las propiedades de una solución que dependen únicamente de la concentración de partículas de soluto se denominan propiedades coligativas. Incluyen cambios en la presión de vapor, el punto de ebullición y el punto de congelación del solvente en la solución. Las magnitudes de estas propiedades dependen únicamente de la concentración total de partículas de soluto en la solución, no del tipo de partículas. La concentración total de partículas de soluto en una solución también determina su presión osmótica, que es la presión que debe aplicarse a la solución para evitar la difusión de moléculas de solvente puro a través de una membrana semipermeable en la solución. Es posible que los compuestos iónicos no se

disocien completamente en la solución debido a los efectos de la actividad, en cuyo caso los efectos coligativos observados pueden ser menores que los previstos.

11.5 Coloides

Los coloides son mezclas en las que una o más sustancias se dispersan en forma de partículas sólidas relativamente grandes o gotas de líquido en un medio sólido, líquido o gaseoso. Las partículas de un coloide permanecen dispersas y no se asientan debido a la gravedad, y a menudo están cargadas eléctricamente. Los coloides están muy extendidos en la naturaleza y participan en muchas aplicaciones tecnológicas.

Ejercicios

11.1 El proceso de disolución

1. ¿En qué se diferencian las soluciones de los compuestos? ¿De otras mezclas?

2. ¿Cuáles de las principales características de las soluciones son evidentes en las soluciones de $K_2Cr_2O_7$ mostradas en la Figura 11.2?

3. Cuando el KNO_3 se disuelve en agua, la solución resultante es significativamente más fría que el agua original.
(a) ¿La disolución del KNO_3 es un proceso endotérmico o exotérmico?
(b) ¿Qué conclusiones puede sacar sobre las atracciones intermoleculares que intervienen en el proceso?
(c) ¿Es la solución resultante una solución ideal?

4. Dé un ejemplo de cada uno de los siguientes tipos de soluciones:
(a) un gas en un líquido
(b) un gas en un gas
(c) un sólido en un sólido

5. Indique los tipos de atracción intermolecular más importantes en cada una de las siguientes soluciones:
(a) La solución en la Figura 11.2.
(b) NO(*l*) in CO(*l*)
(c) $Cl_2(g)$ in $Br_2(l)$
(d) HCl(*g*) en benceno $C_6H_6(l)$
(e) Metanol $CH_3OH(l)$ in $H_2O(l)$

6. Prediga si cada una de las siguientes sustancias sería más soluble en agua (solvente polar) o en un hidrocarburo como el heptano (C_7H_{16}, solvente no polar):
(a) aceite vegetal (no polar)
(b) alcohol isopropílico (polar)
(c) bromuro de potasio (iónico)

7. El calor se libera cuando se forman algunas soluciones; el calor se absorbe cuando se forman otras soluciones. Proporcione una explicación molecular de la diferencia entre estos dos tipos de procesos espontáneos.

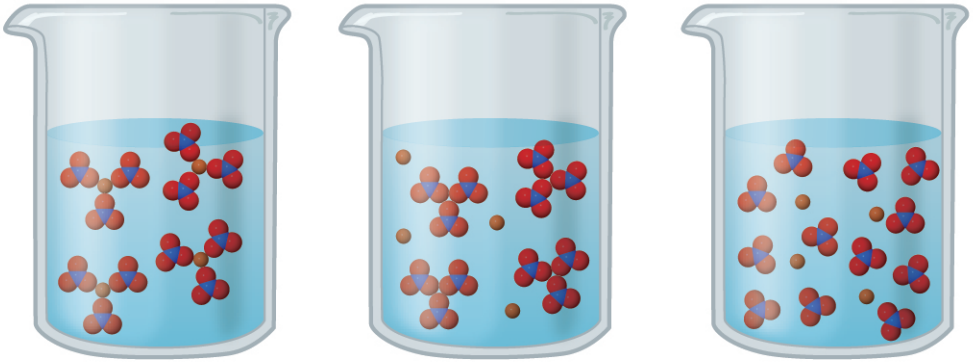
8. Se pueden formar soluciones de hidrógeno en paladio exponiendo el metal Pd al gas H_2. La concentración de hidrógeno en el paladio depende de la presión de gas H_2 aplicada, pero de una forma más compleja que la que puede describir la ley de Henry. En determinadas condiciones, se disuelven 0,94 g de hidrógeno gaseoso en 215 g de paladio metálico (densidad de la solución = 10,8 g cm^3).
(a) Determine la molaridad de esta solución.
(b) Determine la molalidad de esta solución.
(c) Determine el porcentaje en masa de átomos de hidrógeno en esta solución.

11.2 Electrolitos

9. Explique por qué los iones Na^+ y Cl^- se disuelven fuertemente en el agua pero no en el hexano, un disolvente compuesto por moléculas no polares.

10. Explique por qué las soluciones de HBr en benceno (un solvente no polar) son no conductoras, mientras que las soluciones en agua (un solvente polar) son conductoras.

11. Considere las soluciones presentadas:
(a) ¿Cuál de los siguientes esquemas representa mejor los iones de una solución de $Fe(NO_3)_3(aq)$?



(x) (y) (z)

(b) Escriba una ecuación química balanceada que muestre los productos de la disolución del $Fe(NO_3)_3$.

12. Compare los procesos que ocurren cuando el metanol (CH_3OH), el cloruro de hidrógeno (HCl) y el hidróxido de sodio (NaOH) se disuelven en agua. Escriba ecuaciones y prepare esquemas que muestren la forma en que cada uno de estos compuestos está presente en su respectiva solución.

13. ¿Cuál es la conductividad eléctrica esperada de las siguientes soluciones?
(a) $NaOH(aq)$
(b) $HCl(aq)$
(c) $C_6H_{12}O_6(aq)$ (glucosa)
(d) $NH_3(aq)$

14. ¿Por qué la mayoría de los compuestos iónicos *sólidos* no son conductores de la electricidad, mientras que las soluciones acuosas de compuestos iónicos son buenas conductoras? ¿Espera que un compuesto iónico *líquido* (fundido) sea conductor o no conductor de la electricidad? Explique.

15. Indique el tipo de atracción intermolecular más importante responsable de la solvatación en cada una de las siguientes soluciones:
(a) las soluciones en la Figura 11.7
(b) metanol, CH_3OH, disuelto en etanol, C_2H_5OH.
(c) metano, CH_4, disuelto en benceno, C_6H_6.
(d) el halocarburo polar CF_2Cl_2 disuelto en el halocarburo polar $CF_2ClCFCl_2$.
(e) $O_2(l)$ en $N_2(l)$

11.3 Solubilidad

16. Suponga que se le presenta una solución clara de tiosulfato de sodio, $Na_2S_2O_3$. ¿Cómo podría determinar si la solución es insaturada, saturada o sobresaturada?

17. Las soluciones sobresaturadas de la mayoría de los sólidos en agua se preparan enfriando las soluciones saturadas. Las soluciones sobresaturadas de la mayoría de los gases en agua se preparan calentando soluciones saturadas. Explique las razones de la diferencia entre ambos procedimientos.

18. Sugiera una explicación para las observaciones de que el etanol, C_2H_5OH, es completamente miscible con el agua y que el etanotiol, C_2H_5SH, es soluble solo hasta 1,5 g por 100 mL de agua.

19. Calcule el porcentaje en masa de KBr en una solución saturada de KBr en agua a 10 °C. Consulte la Figura 11.16 para obtener datos útiles, e informe del porcentaje calculado con un dígito significativo.

20. ¿Cuál de los siguientes gases es más soluble en agua? Explique su razonamiento.
(a) CH_4
(b) CCl_4
(c) $CHCl_3$

21. A 0 °C y 1,00 atm, hasta 0,70 g de O_2 pueden disolverse en 1 L de agua. A 0 °C y 4,00 atm, ¿cuántos gramos de O_2 se disuelven en 1 L de agua?

22. Consulte la Figura 11.10.
(a) ¿Cómo ha cambiado la concentración de CO_2 disuelto en la bebida al abrir la botella?
(b) ¿Qué provocó este cambio?
(c) ¿La bebida está insaturada, saturada o sobresaturada de CO_2?

23. La constante de la ley de Henry para el CO_2 es de $3{,}4 \times 10^{-2}$ *M*/atm a 25 °C. Suponiendo un comportamiento de solución ideal, ¿qué presión de dióxido de carbono se necesita para mantener una concentración de CO_2 de 0,10 *M* en una lata de refresco de lima limón?

24. La constante de la ley de Henry para el O_2 es $1{,}3 \times 10^{-3}$ *M*/atm a 25 °C. Suponiendo un comportamiento de solución ideal, ¿qué masa de oxígeno se disolvería en un acuario de 40 L a 25 °C, suponiendo una presión atmosférica de 1,00 atm, y que la presión parcial de O_2 es de 0,21 atm?

25. Suponiendo un comportamiento de solución ideal, ¿cuántos litros de gas HCl, medidos a 30,0 °C y 745 torr, se necesitan para preparar 1,25 L de una solución de 3,20-*M* de ácido clorhídrico?

11.4 Propiedades coligativas

26. ¿Cuál(es) son parte del dominio macroscópico de las soluciones y cuáles(es) son parte del dominio microscópico: aumento del punto de ebullición, ley de Henry, enlace de hidrógeno, atracción ion-dipolo, molaridad, no electrolito, compuesto no estequiométrico, ósmosis, ion solvatado?

27. ¿Cuál es la explicación microscópica del comportamiento macroscópico ilustrado en la Figura 11.14?

28. Dibuje un gráfico cualitativo de la presión en función del tiempo para el vapor de agua sobre una muestra de agua pura y una solución de azúcar, a medida que los líquidos se evaporan hasta la mitad de su volumen original.

29. Una solución de nitrato potásico, un electrolito, y una solución de glicerina ($C_3H_5(OH)_3$), un no electrolito, hierven ambas a 100,3 °C. ¿Qué otras propiedades físicas de las dos soluciones son idénticas?

30. ¿Cuáles son las fracciones molares de H_3PO_4 y de agua en una solución de 14,5 g de H_3PO_4 en 125 g de agua?
(a) Describa los pasos necesarios para responder la pregunta.
(b) Responda la pregunta.

31. ¿Cuáles son las fracciones molares de HNO_3 y agua en una solución concentrada de ácido nítrico (68,0 % de HNO_3 en masa)?
(a) Describa los pasos necesarios para responder la pregunta.
(b) Responda la pregunta.

32. Calcule la fracción molar de cada soluto y solvente:
(a) 583 g de H_2SO_4 en 1,50 kg de agua, la solución ácida utilizada en una batería de automóvil
(b) 0,86 g de NaCl en $1{,}00 \times 10^2$ g de agua-solución de cloruro de sodio para inyección intravenosa.
(c) 46,85 g de codeína, $C_{18}H_{21}NO_3$, en 125,5 g de etanol, C_2H_5OH.
(d) 25 g de I_2 en 125 g de etanol, C_2H_5OH.

33. Calcule la fracción molar de cada soluto y solvente:
(a) 0,710 kg de carbonato de sodio (sosa), Na_2CO_3, en 10,0 kg de agua, una solución saturada a 0 °C
(b) 125 g de NH_4NO_3 en 275 g de agua, una mezcla utilizada para hacer una bolsa de hielo instantánea.
(c) 25 g de Cl_2 en 125 g de diclorometano, CH_2Cl_2.
(d) 0,372 g de tetrahidropiridina, C_5H_9N, en 125 g de cloroformo, $CHCl_3$.

34. Calcule las fracciones molares de metanol, CH_3OH; etanol, C_2H_5OH; y agua en una solución que tiene un 40 % de metanol, 40 % de etanol y 20 % de agua en masa. (Supongamos que los datos son buenos con dos cifras significativas).

35. ¿Cuál es la diferencia entre una solución 1 *M* y una solución 1 *m*?

36. ¿Cuál es la molalidad del ácido fosfórico, H_3PO_4, en una solución de 14,5 g de H_3PO_4 en 125 g de agua?
(a) Describa los pasos necesarios para responder la pregunta.
(b) Responda la pregunta.

37. ¿Cuál es la molalidad del ácido nítrico en una solución concentrada de ácido nítrico (68,0 % de HNO_3 en masa)?
(a) Describa los pasos necesarios para responder la pregunta.
(b) Responda la pregunta.

38. Calcule la molalidad de cada una de las siguientes soluciones:
(a) 583 g de H_2SO_4 en 1,50 kg de agua, la solución ácida utilizada en una batería de automóvil
(b) 0,86 g de NaCl en $1{,}00 \times 10^2$ g de agua-solución de cloruro de sodio para inyección intravenosa.
(c) 46,85 g de codeína, $C_{18}H_{21}NO_3$, en 125,5 g de etanol, C_2H_5OH.
(d) 25 g de I_2 en 125 g de etanol, C_2H_5OH.

39. Calcule la molalidad de cada una de las siguientes soluciones:
(a) 0,710 kg de carbonato de sodio (sosa), Na_2CO_3, en 10,0 kg de agua, una solución saturada a 0 °C.
(b) 125 g de NH_4NO_3 en 275 g de agua, una mezcla utilizada para hacer una bolsa de hielo instantánea.
(c) 25 g de Cl_2 en 125 g de diclorometano, CH_2Cl_2.
(d) 0,372 g de tetrahidropiridina, C_5H_9N, en 125 g de cloroformo, $CHCl_3$.

40. La concentración de glucosa, $C_6H_{12}O_6$, en el líquido cefalorraquídeo normal es $\frac{75\text{ mg}}{100\text{ g}}$. ¿Cuál es la molalidad de la solución?

41. Una solución de K_2CO_3 al 13,0 % en masa tiene una densidad de 1,09 g/cm^3. Calcule la molalidad de la solución.

42. ¿Por qué 1 mol de cloruro de sodio reduce el punto de congelación de 1 kg de agua casi dos veces más que 1 mol de glicerina?

43. Suponiendo un comportamiento ideal de la solución, ¿cuál es el punto de ebullición de una solución de 115,0 g de sacarosa no volátil, $C_{12}H_{22}O_{11}$, en 350,0 g de agua?
(a) Describa los pasos necesarios para responder la pregunta
(b) Responda la pregunta

44. Suponiendo un comportamiento ideal de la solución, ¿cuál es el punto de ebullición de una solución de 9,04 g de I_2 en 75,5 g de benceno, suponiendo que el I_2 no es volátil?
(a) Describa los pasos necesarios para responder la pregunta.
(b) Responda la pregunta.

45. Suponiendo un comportamiento ideal de la solución, ¿cuál es la temperatura de congelación de una solución de 115,0 g de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, en 350,0 g de agua?
(a) Describa los pasos necesarios para responder la pregunta.
(b) Responda la pregunta.

46. Suponiendo un comportamiento ideal de la solución, ¿cuál es el punto de congelación de una solución de 9,04 g de I_2 en 75,5 g de benceno?
(a) Describa los pasos necesarios para responder la siguiente pregunta.
(b) Responda la pregunta.

47. Suponiendo un comportamiento ideal de la solución, ¿cuál es la presión osmótica de una solución acuosa de 1,64 g de $Ca(NO_3)_2$ en agua a 25 °C? El volumen de la solución es de 275 mL.
(a) Describa los pasos necesarios para responder la pregunta.
(b) Responda la pregunta.

48. Suponiendo un comportamiento ideal de la solución, ¿cuál es la presión osmótica de una solución de insulina bovina (masa molar, 5700 g mol^{-1}) a 18 °C si 100,0 mL de la solución contienen 0,103 g de la insulina?
(a) Describa los pasos necesarios para responder la pregunta.
(b) Responda la pregunta.

49. Suponiendo un comportamiento ideal de la solución, ¿cuál es la masa molar de una solución de 5,00 g de un compuesto en 25,00 g de tetracloruro de carbono (pb 76,8 °C; K_b, 02 °C/m) que hierve a 81,5 °C a 1 atm?
(a) Describa los pasos necesarios para responder la pregunta.
(b) Resuelva el problema.

50. Una muestra de un compuesto orgánico (un no electrolito) que pesa 1,35 g bajó el punto de congelación de 10,0 g de benceno en 3,66 °C. Suponiendo un comportamiento de solución ideal, calcule la masa molar del compuesto.

51. Una solución de 1,0 *m* de HCl en benceno tiene un punto de congelación de 0,4 °C. ¿Es el HCl un electrolito en benceno? Explique.

52. Una solución contiene 5,00 g de urea, $CO(NH_2)_2$, un compuesto no volátil, disuelto en 0,100 kg de agua. Si la presión de vapor del agua pura a 25 °C es de 23,7 torr, ¿cuál es la presión de vapor de la solución (suponiendo un comportamiento ideal de la solución)?

53. Una muestra de 12,0 g de un no electrolito se disuelve en 80,0 g de agua. La solución se congela a −1.94 °C. Suponiendo un comportamiento ideal de la solución, calcule la masa molar de la sustancia.

54. Ordene las siguientes soluciones por su punto de congelación decreciente: 0,1 *m* Na_3PO_4, 0,1 *m* C_2H_5OH, 0,01 *m* CO_2, 0,15 *m* NaCl, y 0,2 *m* $CaCl_2$.

55. Calcule la elevación del punto de ebullición de 0,100 kg de agua que contiene 0,010 mol de NaCl, 0,020 mol de Na_2SO_4 y 0,030 mol de $MgCl_2$, suponiendo una disociación completa de estos electrolitos y un comportamiento ideal de la solución.

56. ¿Cómo podría preparar una solución acuosa de 3,08 *m* de glicerina, $C_3H_8O_3$?? Suponiendo un comportamiento ideal de la solución, ¿cuál es el punto de congelación de esta solución?

57. Una muestra de azufre de 0,210 g se disolvió en 17,8 g de disulfuro de carbono, CS_2 (K_b = 2,34 °C/*m*). Si la aumento del punto de ebullición fue de 0,107 °C, ¿cuál es la fórmula de una molécula de azufre en el disulfuro de carbono (suponiendo el comportamiento de una solución ideal)?

58. En un importante experimento realizado hace muchos años, 5,6977 g de yoduro de cadmio en 44,69 g de agua elevaron el punto de ebullición 0,181 °C. ¿Qué sugiere esto sobre la naturaleza de una solución de CdI_2?

59. La lisozima es una enzima que escinde las paredes celulares. Una muestra de 0,100 L de una solución de lisozima que contiene 0,0750 g de la enzima presenta una presión osmótica de $1{,}32 \times 10^{-3}$ a 25 °C. Suponiendo un comportamiento ideal de la solución, ¿cuál es la masa molar de la lisozima?

60. La presión osmótica de una solución que contiene 7,0 g de insulina por litro es de 23 torr a 25 °C. Suponiendo un comportamiento ideal de la solución, ¿cuál es la masa molar de la insulina?

61. La presión osmótica de la sangre humana es de 7,6 atm a 37 °C. ¿Qué masa de glucosa,$C_6H_{12}O_6$, se necesita para hacer 1,00 L de solución acuosa para la alimentación intravenosa si la solución debe tener la misma presión osmótica que la sangre a temperatura corporal, 37 °C (suponiendo un comportamiento ideal de la solución)?

62. Suponiendo un comportamiento ideal de la solución, ¿cuál es el punto de congelación de una solución de dibromobenceno, $C_6H_4Br_2$, en 0,250 kg de benceno, si la solución hierve a 83,5 °C?

63. Suponiendo un comportamiento ideal de la solución, ¿cuál es el punto de ebullición de una solución de NaCl en agua si la solución se congela a -0,93 °C?

64. El azúcar fructosa contiene un 40,0 % de C, un 6,7 % de H y un 53,3 % de O en masa. Una solución de 11,7 g de fructosa en 325 g de etanol tiene un punto de ebullición de 78,59 °C. El punto de ebullición del etanol es 78,35 °C, y K_b para el etanol es 1,20 °C/*m*. Suponiendo un comportamiento de solución ideal, ¿cuál es la fórmula molecular de la fructosa?

65. La presión de vapor del metanol, CH_3OH, es de 94 torr a 20 °C. La presión de vapor del etanol, C_2H_5OH, es de 44 torr a la misma temperatura.
(a) Calcule la fracción molar de metanol y de etanol en una solución de 50,0 g de metanol y 50,0 g de etanol.
(b) El etanol y el metanol forman una solución que se comporta como una solución ideal. Calcule la presión de vapor del metanol y del etanol sobre la solución a 20 °C.
(c) Calcule la fracción molar de metanol y de etanol en el vapor sobre la solución.

66. El punto triple del agua sin aire se define como 273,16 K. ¿Por qué es importante que el agua no tenga aire?

67. La carne puede clasificarse como fresca (no congelada) aunque se almacene a −1 °C. ¿Por qué no se congelaría la carne a esta temperatura?

68. Un compuesto orgánico tiene una composición de 93,46 % de C y 6,54 % de H en masa. Una solución de 0,090 g de este compuesto en 1,10 g de alcanfor funde a 158,4 °C. El punto de fusión del alcanfor puro es de 178,4 °C. El K_f del alcanfor es de 37,7 °C/*m*. Suponiendo un comportamiento ideal de la solución, ¿cuál es la fórmula molecular del soluto? Muestre sus cálculos.

69. Una muestra de $HgCl_2$ de 9,41 g se disuelve en 32,75 g de etanol, C_2H_5OH (K_b = 1,20 °C/*m*). El aumento del punto de ebullición de la solución es de 1,27 °C. ¿Es el $HgCl_2$ un electrolito en etanol? Muestre sus cálculos.

70. Se sabe que una sal es un fluoruro de metal alcalino. Una rápida determinación aproximada del punto de congelación indica que 4 g de la sal disueltos en 100 g de agua producen una solución que se congela a unos −1.4 °C. Suponiendo un comportamiento ideal de la solución, ¿cuál es la fórmula de la sal? Muestre sus cálculos.

11.5 Coloides

71. Identifique la fase dispersa y el medio de dispersión en cada uno de los siguientes sistemas coloidales: dispersión de almidón, humo, niebla, perla, crema batida, jabón flotante, gelatina, leche y rubí.
72. Distinga entre métodos de dispersión y métodos de condensación para preparar sistemas coloidales.
73. ¿En qué se diferencian los coloides de las soluciones en cuanto al tamaño de las partículas dispersas y la homogeneidad?
74. Explique la acción limpiadora del jabón.
75. ¿Cómo se puede demostrar que las partículas coloidales están cargadas eléctricamente?

CAPÍTULO 12
Cinética



FIGURA 12.1 Un lagarto agama toma el sol. A medida que su cuerpo se calienta, las reacciones químicas de su metabolismo se aceleran.

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

12.1 Tasas de reacciones químicas
12.2 Factores que afectan las tasas de reacción
12.3 Leyes de velocidad
12.4 Leyes de tasas integradas
12.5 Teoría de colisiones
12.6 Mecanismos de reacción
12.7 Catálisis

INTRODUCCIÓN El lagarto de la fotografía no está simplemente disfrutando del sol o trabajando en su bronceado. El calor de los rayos del sol es fundamental para la supervivencia del lagarto. Un lagarto caliente puede moverse más rápido que uno frío porque las reacciones químicas que permiten que sus músculos se muevan ocurren más rápidamente a temperaturas más altas. Un lagarto frío es un lagarto más lento y una comida más fácil para los depredadores.

Desde la cocción de un pastel hasta la determinación de la vida útil de un puente, las tasas de las reacciones químicas desempeñan un papel importante en nuestra comprensión de los procesos que implican cambios químicos. Cuando se planea llevar a cabo una reacción química se suelen plantear dos preguntas. La primera es: "¿La reacción producirá los productos deseados en cantidades útiles?". La segunda pregunta es: "¿Con qué rapidez se producirá la reacción?". A menudo se plantea una tercera pregunta cuando se investigan las reacciones con más detalle: "¿Qué procesos específicos a nivel molecular tienen lugar mientras se produce la reacción?". Conocer la respuesta a esta pregunta tiene una importancia práctica cuando es necesario controlar el rendimiento o la tasa de una reacción.

El estudio de la cinética química se refiere a la segunda y tercera preguntas, es decir, a la tasa a la que una reacción da lugar a productos y a los medios a escala molecular por los que se produce una reacción. En este capítulo se examinan los factores que influyen en las tasas de las reacciones químicas, los mecanismos por los que se

producen las reacciones y las técnicas cuantitativas utilizadas para describir las tasas a las que se producen las reacciones.

12.1 Tasas de reacciones químicas

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Definir la tasa de la reacción química
- Deducir las expresiones de velocidad a partir de la ecuación balanceada de una reacción química dada
- Calcular la tasa de reacción a partir de datos experimentales

Una *tasa* es una medida de cómo varía alguna propiedad con el tiempo. La rapidez es una tasa conocida que expresa la distancia recorrida por un objeto en un tiempo determinado. El salario es una tasa que representa la cantidad de dinero que gana una persona que trabaja durante un tiempo determinado. Del mismo modo, la tasa de una reacción química es una medida de la cantidad de reactivo que se consume, o de la cantidad de producto que se produce, por la reacción en una cantidad de tiempo determinada.

La **velocidad de reacción** es el cambio en la cantidad de un reactivo o producto por unidad de tiempo. Las tasas de reacción se determinan, por tanto, midiendo la dependencia temporal de alguna propiedad que pueda relacionarse con las cantidades de reactivo o producto. Las velocidades de las reacciones que consumen o producen sustancias gaseosas, por ejemplo, se determinan convenientemente midiendo los cambios de volumen o presión. En el caso de las reacciones en las que intervienen una o varias sustancias coloreadas, las tasas pueden controlarse a través de mediciones de la absorción de la luz. En el caso de las reacciones en las que intervienen electrolitos acuosos, las tasas pueden medirse a través de los cambios en la conductividad de la solución.

Para los reactivos y los productos en solución, sus cantidades relativas (concentraciones) se utilizan convenientemente para expresar la tasa de reacción. Por ejemplo, la concentración de peróxido de hidrógeno, H_2O_2, en una solución acuosa cambia lentamente con el tiempo al descomponerse según la ecuación:

$$2H_2O_2(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

La tasa de descomposición del peróxido de hidrógeno puede expresarse en términos de la tasa de cambio de su concentración, como se muestra aquí:

$$\begin{aligned}\text{tasa de descomposición de } H_2O_2 &= -\frac{\text{cambio en la concentración del reactivo}}{\text{intervalo de tiempo}} \\ &= -\frac{[H_2O_2]_{t_2} - [H_2O_2]_{t_1}}{t_2 - t_1} \\ &= -\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t}\end{aligned}$$

Esta representación matemática del cambio en la concentración de las especies a lo largo del tiempo es la **expresión de velocidad** de la reacción. Los corchetes indican concentraciones molares y el símbolo delta (Δ) indica "cambio en". Así, $[H_2O_2]_{t_1}$ representa la concentración molar de peróxido de hidrógeno en un tiempo t_1; así mismo, $[H_2O_2]_{t_2}$ representa la concentración molar de peróxido de hidrógeno en un tiempo posterior t_2; y $\Delta[H_2O_2]$ representa el cambio en la concentración molar de peróxido de hidrógeno durante el intervalo de tiempo Δt (es decir, $t_2 - t_1$). Como la concentración del reactivo disminuye a medida que la reacción avanza, $\Delta[H_2O_2]$ es una cantidad negativa. Las tasas de reacción son, por convención, cantidades positivas, por lo que este cambio negativo en la concentración se multiplica por −1. La Figura 12.2 proporciona un ejemplo de datos recopilados durante la descomposición de H_2O_2.

Tiempo (h)	$[H_2O_2]$ (mol L^{-1})	$\Delta[H_2O_2]$ (mol L^{-1})	Δt (h)	Tasa de descomposición, (mol L^{-1} h^{-1})
0,00	1,000			
		−0,500	6,00	0,0833
6,00	0,500			
		−0,250	6,00	0,0417
12,00	0,250			
		−0,125	6,00	0,0208
18,00	0,125			
		−0,062	6,00	0,010
24,00	0,0625			

FIGURA 12.2 La tasa de descomposición de H_2O_2 en una solución acuosa disminuye a medida que disminuye la concentración de H_2O_2.

Para obtener los resultados tabulados de esta descomposición, se midió la concentración de peróxido de hidrógeno cada 6 horas en el transcurso de un día a una temperatura constante de 40 °C. Las tasas de reacción se calcularon para cada intervalo de tiempo dividiendo el cambio en la concentración entre el incremento de tiempo correspondiente, como se muestra aquí para el primer periodo de 6 horas:

$$\frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{-(0{,}500\ \text{mol/L} - 1{,}000\ \text{mol/L})}{(6{,}00\ \text{h} - 0{,}00\ \text{h})} = 0{,}0833\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}\ \text{h}^{-1}$$

Observe que las tasas de reacción varían con el tiempo, disminuyendo a medida que la reacción avanza. Los resultados del último periodo de 6 horas arrojan una tasa de reacción de:

$$\frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{-(0{,}0625\ \text{mol/L} - 0{,}125\ \text{mol/L})}{(24{,}00\ \text{h} - 18{,}00\ \text{h})} = 0{,}010\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}\ \text{h}^{-1}$$

Este comportamiento indica que la reacción se ralentiza continuamente con el tiempo. El uso de las concentraciones al principio y al final de un periodo en el que la velocidad de reacción está cambiando da como resultado el cálculo de una **tasa media** para la reacción durante este intervalo. En un tiempo determinado, la tasa a la que se produce una reacción se conoce como **tasa instantánea**. La tasa instantánea de una reacción en el "tiempo cero", cuando la reacción comienza es su **tasa inicial**. Considere la analogía de un automóvil que reduce la velocidad al acercarse a una señal de parada. La tasa inicial del vehículo (análoga al comienzo de una reacción química) sería la lectura del velocímetro en el tiempo en que el conductor comienza a pisar los frenos (t_0). Unos instantes después, la tasa instantánea en un tiempo determinado (llamémosla t_1) sería algo más lenta, como indica la lectura del velocímetro en ese momento. A medida que pasa el tiempo, la tasa instantánea seguirá bajando hasta llegar a cero, cuando el automóvil (o la reacción) se detiene. A diferencia de la rapidez instantánea, la rapidez media del automóvil no se indica en el velocímetro, pero puede calcularse como el cociente entre la distancia recorrida y el tiempo necesario para que el vehículo se detenga por completo (Δt). Al igual que el automóvil que se desacelera, la tasa media de una reacción química estará en algún punto entre las tasas inicial y final.

La tasa instantánea de una reacción puede determinarse de dos maneras. Si las condiciones experimentales permiten medir los cambios de concentración a lo largo de intervalos muy cortos, las tasas medias calculadas, como se ha descrito anteriormente, proporcionan aproximaciones razonablemente buenas de las tasas instantáneas. Como alternativa, se puede utilizar un procedimiento gráfico que, en efecto, arroje los resultados que se obtendrían si fueran posibles las mediciones en intervalos cortos. En un gráfico de la concentración de peróxido de hidrógeno en función del tiempo, la tasa instantánea de descomposición de H_2O_2 en cualquier tiempo t viene dada por la pendiente de una línea recta que es tangente a la curva en ese tiempo (Figura 12.3). Estas pendientes de las líneas tangentes pueden evaluarse utilizando el cálculo, pero el procedimiento para hacerlo está fuera del alcance de este capítulo.

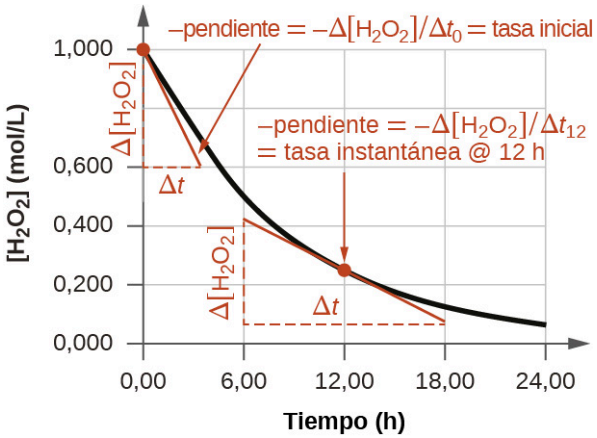


FIGURA 12.3 Este gráfico muestra un diagrama de la concentración versus el tiempo para una solución 1,000 *M* de H_2O_2. La tasa en cualquier momento es igual al negativo de la pendiente de una línea tangente a la curva en ese tiempo. Se muestran las tangentes a t = 0 h ("tasa inicial") y a t = 12 h ("tasa instantánea" a 12 h).

La química en la vida cotidiana

Tasas de reacción en el análisis: tiras reactivas para análisis de orina

Los médicos suelen utilizar tiras reactivas desechables para medir las cantidades de diversas sustancias en la orina del paciente (Figura 12.4). Estas tiras reactivas contienen varios reactivos químicos, incrustados en pequeñas almohadillas en varios lugares a lo largo de la tira que experimentan cambios de color cuando se exponen a concentraciones suficientes de sustancias específicas. Las instrucciones de uso de las tiras reactivas suelen recalcar que el tiempo de lectura adecuado es fundamental para obtener resultados óptimos. Este énfasis en el tiempo de lectura sugiere que los aspectos cinéticos de las reacciones químicas que ocurren en la tira reactiva son consideraciones importantes.

La prueba de la glucosa en la orina se basa en un proceso de dos pasos representado por las ecuaciones químicas que se muestran aquí:

$$C_6H_{12}O_6 + O_2 \xrightarrow{\text{catalizador}} C_6H_{10}O_6 + H_2O_2$$

$$2H_2O_2 + 2I^- \xrightarrow{\text{catalizador}} I_2 + 2H_2O + O_2$$

La primera ecuación representa la oxidación de la glucosa en la orina para producir glucolactona y peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno producido oxida posteriormente el ion de yoduro incoloro para producir yodo marrón, que puede detectarse visualmente. Algunas tiras incluyen una sustancia adicional que reacciona con el yodo para producir un cambio de color más marcado.

Las dos reacciones de la prueba mostradas anteriormente son intrínsecamente muy lentas, pero sus tasas se ven incrementadas por enzimas especiales incrustadas en la almohadilla de la tira de prueba. Este es un ejemplo de *catálisis*, un tema que se trata más adelante en este capítulo. Una tira reactiva de glucosa típica para uso en orina requiere aproximadamente 30 segundos para completar las reacciones de formación de color. Leer el resultado demasiado pronto podría llevar a concluir que la concentración de glucosa de la muestra de orina es inferior a la real (un resultado *falso negativo*). Esperar demasiado tiempo para evaluar el cambio de color puede conducir a un *falso positivo* debido a la oxidación más lenta (no catalizada) del ion de yoduro por otras sustancias que se encuentran en la orina.

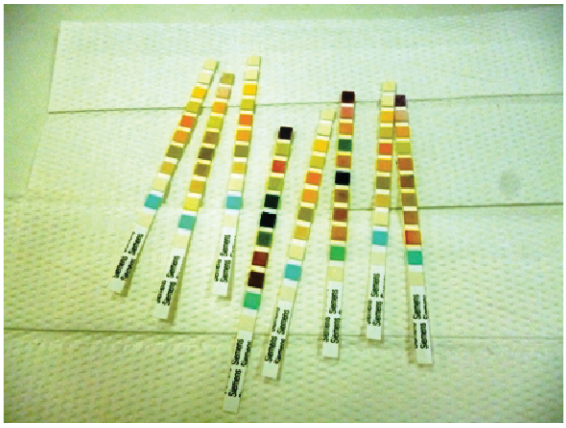


FIGURA 12.4 Las tiras reactivas se utilizan habitualmente para detectar la presencia de sustancias específicas en la orina de una persona. Muchas tiras reactivas tienen varias almohadillas que contienen varios reactivos para permitir la detección de múltiples sustancias en una sola tira (créditos: Iqbal Osman).

Velocidades de reacción relativas

La tasa o velocidad de una reacción puede expresarse como el cambio en la concentración de cualquier reactivo o producto. Para cualquier reacción, estas expresiones de velocidad están relacionadas de forma sencilla entre sí según la estequiometría de la reacción. La tasa de la reacción general

$$\mathrm{aA} \longrightarrow \mathrm{bB}$$

puede expresarse en términos de la disminución de la concentración de A o del aumento de la concentración de B. Estas dos expresiones de velocidad están relacionadas por la estequiometría de la reacción:

$$\text{velocidad} = -\left(\frac{1}{\mathrm{a}}\right)\left(\frac{\Delta \mathrm{A}}{\Delta t}\right) = \left(\frac{1}{\mathrm{b}}\right)\left(\frac{\Delta \mathrm{B}}{\Delta t}\right).$$

Considere la reacción representada por la siguiente ecuación:

$$2\mathrm{NH_3}(g) \longrightarrow \mathrm{N_2}(g) + 3\mathrm{H_2}(g)$$

La relación entre las velocidades de reacción expresadas en términos de producción de nitrógeno y consumo de amoníaco, por ejemplo, es:

$$-\frac{\Delta \text{mol } \mathrm{NH_3}}{\Delta t} \times \frac{1 \text{ mol } \mathrm{N_2}}{2 \text{ mol } \mathrm{NH_3}} = \frac{\Delta \text{mol } \mathrm{N_2}}{\Delta t}$$

Esto puede representarse de forma abreviada omitiendo las unidades del factor estequiométrico:

$$-\frac{1}{2}\frac{\Delta \text{mol } \mathrm{NH_3}}{\Delta t} = \frac{\Delta \text{mol } \mathrm{N_2}}{\Delta t}$$

Observe que se ha incluido un signo negativo como factor para tener en cuenta los signos opuestos de los dos cambios de cantidad (la cantidad de reactivo está disminuyendo mientras que la cantidad de producto está aumentando). En las reacciones homogéneas, tanto los reactivos como los productos están presentes en la misma solución y, por tanto, ocupan el mismo volumen, por lo que las cantidades molares pueden sustituirse por concentraciones molares:

$$-\frac{1}{2}\frac{\Delta[\mathrm{NH_3}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\mathrm{N_2}]}{\Delta t}$$

Del mismo modo, la tasa de formación de $\mathrm{H_2}$ es tres veces la tasa de formación de $\mathrm{N_2}$ porque se producen tres moles de $\mathrm{H_2}$ por cada mol de $\mathrm{N_2}$ producido.

$$\frac{1}{3}\frac{\Delta[\mathrm{H_2}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\mathrm{N_2}]}{\Delta t}$$

La Figura 12.5 ilustra el cambio en las concentraciones a lo largo del tiempo para la descomposición del amoníaco

en nitrógeno e hidrógeno a 1100 °C. Las pendientes de las líneas tangentes a t = 500 s muestran que las velocidades instantáneas deducidas de las tres especies implicadas en la reacción están relacionadas por sus factores estequiométricos. Se observa que la tasa de producción de hidrógeno, por ejemplo, es tres veces mayor que la de producción de nitrógeno:

$$\frac{2{,}91 \times 10^{-6}\ M/\text{s}}{9{,}70 \times 10^{-7}\ M/\text{s}} \approx 3$$

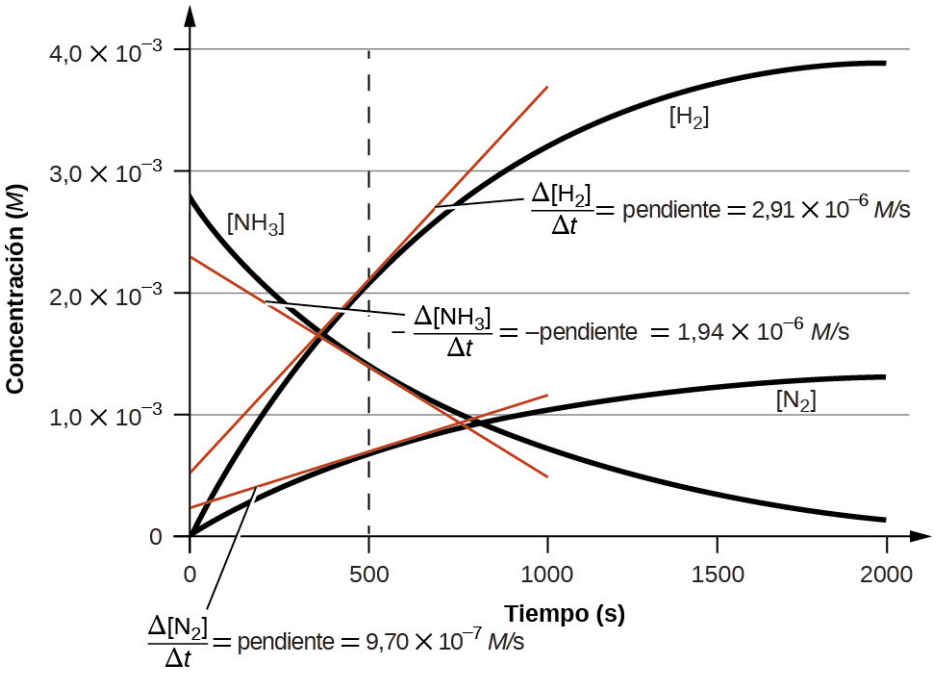


FIGURA 12.5 Cambios en las concentraciones del reactivo y los productos para la reacción $2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$. Las tasas de cambio de las tres concentraciones están relacionadas por la estequiometría de la reacción, como muestran las diferentes pendientes de las tangentes en t = 500 s.

EJEMPLO 12.1

Expresiones de las velocidades de reacción relativas

El primer paso en la producción de ácido nítrico es la combustión del amoníaco:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

Escriba las ecuaciones que relacionan las tasas de consumo de los reactivos y las velocidades de formación de los productos.

Solución

Considerando la estequiometría de esta reacción homogénea, las tasas de consumo de reactivos y de formación de productos son:

$$-\frac{1}{4}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5}\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4}\frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = \frac{1}{6}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

Compruebe lo aprendido

La tasa de formación de Br_2 es de $6{,}0 \times 10^{-6}$ mol/L/s en una reacción descrita por la siguiente ecuación iónica neta:

$$5Br^- + BrO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

Escriba las ecuaciones que relacionan las tasas de consumo de los reactivos y las velocidades de formación de los productos.

Respuesta:

$$-\frac{1}{5}\frac{\Delta[Br^-]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[BrO_3^-]}{\Delta t} = -\frac{1}{6}\frac{\Delta[H^+]}{\Delta t} = \frac{1}{3}\frac{\Delta[Br_2]}{\Delta t} = \frac{1}{3}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

EJEMPLO 12.2

Expresiones de la velocidad de reacción para la descomposición de H_2O_2

El gráfico en la Figura 12.3 muestra la tasa de descomposición de H_2O_2 en el tiempo:

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$$

A partir de estos datos, se determina que la tasa instantánea de descomposición del H_2O_2 en t = 11,1 h es $3{,}20 \times 10^{-2}$ mol/L/h, es decir:

$$-\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = 3{,}20 \times 10^{-2}\,\text{mol}\,L^{-1}h^{-1}$$

¿Cuál es la tasa instantánea de producción de H_2O y O_2?

Solución

La estequiometría de la reacción muestra que

$$-\frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

Por lo tanto:

$$\frac{1}{2} \times 3{,}20 \times 10^{-2}\,\text{mol}\,L^{-1}h^{-1} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

y

$$\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = 1{,}60 \times 10^{-2}\,\text{mol}\,L^{-1}h^{-1}$$

Compruebe lo aprendido

Si la tasa de descomposición del amoníaco, NH_3, a 1150 K es de $2{,}10 \times 10^{-6}$ mol/L/s, ¿cuál es la tasa de producción de nitrógeno e hidrógeno?

Respuesta:

$1{,}05 \times 10^{-6}$ mol/L/s, N_2 y $3{,}15 \times 10^{-6}$ mol/L/s, H_2.

12.2 Factores que afectan las tasas de reacción

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir los efectos de la naturaleza química, el estado físico, la temperatura, la concentración y la catálisis sobre las velocidades de reacción

La velocidad a la que se consumen los reactivos y se forman los productos durante las reacciones químicas varía mucho. En esta sección se estudiarán cinco factores que suelen afectar la velocidad de las reacciones químicas: la naturaleza química de las sustancias que reaccionan, el estado de subdivisión (un gran bulto versus muchas partículas pequeñas) de los reactivos, la temperatura de los reactivos, la concentración de los reactivos y la presencia de un catalizador.

La naturaleza química de las sustancias que reaccionan

La velocidad de una reacción depende de la naturaleza de las sustancias participantes. Reacciones que parecen similares pueden tener velocidades diferentes en las mismas condiciones, dependiendo de la identidad de los reactivos. Por ejemplo, cuando se exponen al aire trozos pequeños de los metales hierro y sodio, el sodio reacciona

completamente con el aire durante la noche, mientras que el hierro apenas se ve afectado. Los metales activos calcio y sodio reaccionan con el agua para formar gas hidrógeno y una base. Sin embargo, el calcio reacciona a una velocidad moderada, mientras que el sodio lo hace tan rápidamente que la reacción es casi explosiva.

Estados físicos de los reactivos

Una reacción química entre dos o más sustancias requiere un contacto íntimo entre los reactivos. Cuando los reactivos se encuentran en diferentes estados físicos, o fases (sólido, líquido, gaseoso, disuelto), la reacción tiene lugar solo en la interfaz entre las fases. Consideremos la reacción heterogénea entre una fase sólida y una fase líquida o gaseosa. En comparación con la velocidad de reacción de las partículas sólidas grandes, la velocidad de las partículas más pequeñas será mayor porque el área superficial en contacto con la otra fase reactiva es mayor. Por ejemplo, los trozos grandes de hierro reaccionan más lentamente con los ácidos que con el polvo de hierro dividido finamente (Figura 12.6). Los trozos grandes de madera arden, los trozos más pequeños arden rápidamente y el serrín arde de forma explosiva.



FIGURA 12.6 (a) El polvo de hierro reacciona rápidamente con el ácido clorhídrico diluido y produce burbujas de gas hidrógeno: $2Fe(s) + 6HCl(aq) \longrightarrow 2FeCl_3(aq) + 3H_2(g)$. Un clavo de hierro reacciona más lentamente porque la superficie expuesta al ácido es mucho menor.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Vea este video (http://openstax.org/l/16cesium) que muestra la reacción del cesio con el agua a cámara lenta y una discusión sobre cómo el estado de los reactivos y el tamaño de las partículas afectan la velocidad de reacción.

Temperatura de los reactivos

Las reacciones químicas suelen ser más rápidas a mayor temperatura. Los alimentos pueden estropearse rápidamente si se dejan en la encimera de la cocina. Sin embargo, la menor temperatura del interior de un refrigerador ralentiza ese proceso, de modo que los mismos alimentos se mantienen frescos durante días. En el laboratorio se utilizan a menudo quemadores de gas, placas calientes y hornos para aumentar la velocidad de las reacciones que proceden lentamente a temperaturas ordinarias. En muchos procesos químicos, la velocidad de reacción se duplica aproximadamente cuando se aumenta la temperatura a 10 °C.

Concentraciones de los reactivos

La velocidad de muchas reacciones depende de las concentraciones de los reactivos. Las velocidades suelen aumentar cuando se incrementa la concentración de uno o varios de los reactivos. Por ejemplo, el carbonato de calcio ($CaCO_3$) se deteriora como resultado de su reacción con el contaminante dióxido de azufre. La velocidad de esta reacción depende de la cantidad de dióxido de azufre en el aire (Figura 12.7). El dióxido de azufre, un óxido ácido, se combina con el vapor de agua del aire para producir ácido sulfuroso en la siguiente reacción:

$$SO_2(g) + H_2O(g) \longrightarrow H_2SO_3(aq)$$

El carbonato de calcio reacciona con el ácido sulfuroso de la siguiente manera:

$$CaCO_3(s) + H_2SO_3(aq) \longrightarrow CaSO_3(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

En una atmósfera contaminada en la que la concentración de dióxido de azufre es elevada, el carbonato de calcio se deteriora más rápidamente que en un aire menos contaminado. Del mismo modo, el fósforo arde mucho más rápidamente en una atmósfera de oxígeno puro que en el aire, que solo tiene un 20 % de oxígeno.



FIGURA 12.7 Las estatuas fabricadas con compuestos de carbonato, como la piedra caliza y el mármol, suelen deteriorarse lentamente con el paso del tiempo debido a la acción del agua y a la dilatación y contracción térmica. Sin embargo, contaminantes como el dióxido de azufre pueden acelerar la desgaste. A medida que aumenta la concentración de contaminantes atmosféricos, el deterioro de la piedra caliza se produce con mayor rapidez (créditos: James P Fisher III).

ENLACE AL APRENDIZAJE

El fósforo arde rápidamente en el aire, pero lo hará aún más rápido si la concentración de oxígeno es mayor. Consulte este video (http://openstax.org/l/16phosphor) que muestra un ejemplo.

Presencia de un catalizador

Las soluciones acuosas relativamente diluidas de peróxido de hidrógeno, H_2O_2, se utilizan habitualmente como antisépticos tópicos. El peróxido de hidrógeno se descompone para producir agua y oxígeno gaseoso según la ecuación:

$$2H_2O_2(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

En condiciones normales, esta descomposición se produce muy lentamente. Sin embargo, cuando se vierte H_2O_2(aq) diluido sobre una herida abierta, la reacción se produce rápidamente y la solución hace espuma debido a la producción vigorosa de gas oxígeno. Esta drástica diferencia se debe a la presencia de sustancias en los tejidos expuestos de la herida que aceleran el proceso de descomposición. Las sustancias que funcionan para aumentar la velocidad de una reacción se denominan **catalizadores**, un tema que se trata con más detalle más adelante en este capítulo.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Las reacciones químicas se producen cuando las moléculas chocan entre sí y sufren una transformación química. Antes de llevar a cabo físicamente una reacción en el laboratorio, los científicos pueden utilizar simulaciones de modelos moleculares para predecir cómo influirán los parámetros antes mencionados en la velocidad de una reacción. Utilice la simulación interactiva de velocidades y reacciones de PhET (http://openstax.org/l/16PHETreaction) para explorar cómo la temperatura, la concentración y la naturaleza de los reactivos afectan las velocidades de reacción.

12.3 Leyes de velocidad

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Explicar la forma y la función de una ley de velocidad
- Utilizar las leyes de velocidad para calcular las velocidades de reacción
- Utilizar los datos de velocidad y concentración para identificar los órdenes de reacción y deducir las leyes de velocidad

Como se describió en el módulo anterior, la velocidad de una reacción suele verse afectada por las concentraciones de los reactivos. Las **leyes de velocidad** (a veces llamadas *leyes diferenciales de velocidad*) o **ecuaciones de**

velocidad son expresiones matemáticas que describen la relación entre la velocidad de una reacción química y la concentración de sus reactivos. Como ejemplo, consideremos la reacción descrita por la ecuación química

$$aA + bB \longrightarrow \textit{producto}s$$

donde *a* y *b* son coeficientes estequiométricos. La ley de velocidad para esta reacción se escribe como:

$$\text{velocidad} = k\left[A\right]^m\left[B\right]^n$$

en la que [*A*] y [*B*] representan las concentraciones molares de los reactivos, y *k* es la **constante de velocidad**, que es específica para una reacción concreta a una temperatura determinada. Los exponentes *m* y *n* son los **órdenes de reacción** y suelen ser enteros positivos, aunque pueden ser fracciones, negativos o cero. La constante de velocidad *k* y los órdenes de reacción *m* y *n* deben determinarse experimentalmente observando cómo cambia la velocidad de una reacción cuando se cambian las concentraciones de los reactivos. La constante de velocidad *k* es independiente de las concentraciones de los reactivos, pero varía con la temperatura.

Los órdenes de reacción en una ley de velocidad describen la dependencia matemática de la velocidad con respecto a las concentraciones de los reactivos. Refiriéndose a la ley de velocidad genérica anterior, la reacción es de orden *m* con respecto a *A* y de orden *n* con respecto a *B*. Por ejemplo, si *m* = 1 y *n* = 2, la reacción es de primer orden en *A* y de segundo orden en *B*. El **orden de reacción global** es simplemente la suma de los órdenes de cada reactivo. Para la ley de velocidad del ejemplo, la reacción es de tercer orden global (1 + 2 = 3). A continuación se muestran algunos ejemplos concretos para ilustrar mejor este concepto.

La ley de velocidad:

$$\text{velocidad} = k\left[\mathrm{H_2O_2}\right]$$

describe una reacción que es de primer orden en el peróxido de hidrógeno y de primer orden global. La ley de velocidad:

$$\text{velocidad} = k\left[\mathrm{C_4H_6}\right]^2$$

describe una reacción que es de segundo orden en C_4H_6 y de segundo orden global. La ley de velocidad:

$$\text{velocidad} = k\left[\mathrm{H^+}\right]\left[\mathrm{OH^-}\right]$$

describe una reacción que es de primer orden en H^+, de primer orden en OH^-, y de segundo orden global.

EJEMPLO 12.3

Escribir leyes de velocidad a partir de órdenes de reacción

Un experimento muestra que la reacción del dióxido de nitrógeno con el monóxido de carbono:

$$\mathrm{NO_2}(g) + \mathrm{CO}(g) \longrightarrow \mathrm{NO}(g) + \mathrm{CO_2}(g)$$

es de segundo orden en NO_2 y de orden cero en CO a 100 °C. ¿Cuál es la ley de velocidad de la reacción?

Solución

La reacción tendrá la forma:

$$\text{velocidad} = k[\mathrm{NO_2}]^m[\mathrm{CO}]^n$$

La reacción es de segundo orden en NO_2; por tanto, *m* = 2. La reacción es de orden cero en CO; por tanto, *n* = 0. La ley de velocidad es:

$$\text{velocidad} = k[\mathrm{NO_2}]^2[\mathrm{CO}]^0 = k[\mathrm{NO_2}]^2$$

Recordemos que un número elevado a la potencia cero es igual a 1, por tanto $[CO]^0 = 1$, por lo que el término de concentración de CO puede omitirse en la ley de velocidad: la velocidad de reacción depende únicamente de la concentración de NO_2. En una sección posterior del capítulo sobre los mecanismos de reacción se explicará cómo la concentración de un reactivo puede no tener ningún efecto sobre la velocidad de reacción a pesar de estar involucrado en la misma.

Compruebe lo aprendido

La ley de velocidad para la reacción:

$$H_2(g) + 2NO(g) \longrightarrow N_2O(g) + H_2O(g)$$

se ha determinado como velocidad = $k[NO]^2[H_2]$. ¿Cuáles son los órdenes con respecto a cada reactivo y cuál es el orden global de la reacción?

Respuesta:

orden en NO = 2; orden en H_2 = 1; orden global = 3

Compruebe lo aprendido

En una reacción de transesterificación, un triglicérido reacciona con un alcohol para formar un éster y glicerol. Muchos estudiantes aprenden la reacción entre el metanol (CH_3OH) y el acetato de etilo ($CH_3CH_2OCOCH_3$) como reacción de muestra antes de estudiar las reacciones químicas que produce el biodiésel:

$$CH_3OH + CH_3CH_2OCOCH_3 \longrightarrow CH_3OCOCH_3 + CH_3CH_2OH$$

La ley de velocidad para la reacción entre el metanol y el acetato de etilo se determina, bajo ciertas condiciones, como:

$$\text{velocidad} = k\,[CH_3OH]$$

¿Cuál es el orden de reacción con respecto al metanol y al acetato de etilo, y cuál es el orden de reacción global?

Respuesta:

orden en CH_3OH = 1; orden en $CH_3CH_2OCOCH_3$ = 0; orden global = 1

Un enfoque experimental común para la determinación de las leyes de velocidad es el **método de las velocidades iniciales**. Este método consiste en medir la velocidad de reacción de múltiples ensayos experimentales realizados con diferentes concentraciones iniciales de reactivos. La comparación de las velocidades medidas para estos ensayos permite determinar los órdenes de reacción y, posteriormente, la constante de velocidad, que juntas se utilizan para formular una ley de velocidad. Este enfoque se ilustra en los dos siguientes ejercicios de ejemplo.

EJEMPLO 12.4

Determinación de una ley de velocidad a partir de la tasa inicial

El ozono de la atmósfera superior se agota cuando reacciona con los óxidos de nitrógeno. Las velocidades de las reacciones de los óxidos de nitrógeno con el ozono son factores importantes para decidir la importancia de estas reacciones en la formación del agujero de ozono sobre la Antártida (Figura 12.8). Una de estas reacciones es la combinación del óxido nítrico, NO, con el ozono, O_3:

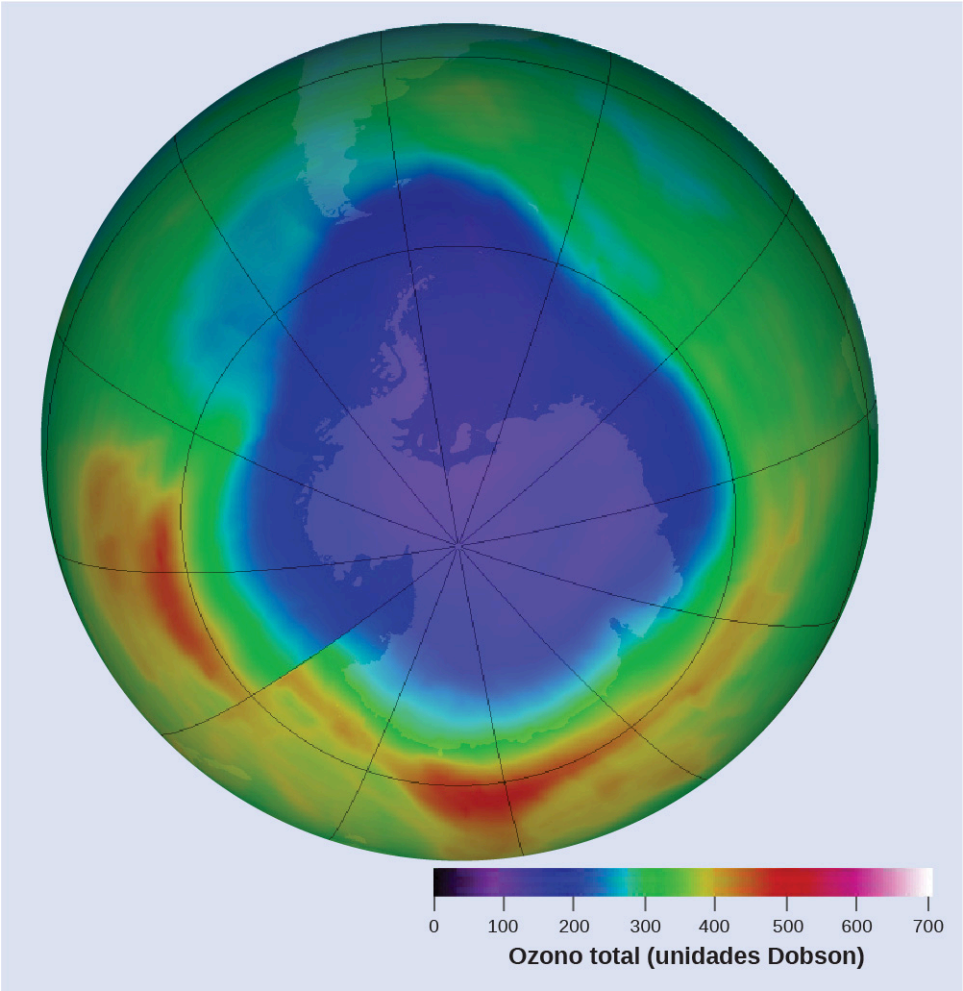


FIGURA 12.8 Un mapa de contorno que muestra la concentración de ozono estratosférico y el "agujero de ozono" que se produce sobre la Antártida durante los meses de primavera (créditos: modificación de un trabajo de la NASA).

$$\mathrm{NO}(g) + \mathrm{O_3}(g) \longrightarrow \mathrm{NO_2}(g) + \mathrm{O_2}(g)$$

Esta reacción se ha estudiado en el laboratorio y se han determinado los siguientes datos de velocidad a 25 °C.

Ensayo	[NO] (mol/L)	[O_3] (mol/L)	$\frac{\Delta[\mathrm{NO_2}]}{\Delta t}$ $(\mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}})$
1	$1{,}00 \times 10^{-6}$	$3{,}00 \times 10^{-6}$	$6{,}60 \times 10^{-5}$
2	$1{,}00 \times 10^{-6}$	$6{,}00 \times 10^{-6}$	$1{,}32 \times 10^{-4}$
3	$1{,}00 \times 10^{-6}$	$9{,}00 \times 10^{-6}$	$1{,}98 \times 10^{-4}$
4	$2{,}00 \times 10^{-6}$	$9{,}00 \times 10^{-6}$	$3{,}96 \times 10^{-4}$
5	$3{,}00 \times 10^{-6}$	$9{,}00 \times 10^{-6}$	$5{,}94 \times 10^{-4}$

Determine la ley de velocidad y la constante de velocidad para la reacción a 25 °C.

Solución

La ley de velocidad tendrá la forma:

$$\text{velocidad} = k[\mathrm{NO}]^m \left[\mathrm{O_3}\right]^n$$

Determine los valores de *m*, *n* y *k* a partir de los datos experimentales utilizando el siguiente proceso de tres partes:

Paso 1.
Determine el valor de m *a partir de los datos en los que [NO] varía y [O_3] es constante.* En los tres últimos experimentos, [NO] varía mientras que [O_3] permanece constante. Cuando [NO] se duplica del ensayo 3 al 4, la velocidad se duplica, y cuando [NO] se triplica del ensayo 3 al 5, la velocidad también se triplica. Por lo tanto, la velocidad también es directamente proporcional a [NO], y *m* en la ley de velocidad es igual a 1.

Paso 2.
Determine el valor de n *a partir de datos en los que [O_3] varía y [NO] es constante.* En los tres primeros experimentos, [NO] es constante y [O_3] varía. La velocidad de reacción cambia en proporción directa al cambio de [O_3]. Cuando [O_3] se duplica del ensayo 1 al 2, la velocidad se duplica, y cuando [O_3] se triplica del ensayo 1 al 3, la velocidad también se triplica. Por lo tanto, la velocidad es directamente proporcional a [O_3], y *n* es igual a 1. Por lo tanto, la ley de velocidad es:

$$\text{velocidad} = k[\text{NO}]^1[\text{O}_3]^1 = k\,[\text{NO}]\,[\text{O}_3]$$

Paso 3.
Determine el valor de k *a partir de un conjunto de concentraciones y la velocidad correspondiente.* A continuación se utilizan los datos del ensayo 1:

$$\begin{aligned} k &= \frac{\text{velocidad}}{[\text{NO}][\text{O}_3]} \\ &= \frac{6{,}60 \times 10^{-5}\ \cancel{\text{mol L}^{-1}}\ \text{s}^{-1}}{\left(1{,}00 \times 10^{-6}\ \cancel{\text{mol L}^{-1}}\right)\left(3{,}00 \times 10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}\right)} \\ &= 2.20 \times 10^{7}\ \text{L mol}^{-1}\,\text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Compruebe lo aprendido

El acetaldehído se descompone cuando se calienta para producir metano y monóxido de carbono según la ecuación:

$$\text{CH}_3\text{CHO}(g) \longrightarrow \text{CH}_4(g) + \text{CO}(g)$$

Determine la ley de velocidad y la constante de velocidad para la reacción a partir de los siguientes datos experimentales:

Ensayo	[CH_3CHO] (mol/L)	$-\frac{\Delta[\text{CH}_3\text{CHO}]}{\Delta t}$ (mol L^{-1} s^{-1})
1	$1{,}75 \times 10^{-3}$	$2{,}06 \times 10^{-11}$
2	$3{,}50 \times 10^{-3}$	$8{,}24 \times 10^{-11}$
3	$7{,}00 \times 10^{-3}$	$3{,}30 \times 10^{-10}$

Respuesta:
$\text{velocidad} = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^2$ con $k = 6{,}73 \times 10^{-6}$ L/mol/s

EJEMPLO 12.5

Determinación de las leyes de velocidad a partir de la tasa inicial

Utilizando el método de la tasa inicial y los datos experimentales, determine la ley de velocidad y el valor de la constante de velocidad para esta reacción:

$$2\text{NO}(g) + \text{Cl}_2(g) \longrightarrow 2\text{NOCl}(g)$$

Ensayo	[NO] (mol/L)	$[Cl_2]$ (mol/L)	$-\frac{\Delta[NO]}{\Delta t}$ $(\text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1})$
1	0,10	0,10	0,00300
2	0,10	0,15	0,00450
3	0,15	0,10	0,00675

Solución

La ley de velocidad para esta reacción tendrá la forma:

$$\text{velocidad} = k\left[\text{NO}\right]^m[\text{Cl}_2]^n$$

Al igual que en el Ejemplo 12.4, aborde este problema de forma escalonada, determinando los valores de *m* y *n* a partir de los datos experimentales y utilizando después estos valores para determinar el valor de *k*. En este ejemplo, sin embargo, se utilizará un enfoque algebraico explícito (versus el enfoque implícito del ejemplo anterior) para determinar los valores de *m* y *n*:

Paso 1.

Determine el valor de m *a partir de los datos en los que [NO] varía y [Cl_2] es constante*. Escriba los cocientes con los subíndices *x* e *y* para indicar los datos de dos ensayos diferentes:

$$\frac{\text{velocidad}_x}{\text{velocidad}_y} = \frac{k[\text{NO}]_x^m[\text{Cl}_2]_x^n}{k[\text{NO}]_y^m[\text{Cl}_2]_y^n}$$

Utilizando el tercer ensayo y el primer ensayo, en el que $[Cl_2]$ no varía, da como resultado:

$$\frac{\text{velocidad 3}}{\text{velocidad 1}} = \frac{0{,}00675}{0{,}00300} = \frac{k(0{,}15)^m(0{,}10)^n}{k(0{,}10)^m(0{,}10)^n}$$

Anulando los términos equivalentes en el numerador y el denominador queda:

$$\frac{0{,}00675}{0{,}00300} = \frac{(0{,}15)^m}{(0{,}10)^m}$$

que se simplifica a:

$$2{,}25 = (1{,}5)^m$$

Utilice los logaritmos para determinar el valor del exponente *m*:

$$\begin{aligned} \ln(2{,}25) &= m\ln(1{,}5) \\ \frac{\ln(2{,}25)}{\ln(1{,}5)} &= m \\ 2 &= m \end{aligned}$$

Confirme el resultado

$$1{,}5^2 = 2{,}25$$

Paso 2.

Determine el valor de n *a partir de los datos en los que [Cl_2] varía y [NO] es constante.*

$$\frac{\text{velocidad 2}}{\text{velocidad 1}} = \frac{0{,}00450}{0{,}00300} = \frac{k(0{,}10)^m(0{,}15)^n}{k(0{,}10)^m(0{,}10)^n}$$

La cancelación da como resultado:

$$\frac{0{,}0045}{0{,}0030} = \frac{(0{,}15)^n}{(0{,}10)^n}$$

que se simplifica a:

$$1{,}5 = (1{,}5)^n$$

Por lo tanto *n* debe ser 1, y la forma de la ley de velocidad es:

$$\text{velocidad} = k[\text{NO}]^m[\text{Cl}_2]^n = k[\text{NO}]^2\,[\text{Cl}_2]$$

Paso 3.
Determine el valor numérico de la constante de velocidad k *con las unidades adecuadas.* Las unidades para la velocidad de una reacción son mol/L/s. Las unidades para *k* son las necesarias para que la sustitución en la expresión de la ley de velocidad proporcione las unidades adecuadas para la velocidad. En este ejemplo, las unidades de concentración son mol^3/L^3. Las unidades para *k* deben ser $\text{mol}^{-2}\ \text{L}^2/\text{s}$ para que la velocidad esté en términos de mol/L/s.

Para determinar el valor de *k* una vez que se ha resuelto la expresión de la ley de velocidad, simplemente introduzca los valores del primer ensayo experimental y resuelva para *k*:

$$\begin{aligned} 0{,}00300\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1} &= k\left(0{,}10\ \text{mol L}^{-1}\right)^2\left(0{,}10\ \text{mol L}^{-1}\right)^1 \\ k &= 3{,}0\ \text{mol}^{-2}\ \text{L}^2\ \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Compruebe lo aprendido

Utilice los datos de la tasa inicial proporcionada para derivar la ley de velocidad para la reacción cuya ecuación es:

$$\text{OCl}^-(aq) + \text{I}^-(aq) \longrightarrow \text{OI}^-(aq) + \text{Cl}^-(aq)$$

Ensayo	$[\text{OCl}^-]$ (mol/L)	$[\text{I}^-]$ (mol/L)	Tasa inicial (mol/L/s)
1	0,0040	0,0020	0,00184
2	0,0020	0,0040	0,00092
3	0,0020	0,0020	0,00046

Determine la expresión de la ley de velocidad y el valor de la constante de velocidad *k* con las unidades adecuadas para esta reacción.

Respuesta:

$$\frac{\text{velocidad 2}}{\text{velocidad 3}} = \frac{0{,}00092}{0{,}00046} = \frac{k(0{,}0020)^x(0{,}0040)^y}{k(0{,}0020)^x(0{,}0020)^y}$$

$2{,}00 = 2{,}00^y$

$y = 1$

$$\frac{\text{velocidad 1}}{\text{velocidad 2}} = \frac{0{,}00184}{0{,}00092} = \frac{k(0{,}0040)^x(0{,}0020)^y}{k(0{,}0020)^x(0{,}0040)^y}$$

$$\begin{aligned} 2{,}00 &= \frac{2^x}{2^y} \\ 2{,}00 &= \frac{2^x}{2^1} \\ 4{,}00 &= 2^x \\ x &= 2 \end{aligned}$$

Al sustituir los datos de concentración del ensayo 1 y resolver para *k* se obtiene:

$$\begin{aligned} \text{velocidad} &= k[\text{OCl}^-]^2[\text{I}^-]^1 \\ 0{,}00184 &= k(0{,}0040)^2(0{,}0020)^1 \\ k &= 5{,}75 \times 10^4\ \text{mol}^{-2}\ \text{L}^2\text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Unidades de orden de reacción y de constante de velocidad

En algunos de nuestros ejemplos, los órdenes de reacción en la ley de velocidad resultan ser los mismos que los

coeficientes en la ecuación química de la reacción. Esto es una mera coincidencia y muy a menudo no es el caso.

Las leyes de velocidad pueden presentar órdenes fraccionarios para algunos reactivos, y a veces se observan órdenes de reacción negativos cuando un aumento de la concentración de un reactivo provoca una disminución de la velocidad de reacción. Se ofrecen algunos ejemplos que ilustran estos puntos:

$$\begin{aligned}
&\mathrm{NO_2 + CO \longrightarrow NO + CO_2} && \text{velocidad} = k[\mathrm{NO_2}]^2\\
&\mathrm{CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO} && \text{velocidad} = k[\mathrm{CH_3CHO}]^2\\
&\mathrm{2N_2O_5 \longrightarrow NO_2 + O_2} && \text{velocidad} = k\left[\mathrm{N_2O_5}\right]\\
&\mathrm{2NO_2 + F_2 \longrightarrow 2NO_2F} && \text{velocidad} = k\left[\mathrm{NO_2}\right]\left[\mathrm{F_2}\right]\\
&\mathrm{2NO_2Cl \longrightarrow 2NO_2 + Cl_2} && \text{velocidad} = k\left[\mathrm{NO_2Cl}\right]
\end{aligned}$$

Es importante tener en cuenta que las *leyes de velocidad se determinan únicamente mediante experimentos y no se pueden predecir de forma fiable mediante la estequiometría de la reacción.*

Las unidades de una constante de velocidad variarán según convenga para adaptarse al orden de reacción global. La unidad de la constante de velocidad para la reacción de segundo orden descrita en el Ejemplo 12.4 se determinó como $\mathrm{L\ mol^{-1}\ s^{-1}}$. Para la reacción de tercer orden descrita en el Ejemplo 12.5, se dedujo la unidad para *k* para que fuera $\mathrm{L^2\ mol^{-2}\ s^{-1}}$. El análisis dimensional requiere que la unidad de la constante de velocidad para una reacción, cuyo orden global es *x*, sea $\mathrm{L^{x-1}\ mol^{1-x}\ s^{-1}}$. La Tabla 12.1 resume las unidades de la constante de velocidad para órdenes de reacción comunes.

Unidades de la constante de velocidad para órdenes de reacción comunes

Orden de reacción global (*x*)	Unidad de la constante de velocidad ($\mathrm{L^{x-1}\ mol^{1-x}\ s^{-1}}$)
0 (cero)	$\mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}}$
1 (primero)	$\mathrm{s^{-1}}$
2 (segundo)	$\mathrm{L\ mol^{-1}\ s^{-1}}$
3 (tercero)	$\mathrm{L^2\ mol^{-2}\ s^{-1}}$

TABLA 12.1

Observe que las unidades de esta tabla se han obtenido utilizando unidades específicas para la concentración (mol/L) y el tiempo (s), aunque se puede utilizar cualquier unidad válida para estas dos propiedades.

12.4 Leyes de tasas integradas

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Explicar la forma y la función de una ley de tasas integradas
- Realizar cálculos de leyes de velocidad integradas para reacciones de orden cero, de primer y segundo orden
- Definir la semivida y realizar los cálculos correspondientes
- Identificar el orden de una reacción a partir de los datos de concentración/tiempo

Las leyes de velocidad discutidas hasta ahora relacionan la velocidad y las concentraciones de los reactivos. También podemos determinar una segunda forma de cada ley de velocidad que relaciona las concentraciones de los reactivos y el tiempo. Se denominan **leyes de tasas integradas**. Podemos utilizar una ley de tasas integradas para determinar la cantidad de reactivo o producto presente después de un periodo o para estimar el tiempo necesario para que una reacción proceda hasta cierto punto. Por ejemplo, se utiliza una ley de tasas integradas para determinar el tiempo que debe almacenarse un material radiactivo para que su radiactividad decaiga hasta un nivel

seguro.

Utilizando el cálculo, la ley diferencial de velocidad de una reacción química puede integrarse con respecto al tiempo para obtener una ecuación que relacione la cantidad de reactivo o producto presente en una mezcla de reacción con el tiempo transcurrido de la misma. Este proceso puede ser muy sencillo o muy complejo, dependiendo de la complejidad de la ley diferencial de velocidad. A efectos de discusión, nos centraremos en las leyes de tasas integradas resultantes para las reacciones de orden cero, de primer y segundo orden.

Reacciones de primer orden

La integración de la ley de velocidad para una reacción simple de primer orden (velocidad = $k[A]$) da como resultado una ecuación que describe cómo varía la concentración del reactivo con el tiempo:

$$[A]_t = [A]_0\, e^{-kt}$$

donde $[A]t$ es la concentración de A en cualquier tiempo t, $[A]_0$ es la concentración inicial de A, y k es la constante de velocidad de primer orden.

Por conveniencia matemática, esta ecuación puede ser reordenada a otros formatos, incluyendo proporcionalidades directas e indirectas:

$$\ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right) = -kt \qquad \text{o} \qquad \ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_t}\right) = kt$$

y un formato que muestra una dependencia lineal de la concentración en el tiempo:

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$$

EJEMPLO 12.6

La ley de tasas integradas para una reacción de primer orden

La constante de velocidad para la descomposición de primer orden del ciclobutano, C_4H_8 a 500 °C es $9{,}2 \times 10^{-3}$ s^{-1}:

$$C_4H_8 \longrightarrow 2C_2H_4$$

¿Cuánto tiempo tardará en descomponerse el 80,0% de una muestra de C_4H_8?

Solución

Dado que se proporciona el cambio relativo en la concentración del reactivo, un formato conveniente para la ley de tasas integradas es:

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_t}\right) = kt$$

No se proporciona la concentración inicial de C_4H_8, $[A]_0$, pero la disposición de que el 80,0% de la muestra se ha descompuesto es información suficiente para resolver este problema. Supongamos que x es la concentración inicial, en cuyo caso la concentración tras la descomposición del 80,0% es el 20,0% de x o $0{,}200x$. Reordenando la ley de velocidad para aislar t y sustituyendo las cantidades proporcionadas se obtiene:

$$\begin{aligned} t &= \ln\frac{[x]}{[0{,}200x]} \times \frac{1}{k} \\ &= \ln 5 \times \frac{1}{9{,}2 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}} \\ &= 1{,}609 \times \frac{1}{9{,}2 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}} \\ &= 1{,}7 \times 10^{2}\ \text{s} \end{aligned}$$

Compruebe lo aprendido

El yodo 131 es un isótopo radiactivo que se utiliza para diagnosticar y tratar algunas formas de cáncer de tiroides. El yodo-131 decae a xenón-131 según la ecuación:

$$\text{I-131} \longrightarrow \text{Xe-131} + \text{electrón}$$

El decaimiento es de primer orden con una constante de velocidad de 0,138 d^{-1}. ¿Cuántos días tardará el 90% del yodo-131 en una solución 0,500 *M* de esta sustancia en decaer a Xe-131?

Respuesta:
16,7 días

En el siguiente ejercicio de ejemplo será conveniente un formato lineal para la ley de tasas integradas:

$$\begin{aligned} \ln[A]_t &= (-k)(t) + \ln[A]_0 \\ y &= mx + b \end{aligned}$$

Un gráfico de $\ln[A]_t$ versus *t* para una reacción de primer orden es una línea recta con una pendiente de $-k$ y una intersección en *y* de $\ln[A]_0$. Si un conjunto de datos de velocidad se traza de esta manera, pero *no* resulta en una línea recta, la reacción no es de primer orden en *A*.

EJEMPLO 12.7

Determinación gráfica del orden de reacción y de la constante de velocidad

Demuestre que los datos en la Figura 12.2 se pueden representar mediante una ley de velocidad de primer orden graficando $\ln[H_2O_2]$ versus el tiempo. Determine la constante de velocidad para la descomposición del H_2O_2 a partir de estos datos.

Solución

Los datos de la Figura 12.2 se tabulan a continuación y se muestra un gráfico de $\ln[H_2O_2]$ en la Figura 12.9.

Ensayo	Tiempo (h)	$[H_2O_2]$ (*M*)	$\ln[H_2O_2]$
1	0,00	1,000	0,000
2	6,00	0,500	-0,693
3	12,00	0,250	-1,386
4	18,00	0,125	-2,079
5	24,00	0,0625	-2,772

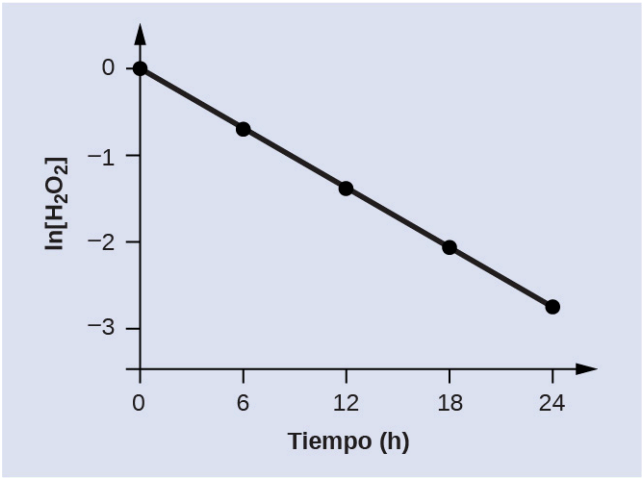


FIGURA 12.9 Una relación lineal entre $\ln[H_2O_2]$ y el tiempo sugiere que la descomposición del peróxido de hidrógeno es una reacción de

primer orden.

El gráfico de $\ln[H_2O_2]$ versus el tiempo es lineal, lo que indica que la reacción puede describirse mediante una ley de velocidad de primer orden.

Según el formato lineal de la ley de tasas integradas de primer orden, la constante de velocidad viene dada por el negativo de la pendiente de este gráfico.

$$\text{pendiente} = \frac{\text{cambio en } y}{\text{cambio en } x} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\Delta \ln [H_2O_2]}{\Delta t}$$

La pendiente de esta línea puede deducirse de dos valores de $\ln[H_2O_2]$ a diferentes valores de t (es preferible uno cerca de cada extremo de la línea). Por ejemplo, el valor de $\ln[H_2O_2]$ cuando t es 0,00 h es 0,000; el valor cuando t = 24,00 h es −2,772

$$\begin{aligned} \text{pendiente} &= \frac{-2,772-0,000}{24,00-0,00\ \text{h}} \\ &= \frac{-2,772}{24,00\ \text{h}} \\ &= -0,116\ \text{h}^{-1} \\ k &= -\text{pendiente} = -\left(-0,116\ \text{h}^{-1}\right) = 0,116\ \text{h}^{-1} \end{aligned}$$

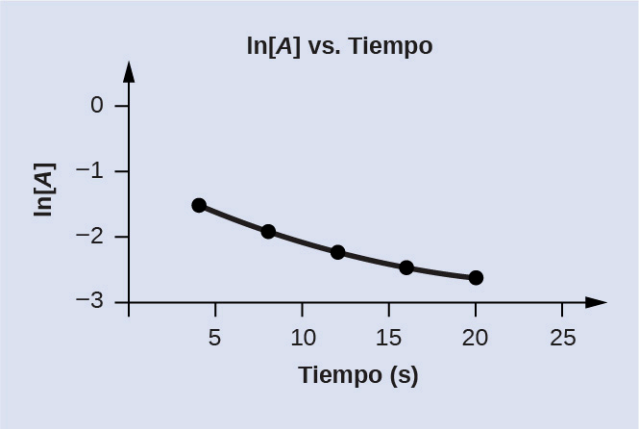
Compruebe lo aprendido

Grafique los siguientes datos para determinar si la reacción $A \longrightarrow B + C$ es de primer orden.

Ensayo	Tiempo (s)	[*A*]
1	4,0	0,220
2	8,0	0,144
3	12,0	0,110
4	16,0	0,088
5	20,0	0,074

Respuesta:

El gráfico de $\ln[A]_t$ versus t no es lineal, lo que indica que la reacción no es de primer orden:



Reacciones de segundo orden

Las ecuaciones que relacionan las concentraciones de los reactivos y la constante de velocidad de las reacciones de segundo orden pueden ser bastante complicadas. Para ilustrar este punto con la mínima complejidad, solo se

describirán aquí las reacciones de segundo orden más simples, es decir, aquellas cuyas velocidades dependen de la concentración de un solo reactivo. Para este tipo de reacciones, la ley diferencial de velocidad se escribe como

$$\text{velocidad} = k[A]^2$$

Para estas reacciones de segundo orden, la ley de tasas integradas es:

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

donde los términos de la ecuación tienen su significado habitual, tal y como se ha definido anteriormente.

EJEMPLO 12.8

La ley de tasas integradas para una reacción de segundo orden

La reacción del gas butadieno (C_4H_6) para producir el gas C_8H_{12} se describe mediante la ecuación:

$$2C_4H_6(g) \longrightarrow C_8H_{12}(g)$$

Esta reacción de "dimerización" es de segundo orden con una constante de velocidad igual a $5{,}76 \times 10^{-2}$ L mol^{-1} min^{-1} en condiciones determinadas. Si la concentración inicial de butadieno es de 0,200 *M*, ¿cuál es la concentración después de 10,0 min?

Solución

Para una reacción de segundo orden, la ley de tasas integradas se escribe

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

Conocemos tres variables en esta ecuación: $[A]_0 = 0{,}200$ mol/L, $k = 5{,}76 \times 10^{-2}$ L/mol/min, y $t = 10{,}0$ min. Por lo tanto, podemos resolver para $[A]$, la cuarta variable:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{[A]_t} &= \left(5{,}76 \times 10^{-2}\ \text{L mol}^{-1}\ \text{min}^{-1}\right)(10\ \text{min}) + \frac{1}{0{,}200\ \text{mol}^{-1}} \\
\frac{1}{[A]_t} &= \left(5{,}76 \times 10^{-1}\ \text{L mol}^{-1}\right) + 5{,}00\ \text{L mol}^{-1} \\
\frac{1}{[A]_t} &= 5{,}58\ \text{L mol}^{-1} \\
[A]_t &= 1{,}79 \times 10^{-1}\ \text{mol L}^{-1}
\end{aligned}$$

Por lo tanto, quedan 0,179 mol/L de butadieno al final de 10,0 min, en comparación con los 0,200 mol/L que había originalmente.

Compruebe lo aprendido

Si la concentración inicial de butadieno es de 0,0200 *M*, ¿cuál es la concentración restante después de 20,0 min?

Respuesta:

0,0195 mol/L

La ley de tasas integradas para las reacciones de segundo orden tiene la forma de la ecuación de una línea recta:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{[A]_t} &= kt + \frac{1}{[A]_0} \\
y &= mx + b
\end{aligned}$$

Un gráfico de $\frac{1}{[A]_t}$ versus t para una reacción de segundo orden es una línea recta con una pendiente de k y una intersección en y de $\frac{1}{[A]_0}$. Si el gráfico no es una línea recta, entonces la reacción no es de segundo orden.

EJEMPLO 12.9

Determinación gráfica del orden de reacción y de la constante de velocidad

Los siguientes datos corresponden a la misma reacción descrita en el Ejemplo 12.8. Prepare y compare dos gráficos de datos apropiados para identificar la reacción como de primer o segundo orden. Después de identificar el orden de la reacción, estime un valor para la constante de velocidad.

Solución

Ensayo	Tiempo (s)	$[C_4H_6]$ (M)
1	0	$1{,}00 \times 10^{-2}$
2	1.600	$5{,}04 \times 10^{-3}$
3	3.200	$3{,}37 \times 10^{-3}$
4	4.800	$2{,}53 \times 10^{-3}$
5	6.200	$2{,}08 \times 10^{-3}$

Para distinguir una reacción de primer orden de una reacción de segundo orden, prepare un gráfico de $\ln[C_4H_6]_t$ versus t y compárelo con un gráfico de $\frac{1}{[C_4H_6]_t}$ versus t. A continuación, los valores necesarios para estos gráficos.

Tiempo (s)	$\frac{1}{[C_4H_6]}$ (M^{-1})	$\ln[C_4H_6]$
0	100	-4,605
1.600	198	-5,289
3.200	296	-5,692
4.800	395	-5,978
6.200	481	-6,175

Los gráficos se muestran en la Figura 12.10, que muestra claramente que el gráfico de $\ln[C_4H_6]_t$ versus t no es lineal, por lo que la reacción no es de primer orden. El gráfico de $\frac{1}{[C_4H_6]_t}$ versus t es lineal, lo que indica que la reacción es de segundo orden.

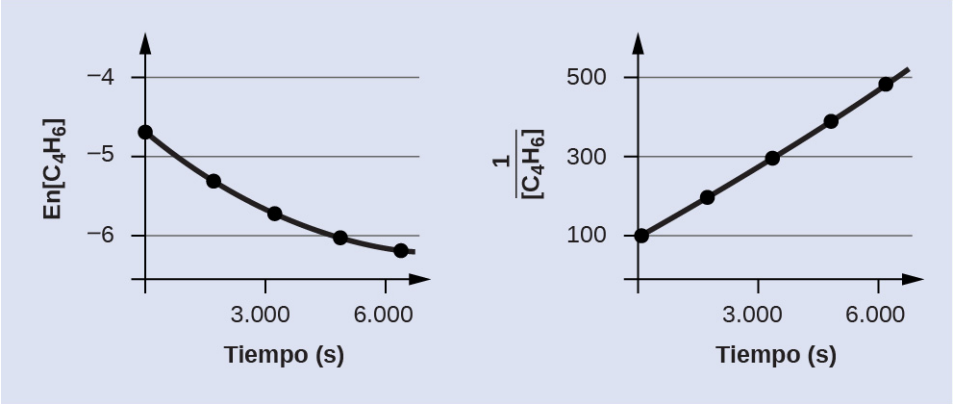


FIGURA 12.10 Aquí se muestran los gráficos de primer y segundo orden para la dimerización del C_4H_6. La tendencia lineal en el gráfico de segundo orden (derecha) indica que la reacción sigue una cinética de segundo orden.

Según la ley de tasas integradas de segundo orden, la constante de velocidad es igual a la pendiente del gráfico $\frac{1}{[A]_t}$ versus *t*. Utilizando los datos para *t* = 0 *s* y *t* = 6200 *s*, la constante de velocidad se estima de la siguiente forma:

$$k = \text{pendiente} = \frac{(481\ M^{-1} - 100\ M^{-1})}{(6.200\ \text{s} - 0\ \text{s})} = 0{,}0614\ \text{M}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

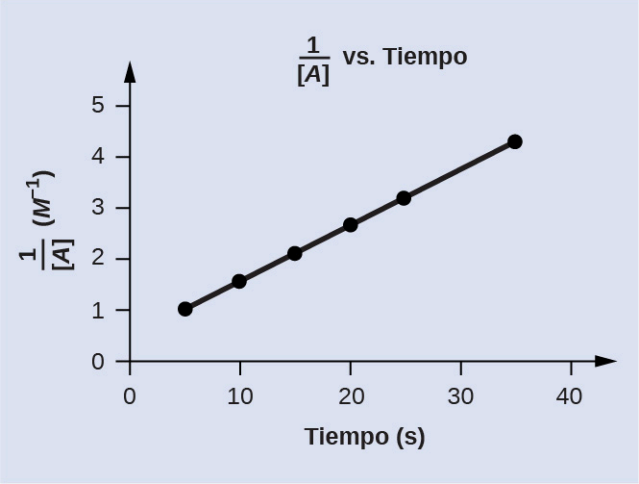
Compruebe lo aprendido

¿Se ajustan los siguientes datos a una ley de velocidad de segundo orden?

Ensayo	Tiempo (s)	[*A*] (*M*)
1	5	0,952
2	10	0,625
3	15	0,465
4	20	0,370
5	25	0,308
6	35	0,230

Respuesta:

Sí. El gráfico de $\frac{1}{[A]_t}$ versus *t* es lineal:



Reacciones de orden cero

Para las reacciones de orden cero, la ley diferencial de velocidad es:

$$\text{velocidad} = k$$

Una reacción de orden cero presenta, pues, una velocidad de reacción constante, independientemente de la concentración de sus reactivos. Esto puede parecer contradictorio, ya que la velocidad de reacción ciertamente no puede ser finita cuando la concentración del reactivo es cero. Para los fines de este texto introductorio, bastará con señalar que la cinética de orden cero se observa para algunas reacciones solo bajo ciertas condiciones específicas. Estas mismas reacciones presentan comportamientos cinéticos diferentes cuando no se cumplen las condiciones específicas, y por esta razón se utiliza a veces el término más prudente de *pseudo-orden cero*.

La ley de tasas integradas para una reacción de orden cero es una función lineal:

$$\begin{aligned} [A]_t &= -kt + [A]_0 \\ y &= mx + b \end{aligned}$$

Un gráfico de [*A*] versus *t* para una reacción de orden cero es una línea recta con una pendiente de $-k$ y una intersección en *y* de $[A]_0$. La Figura 12.11 muestra un gráfico de $[NH_3]$ versus *t* para la descomposición térmica del amoníaco en la superficie de dos sólidos calentados diferentes. La reacción de descomposición muestra un comportamiento de primer orden en una superficie de cuarzo (SiO_2), como sugiere el gráfico de concentración versus el tiempo que decae exponencialmente. En una superficie de tungsteno, sin embargo, el gráfico es lineal, lo que indica una cinética de orden cero.

EJEMPLO 12.10

Determinación gráfica de la constante de velocidad de orden cero

Utilice el gráfico de datos en la Figura 12.11 para estimar gráficamente la constante de velocidad de orden cero para la descomposición del amoníaco en una superficie de tungsteno.

Solución

La ley de tasas integradas para la cinética de orden cero describe un gráfico lineal de la concentración del reactivo, $[A]_t$ versus el tiempo, *t*, con una pendiente igual al negativo de la constante de velocidad, $-k$. Siguiendo el planteamiento matemático de los ejemplos anteriores, la pendiente del gráfico de datos lineales (para la descomposición en W) se estima a partir del gráfico. Utilizando las concentraciones de amoníaco en $t = 0$ y $t = 1.000$ s:

$$k = -\text{pendiente} = -\frac{(0{,}0015\ \text{mol L}^{-1} - 0{,}0028\ \text{mol L}^{-1})}{(1.000\ \text{s} - 0\ \text{s})} = 1{,}3 \times 10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

Compruebe lo aprendido

El gráfico de orden cero en la Figura 12.11 muestra una concentración inicial de amoníaco de 0,0028 mol L^{-1} que disminuye linealmente con el tiempo durante 1.000 s. Suponiendo que no hay cambios en este comportamiento de orden cero, ¿en qué tiempo (min) la concentración alcanzará 0,0001 mol L^{-1}?

Respuesta:

35 min

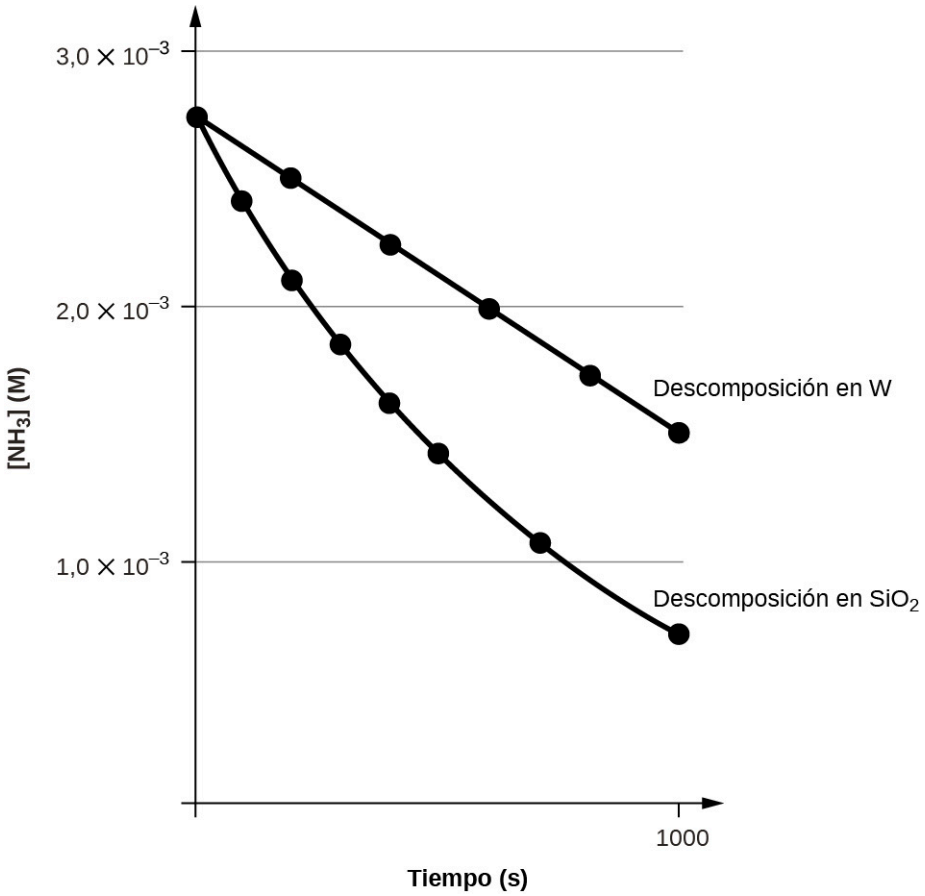


FIGURA 12.11 La descomposición del NH_3 en una superficie de tungsteno (W) es una reacción de orden cero, mientras que en una superficie de cuarzo (SiO_2), la reacción es de primer orden.

La semivida de una reacción

La **semivida de una reacción ($t_{1/2}$)** es el tiempo necesario para que se consuma la mitad de una cantidad determinada de reactivo. En cada semivida sucesiva se consume la mitad de la concentración restante del reactivo. Utilizando la descomposición del peróxido de hidrógeno (Figura 12.2) como ejemplo, encontramos que durante la primera semivida (de 0,00 horas a 6,00 horas), la concentración de H_2O_2 disminuye de 1,000 *M* a 0,500 *M*. Durante la segunda semivida (de 6,00 horas a 12,00 horas), disminuye de 0,500 *M* a 0,250 *M*; durante la tercera semivida, disminuye de 0,250 *M* a 0,125 *M*. La concentración de H_2O_2 disminuye a la mitad durante cada periodo sucesivo de 6,00 horas. La descomposición del peróxido de hidrógeno es una reacción de primer orden y, como puede demostrarse, la semivida de una reacción de primer orden es independiente de la concentración del reactivo. Sin embargo, las semividas de las reacciones con otros órdenes dependen de las concentraciones de los reactivos.

Reacciones de primer orden

La ecuación que relaciona la semivida de una reacción de primer orden con su constante de velocidad puede derivarse de la ley de tasas integradas de la siguiente forma:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt$$

$$t = \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} \times \frac{1}{k}$$

Invocando la definición de semivida, simbolizada $t_{1/2}$, requiere que la concentración de *A* en este punto sea la mitad de su concentración inicial: $t = t_{1/2}, [A]_t = \frac{1}{2}[A]_0$.

Sustituyendo estos términos en la ley de tasas integradas reordenada y simplificando se obtiene la ecuación de la semivida:

$$t_{1/2} = \ln \frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0} \times \frac{1}{k}$$

$$= \ln 2 \times \frac{1}{k} = 0{,}693 \times \frac{1}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{k}$$

Esta ecuación describe una relación inversa esperada entre la semivida de la reacción y su constante de velocidad, *k*. Las reacciones más rápidas presentan constantes de velocidad mayores y semividas más cortas. Las reacciones más lentas presentan constantes de velocidad más pequeñas y semividas más largas.

EJEMPLO 12.11

Cálculo de una constante de velocidad de primer orden utilizando la semivida

Calcule la constante de velocidad para la descomposición de primer orden del peróxido de hidrógeno en agua a 40 °C, utilizando los datos proporcionados en la Figura 12.12.

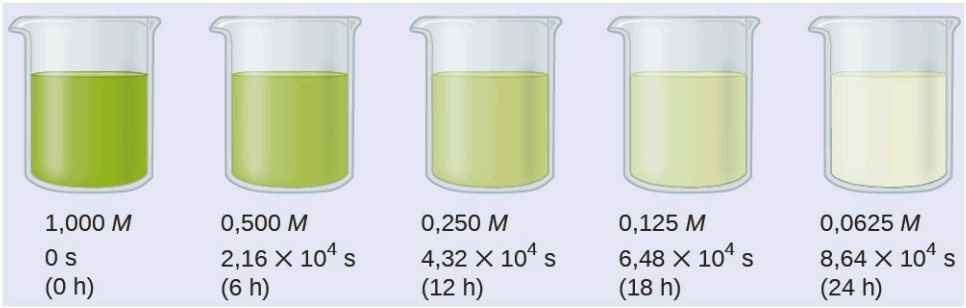


FIGURA 12.12 Se ilustra la descomposición del H_2O_2 ($2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$) a 40 °C. La intensidad del color simboliza la concentración de H_2O_2 en los tiempos indicados; el H_2O_2 es en realidad incoloro.

Solución

La inspección de los datos de concentración/tiempo en la Figura 12.12 muestra que la semivida para la descomposición del H_2O_2 es $2{,}16 \times 10^4$ s:

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{k}$$

$$k = \frac{0{,}693}{t_{1/2}} = \frac{0{,}693}{2{,}16 \times 10^4 \text{ s}} = 3{,}21 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Compruebe lo aprendido

El decaimiento radiactivo de primer orden del yodo-131 presenta una constante de velocidad de 0,138 d^{-1}. ¿Cuál es la semivida de este decaimiento?

Respuesta:
5,02 d.

Reacciones de segundo orden

Siguiendo el mismo enfoque que se utiliza para las reacciones de primer orden, se puede deducir una ecuación que relacione la semivida de una reacción de segundo orden con su constante de velocidad y su concentración inicial a partir de su ley de tasas integradas:

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

o

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

Limite t a $t_{1/2}$

$$t = t_{1/2}$$

defina $[A]_t$ como la mitad de $[A]_0$

$$[A]_t = \frac{1}{2}[A]_0$$

y luego sustituya según la ley de tasas integradas y simplifique:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\frac{1}{2}[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} &= kt_{1/2} \\ \frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} &= kt_{1/2} \\ \frac{1}{[A]_0} &= kt_{1/2} \\ t_{1/2} &= \frac{1}{k[A]_0} \end{aligned}$$

Para una reacción de segundo orden, $t_{1/2}$ es inversamente proporcional a la concentración del reactivo, y la semivida aumenta a medida que avanza la reacción porque la concentración del reactivo disminuye. A diferencia de las reacciones de primer orden, la constante de velocidad de una reacción de segundo orden no puede calcularse directamente a partir de la semivida, a menos que se conozca la concentración inicial.

Reacciones de orden cero

Al igual que para otros órdenes de reacción, se puede deducir una ecuación para la semivida de orden cero a partir de la ley de tasas integradas:

$$[A] = -kt + [A]_0$$

Limite el tiempo y las concentraciones a los definidos por la semivida: $t = t_{1/2}$ y $[A] = \frac{[A]_0}{2}$. Sustituyendo estos términos en la ley de tasas integradas de orden cero se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{[\mathrm{A}]_0}{2} &= -kt_{1/2} + [\mathrm{A}]_0 \\ kt_{1/2} &= \frac{[\mathrm{A}]_0}{2} \\ t_{1/2} &= \frac{[A]_0}{2k} \end{aligned}$$

Como para todos los órdenes de reacción, la semivida de una reacción de orden cero es inversamente proporcional a su constante de velocidad. Sin embargo, la semivida de una reacción de orden cero aumenta a medida que aumenta la concentración inicial.

Las ecuaciones, tanto para las leyes de velocidad diferencial como para las leyes de tasas integradas, y las correspondientes semividas para las reacciones de orden cero, de primer y de segundo orden, se resumen en la

Tabla 12.2.

Resumen de las leyes de velocidad para reacciones de orden cero, de primer y de segundo orden

	Orden Cero	Primer orden	Segundo orden
ley de velocidad	velocidad = k	velocidad = $k[A]$	velocidad = $k[A]^2$
unidades de la constante de velocidad	$M\,s^{-1}$	s^{-1}	$M^{-1}\,s^{-1}$
ley de tasas integradas	$[A] = -kt + [A]_0$	$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$	$\frac{1}{[A]} = kt + \left(\frac{1}{[A]_0}\right)$
gráfico necesario para el ajuste lineal de los datos de velocidad	$[A]$ versus t	$\ln[A]$ versus t	$\frac{1}{[A]}$ versus t
relación entre la pendiente del gráfico lineal y la constante de velocidad	k = −pendiente	k = −pendiente	k = pendiente
semivida	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$	$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$

TABLA 12.2

EJEMPLO 12.12

Semivida de las reacciones de orden cero y de segundo orden

¿Cuál es la semivida de la reacción de dimerización del butadieno descrita en el Ejemplo 12.8?

Solución

La reacción en cuestión es de segundo orden, se inicia con una solución de reactivo de 0,200 mol L^{-1} y presenta una constante de velocidad de 0,0576 L mol^{-1} min^{-1}. Sustituyendo estas cantidades en la ecuación de la semivida de segundo orden:

$$t_{1/2} = \frac{1}{[(0{,}0576\ \text{L mol}^{-1}\ \text{min}^{-1})(0{,}200\ \text{mol L}^{-1})]} = 18\ \text{min}$$

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es la semivida (min) de la descomposición térmica del amoníaco en el tungsteno (vea la Figura 12.11)?

Respuesta:

87 min

12.5 Teoría de colisiones

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Utilizar los postulados de la teoría de colisiones para explicar los efectos del estado físico, la temperatura y la concentración en las velocidades de reacción
- Definir los conceptos de energía de activación y estado de transición
- Utilizar la ecuación de Arrhenius en los cálculos que relacionan las constantes de velocidad con la temperatura

No debe sorprendernos que los átomos, las moléculas o los iones deban colisionar para poder reaccionar entre sí. Los átomos deben estar cerca unos de otros para formar enlaces químicos. Esta sencilla premisa es la base de una teoría muy potente que explica muchas observaciones relativas a la cinética química, incluidos los factores que afectan a la velocidad de reacción.

La **teoría de colisiones** se basa en los siguientes postulados:

1. La velocidad de una reacción es proporcional a la velocidad de colisión de los reactivos:

$$\text{velocidad de reacción} \propto \frac{\text{N.º de colisiones}}{\text{tiempo}}$$

2. Las especies que reaccionan deben chocar en una orientación que permita el contacto entre los átomos que se unirán en el producto.
3. La colisión debe producirse con la energía adecuada para permitir la penetración mutua de las capas de valencia de las especies que reaccionan de modo que los electrones puedan reorganizarse y formar nuevos enlaces (y nuevas especies químicas).

Podemos ver la importancia de los dos factores físicos señalados en los postulados 2 y 3, la orientación y la energía de las colisiones, cuando consideramos la reacción del monóxido de carbono con el oxígeno:

$$2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g)$$

El monóxido de carbono es un contaminante producido por la combustión de combustibles de hidrocarburos. Para reducir este contaminante, los automóviles disponen de convertidores catalíticos que utilizan un catalizador para llevar a cabo esta reacción. También es una reacción secundaria de la combustión de la pólvora que da lugar al fogonazo de muchas armas de fuego. Si el monóxido de carbono y el oxígeno están presentes en cantidades suficientes, la reacción se producirá a temperatura y presión altas.

El primer paso en la reacción en fase gaseosa entre el monóxido de carbono y el oxígeno es una colisión entre las dos moléculas:

$$CO(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + O(g)$$

Aunque hay muchas orientaciones posibles que las dos moléculas pueden tener entre sí, considere las dos presentadas en la Figura 12.13. En el primer caso, el lado del oxígeno de la molécula de monóxido de carbono choca con la molécula de oxígeno. En el segundo caso, el lado del carbono de la molécula de monóxido de carbono choca con la molécula de oxígeno. El segundo caso es claramente más probable que dé lugar a la formación de dióxido de carbono, que tiene un átomo de carbono central unido a dos átomos de oxígeno $(O = C = O)$. Este es un ejemplo bastante sencillo de lo importante que es la orientación de la colisión para crear el producto deseado de la reacción.

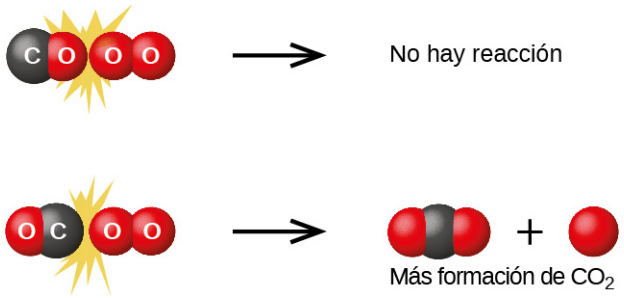


FIGURA 12.13 Se ilustran dos colisiones que pueden tener lugar entre las moléculas de monóxido de carbono y de oxígeno. La orientación de las moléculas que chocan determina en parte que se produzca una reacción entre las dos moléculas.

Si la colisión se produce con la orientación correcta, todavía no hay garantía de que la reacción proceda a formar dióxido de carbono. Además de una orientación adecuada, la colisión debe producirse con la energía suficiente para dar lugar a la formación de productos. Cuando las especies de reactivos chocan con la orientación correcta y la energía adecuada, se combinan para formar una especie inestable llamada **complejo activado** o **estado de transición**. Estas especies tienen una vida muy corta y suelen ser indetectables por la mayoría de los instrumentos analíticos. En algunos casos, se han utilizado mediciones espectrales sofisticadas para observar los estados de transición.

La teoría de colisiones explica por qué la mayoría de las velocidades de reacción aumentan a medida que aumentan las concentraciones. Al aumentar la concentración de cualquier sustancia que reaccione, aumentan las posibilidades de colisión entre las moléculas porque hay más moléculas por unidad de volumen. Más colisiones

significan una velocidad de reacción más rápida, suponiendo que la energía de las colisiones sea adecuada.

Energía de activación y ecuación de Arrhenius

La energía mínima necesaria para formar un producto durante una colisión entre reactivos se denomina **energía de activación (E_a)**. La comparación de esta energía con la energía cinética proporcionada por las moléculas reaccionantes en colisión es un factor primordial que afecta a la velocidad de una reacción química. Si la energía de activación es mucho mayor que la energía cinética media de las moléculas, la reacción se producirá lentamente, ya que solo unas pocas moléculas que se mueven rápidamente tendrán suficiente energía para reaccionar. Si la energía de activación es mucho menor que la energía cinética media de las moléculas, una gran fracción de moléculas tendrá la energía adecuada y la reacción procederá rápidamente.

La Figura 12.14 muestra cómo cambia la energía de un sistema químico al sufrir una reacción que convierte los reactivos en productos según la ecuación

$$A + B \longrightarrow C + D$$

Estos **diagramas de reacción** se utilizan ampliamente en la cinética química para ilustrar diversas propiedades de la reacción de interés. Viendo el diagrama de izquierda a derecha, el sistema comprende inicialmente solo reactivos, *A* + *B*. Las moléculas de reactivos con suficiente energía pueden colisionar para formar un complejo activado de alta energía o estado de transición. El estado de transición inestable puede decaer posteriormente para dar lugar a productos estables, *C* + *D*. El diagrama representa la energía de activación de la reacción, E_a, como la diferencia de energía entre los reactivos y el estado de transición. Utilizando una energía específica, la *entalpía* (vea el capítulo sobre termoquímica), el cambio de entalpía de la reacción, Δ*H*, se estima como la diferencia de energía entre los reactivos y los productos. En este caso, la reacción es exotérmica (Δ*H* < 0) ya que produce una disminución de la entalpía del sistema.

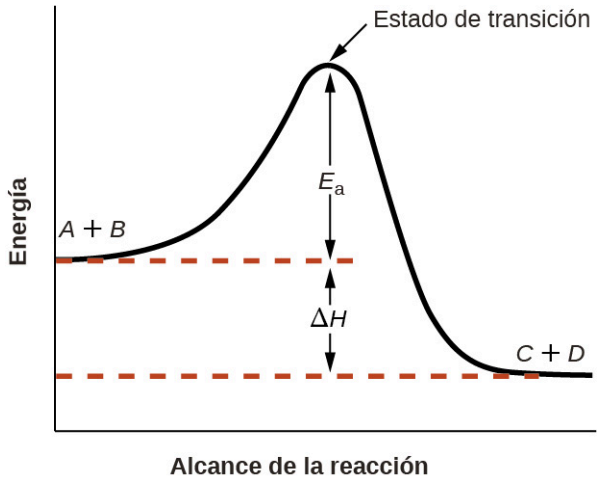


FIGURA 12.14 Diagrama de la reacción exotérmica $A + B \longrightarrow C + D$.

La **ecuación de Arrhenius** relaciona la energía de activación y la constante de velocidad, *k*, para muchas reacciones químicas:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

En esta ecuación, *R* es la constante de gas ideal, que tiene un valor de 8,314 J/mol/K, T es la temperatura en la escala Kelvin, E_a es la energía de activación en julios por mol, *e* es la constante 2,7183 y *A* es una constante llamada **factor de frecuencia** que está relacionada con la frecuencia de las colisiones y la orientación de las moléculas que reaccionan.

Los postulados de la teoría de las colisiones se acomodan muy bien a la ecuación de Arrhenius. El factor de frecuencia, *A*, refleja en qué medida las condiciones de reacción favorecen las colisiones correctamente orientadas entre las moléculas de los reactivos. Una mayor probabilidad de colisiones orientadas efectivamente da lugar a valores mayores de *A* y a velocidades de reacción más rápidas.

El término exponencial, $e^{-Ea/RT}$, describe el efecto de la energía de activación sobre la velocidad de reacción. Según

la teoría cinética molecular (vea el capítulo sobre los gases), la temperatura de la materia es una medida de la energía cinética media de los átomos o moléculas que la componen. La distribución de energías entre las moléculas que componen una muestra de materia a cualquier temperatura se describe mediante el gráfico que se muestra en la Figura 12.15(**a**). Dos áreas sombreadas bajo la curva representan el número de moléculas que poseen la energía adecuada (*RT*) para superar las barreras de activación (E_a). Una energía de activación más baja da lugar a una mayor fracción de moléculas adecuadamente energizadas y a una reacción más rápida.

El término exponencial también describe el efecto de la temperatura en la velocidad de reacción. Una mayor temperatura representa una fracción correspondientemente mayor de moléculas que poseen suficiente energía (*RT*) para superar la barrera de activación (E_a), como se muestra en la Figura 12.15(**b**). De este modo se obtiene un valor mayor de la constante de velocidad y una velocidad de reacción correspondientemente más rápida.

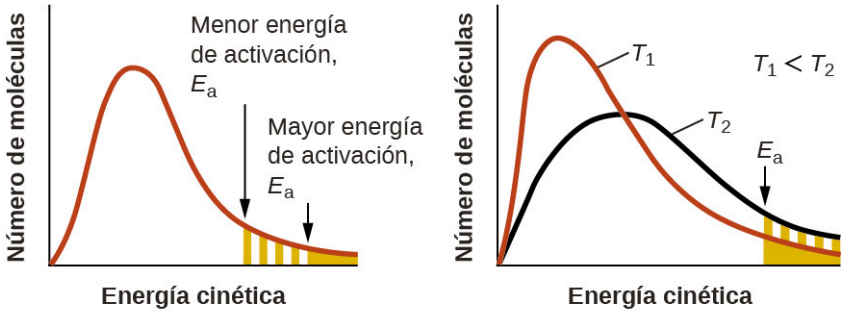


FIGURA 12.15 Distribuciones de energía molecular que muestran el número de moléculas con energías que superan (a) dos energías de activación diferentes a una temperatura dada, y (b) una energía de activación dada a dos temperaturas diferentes.

Un enfoque conveniente para determinar E_a para una reacción implica la medición de *k* a dos o más temperaturas diferentes y el uso de una versión alternativa de la ecuación de Arrhenius que toma la forma de una ecuación lineal

$$\ln k = \left(\frac{-E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$
$$y = mx + b$$

Un gráfico de ln *k* versus $\frac{1}{T}$ es lineal con una pendiente igual a $\frac{-E_a}{R}$ y una intersección en *y* igual a ln *A*.

EJEMPLO 12.13

Determinación de E_a

A continuación se muestra la variación de la constante de velocidad con la temperatura para la descomposición de HI(*g*) en $H_2(g)$ e $I_2(g)$. ¿Cuál es la energía de activación de la reacción?

$$2HI(g) \longrightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

T (K)	*k* (L/mol/s)
555	$3{,}52 \times 10^{-7}$
575	$1{,}22 \times 10^{-6}$
645	$8{,}59 \times 10^{-5}$
700	$1{,}16 \times 10^{-3}$
781	$3{,}95 \times 10^{-2}$

Solución

Utilice los datos proporcionados para obtener los valores de $\frac{1}{T}$ e ln *k*:

$\frac{1}{T}$ (K^{-1})	ln *k*
$1,80 \times 10^{-3}$	-14,860
$1,74 \times 10^{-3}$	-13,617
$1,55 \times 10^{-3}$	-9,362
$1,43 \times 10^{-3}$	-6,759
$1,28 \times 10^{-3}$	-3,231

La Figura 12.16 es un gráfico de ln *k* versus $\frac{1}{T}$. En la práctica, la ecuación de la línea (pendiente e intersección en *y*) que mejor se ajusta a estos puntos de datos trazados se obtendría mediante un proceso estadístico llamado regresión. Esto es útil para la mayoría de los datos experimentales porque rara vez se encuentra un ajuste perfecto de cada punto de datos con la línea. Para los datos de este caso, el ajuste es casi perfecto y la pendiente puede estimarse utilizando dos de los pares de datos proporcionados. El uso de los primeros y últimos puntos de datos permite estimar la pendiente.

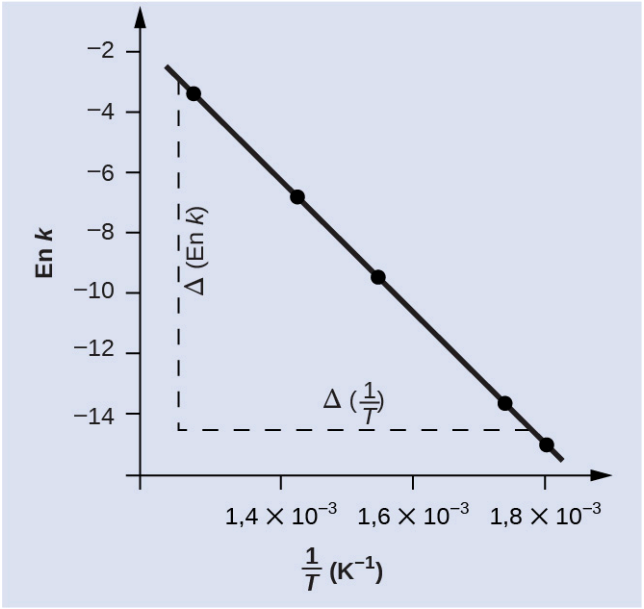


FIGURA 12.16 Este gráfico muestra la relación lineal entre ln *k* y $\frac{1}{T}$ para la reacción $2HI \longrightarrow H_2 + I_2$ según la ecuación de Arrhenius.

$$\begin{aligned}
\text{Pendiente} &= \frac{\Delta(\ln k)}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} \\
&= \frac{(-14,860) - (-3,231)}{\left(1,80 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1}\right) - \left(1,28 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1}\right)} \\
&= \frac{-11,629}{0,52 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1}} = -2,2 \times 10^{4}\ \text{K} \\
&= -\frac{E_a}{R} \\
E_a &= -\text{pendiente} \times R = -(-2,2 \times 10^{4}\ \text{K} \times 8,314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \\
&\quad 1,8 \times 10^{5}\ \text{J mol}^{-1} \text{ o } 180\ \text{kJ mol}^{-1}
\end{aligned}$$

Enfoque alternativo: Un enfoque más conveniente consiste en deducir la energía de activación a partir de las mediciones de la constante de velocidad a solo dos temperaturas. En este enfoque, la ecuación de Arrhenius se reordena a una forma conveniente de dos puntos:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Reordenando esta ecuación para aislar la energía de activación se obtiene:

$$E_a = -R\left(\frac{\ln k_2 - \ln k_1}{\left(\frac{1}{T_2}\right) - \left(\frac{1}{T_1}\right)}\right)$$

En esta ecuación se pueden sustituir dos pares de datos cualesquiera, por ejemplo, la primera y la última entrada de la tabla de datos anterior:

$$E_a = -8{,}314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}\left(\frac{-3{,}231-(-14{,}860)}{1{,}28\times 10^{-3}\ \text{K}^{-1} - 1{,}80\times 10^{-3}\ \text{K}^{-1}}\right)$$

y el resultado es $E_a = 1{,}8 \times 10^5$ J mol^{-1} o 180 kJ mol^{-1}

Este enfoque da el mismo resultado que el enfoque gráfico más riguroso utilizado anteriormente, como era de esperar. En la práctica, el enfoque gráfico suele proporcionar resultados más fiables cuando se trabaja con datos experimentales reales.

Compruebe lo aprendido

La constante de velocidad de descomposición del N_2O_5 en NO y O_2 en la fase gaseosa es de 1,66 L/mol/s a 650 K y de 7,39 L/mol/s a 700 K:

$$2N_2O_5(g) \longrightarrow 4NO(g) + 3O_2(g)$$

Suponiendo que la cinética de esta reacción es consistente con la ecuación de Arrhenius, calcule la energía de activación para esta descomposición.

Respuesta:

$1{,}1 \times 10^5$ J mol^{-1} o 110 kJ mol^{-1}

12.6 Mecanismos de reacción

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Distinguir las reacciones netas de las reacciones elementales (pasos)
- Identificar la molecularidad de las reacciones elementales
- Escribir una ecuación química balanceada para un proceso dado su mecanismo de reacción
- Deducir la ley de velocidad consistente con un mecanismo de reacción dado

Las reacciones químicas se producen muy a menudo de forma escalonada, con dos o más reacciones distintas que tienen lugar en secuencia. Una ecuación balanceada indica lo que está reaccionando y lo que se produce, pero no revela ningún detalle sobre cómo se produce realmente la reacción. El **mecanismo de reacción** (o ruta de reacción) proporciona detalles sobre el proceso preciso, paso a paso, por el que se produce una reacción.

La descomposición del ozono, por ejemplo, parece seguir un mecanismo con dos pasos:

$$O_3(g) \longrightarrow O_2(g) + O$$
$$O + O_3(g) \longrightarrow 2O_2(g)$$

Cada uno de los pasos de un mecanismo de reacción es una **reacción elemental**. Estas reacciones elementales ocurren precisamente como se representan en las ecuaciones de los pasos, y se deben sumar para obtener la ecuación química balanceada que representa la reacción global:

$$2O_3(g) \longrightarrow 3O_2(g)$$

Observe que el átomo de oxígeno producido en el primer paso de este mecanismo se consume en el segundo paso y, por tanto, no aparece como producto en la reacción global. Las especies que se producen en una etapa y se consumen en una etapa posterior se denominan **intermedios**.

Aunque la ecuación de reacción global para la descomposición del ozono indica que dos moléculas de ozono reaccionan para producir tres moléculas de oxígeno, el mecanismo de la reacción *no implica la colisión y reacción directa de dos moléculas de ozono*. En cambio, una molécula de O_3 se descompone para producir O_2 y un átomo de oxígeno, y una segunda molécula de O_3 reacciona posteriormente con el átomo de oxígeno para producir otras dos moléculas de O_2.

A diferencia de las ecuaciones balanceadas que representan una reacción global, las ecuaciones de las reacciones elementales son representaciones explícitas del cambio químico que se lleva a cabo. Los reactivos en la ecuación de una reacción elemental solo sufren los eventos de ruptura o creación de enlaces descritos para obtener los productos. Por esta razón, *la ley de velocidad de una reacción elemental se puede deducir directamente de la ecuación química balanceada que describe la reacción*. Este no es el caso de las reacciones químicas típicas, cuyas leyes de velocidad solo se pueden determinar de forma fiable mediante la experimentación.

Reacciones elementales unimoleculares

La **molecularidad** de una reacción elemental es el número de especies de reactivos (átomos, moléculas o iones). Por ejemplo, una **reacción unimolecular** implica la reacción de una *sola* especie de reactivo para producir una o más moléculas de producto:

$$A \longrightarrow \text{productos}$$

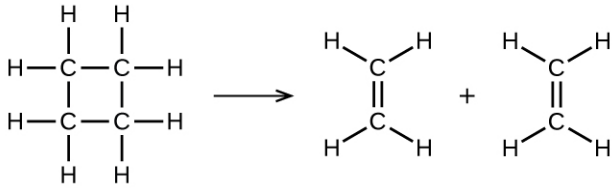
La ley de velocidad para una reacción unimolecular es de primer orden:

$$\text{velocidad} = k[A]$$

Una reacción unimolecular puede ser una de varias reacciones elementales en un mecanismo complejo. Por ejemplo, la reacción:

$$O_3 \longrightarrow O_2 + O$$

ilustra una reacción elemental unimolecular que se produce como una parte de un mecanismo de reacción de dos pasos, como se ha descrito anteriormente. Sin embargo, algunas reacciones unimoleculares pueden ser el único paso de un mecanismo de reacción de un solo paso (en otras palabras, una reacción "global" puede ser también una reacción elemental en algunos casos). Por ejemplo, la descomposición en fase gaseosa del ciclobutano, C_4H_8, en etileno, C_2H_4, se representa mediante la siguiente ecuación química:



Esta ecuación representa la reacción global observada y también podría representar una reacción elemental unimolecular legítima. La ley de velocidad predicha a partir de esta ecuación, asumiendo que se trata de una reacción elemental, resulta ser la misma que la ley de velocidad que se dedujo experimentalmente para la reacción global, es decir, una que muestra un comportamiento de primer orden:

$$\text{velocidad} = -\frac{\Delta[C_4H_8]}{\Delta t} = k[C_4H_8]$$

Este acuerdo entre las leyes de velocidad observadas y predichas se interpreta que el proceso unimolecular de un solo paso propuesto es un mecanismo razonable para la reacción del butadieno.

Reacciones elementales bimoleculares

Una **reacción bimolecular** implica dos especies de reactivos, por ejemplo:

$$A + B \longrightarrow \text{productos}$$
$$\text{y}$$
$$2A \longrightarrow \text{productos}$$

Para el primer tipo, en el que las dos moléculas de reactivos son diferentes, la ley de velocidad es de primer orden en *A* y de primer orden en *B* (de segundo orden global):

$$\text{velocidad} = k[A][B]$$

Para el segundo tipo, en el que dos moléculas idénticas chocan y reaccionan, la ley de velocidad es de segundo orden en *A*:

$$\text{velocidad} = k[A][A] = k[A]^2$$

Algunas reacciones químicas se producen por mecanismos que consisten en una única reacción elemental bimolecular. Un ejemplo es la reacción del dióxido de nitrógeno con el monóxido de carbono:

$$NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow NO(g) + CO_2(g)$$

(vea la Figura 12.17)



FIGURA 12.17 El mecanismo probable de la reacción entre NO_2 y CO para producir NO y CO_2.

Las reacciones elementales bimoleculares también pueden participar como pasos en un mecanismo de reacción de varios pasos. La reacción del oxígeno atómico con el ozono es el segundo paso del mecanismo de descomposición del ozono en dos etapas que se ha comentado anteriormente en esta sección:

$$O(g) + O_3(g) \longrightarrow 2O_2(g)$$

Reacciones elementales termoleculares

Una **reacción elemental termolecular** implica la colisión simultánea de tres átomos, moléculas o iones. Las reacciones elementales termoleculares son poco comunes porque la probabilidad de que tres partículas colisionen simultáneamente es inferior a una milésima parte de la probabilidad de que dos partículas colisionen. Sin embargo, existen algunas reacciones elementales termoleculares establecidas. La reacción del óxido nítrico con el oxígeno parece implicar pasos termoleculares:

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$
$$\text{velocidad} = k[NO]^2[O_2]$$

Así mismo, la reacción del óxido nítrico con el cloro parece implicar pasos termoleculares:

$$2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$$
$$\text{velocidad} = k[NO]^2[Cl_2]$$

Relacionar los mecanismos de reacción con las leyes de velocidad

A menudo ocurre que un paso en un mecanismo de reacción de varios pasos es significativamente más lento que los demás. Dado que una reacción no puede avanzar más rápido que su paso más lento, este paso limitará la velocidad a la que se produce la reacción global. Por lo tanto, el paso más lento se denomina **paso limitante de la velocidad** (o paso determinante de la velocidad) de la reacción Figura 12.18.



FIGURA 12.18 Una rampa para el ganado es un ejemplo no químico de un paso determinante de la velocidad. El ganado solo puede trasladarse de un corral a otro con la misma rapidez con la que un animal puede pasar por la rampa (créditos: Loren Kerns).

Como se ha descrito anteriormente, las leyes de velocidad pueden deducirse directamente de las ecuaciones químicas de las reacciones elementales. Sin embargo, este no es el caso de las reacciones químicas ordinarias. Las ecuaciones balanceadas que se encuentran con más frecuencia representan el cambio global de algún sistema químico y muy a menudo este es el resultado de algunos mecanismos de reacción de varios pasos. En todos los casos, la ley de velocidad debe determinarse a partir de datos experimentales y el mecanismo de reacción debe deducirse posteriormente a partir de la ley de velocidad (y a veces de otros datos). La reacción de NO_2 y CO es un ejemplo ilustrativo:

$$NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow CO_2(g) + NO(g)$$

Para temperaturas superiores a 225 °C, se ha determinado que la ley de velocidad es:

$$\text{velocidad} = k\,[NO_2]\,[CO]$$

La reacción es de primer orden con respecto al NO_2 y de primer orden con respecto al CO. Esto es consistente con un mecanismo bimolecular de un solo paso y es *posible* que este sea el mecanismo para esta reacción a altas temperaturas.

A temperaturas inferiores a 225 °C, la reacción se describe mediante una ley de velocidad que es de segundo orden con respecto al NO_2:

$$\text{velocidad} = k[NO_2]^2$$

Esta ley de velocidad no es consistente con el mecanismo de un solo paso, pero sí con el siguiente mecanismo de dos pasos:

$$NO_2(g) + NO_2(g) \longrightarrow NO_3(g) + NO(g) \text{ (lento)}$$
$$NO_3(g) + CO(g) \longrightarrow NO_2(g) + CO_2(g) \text{ (rápido)}$$

El paso determinante de la velocidad (más lento) da una ley de velocidad que muestra una dependencia de segundo orden de la concentración de NO_2, y la suma de las dos ecuaciones da la reacción global neta.

En general, cuando el paso determinante de la velocidad (más lento) es el primer paso de un mecanismo, la ley de velocidad para la reacción global es la misma que la ley de velocidad para este paso. Sin embargo, cuando el paso determinante de la velocidad está precedido por un paso que implica una reacción rápidamente reversible, la ley de velocidad para la reacción global puede ser más difícil de deducir.

Como se ha comentado en varios capítulos de este texto, una reacción reversible se encuentra en *equilibrio* cuando las velocidades de los procesos directos e inversos son iguales. Consideremos la reacción elemental reversible en la que el NO se dimeriza para obtener una especie intermedia N_2O_2. Cuando esta reacción está en equilibrio:

$$NO + NO \rightleftharpoons N_2O_2$$
$$\text{velocidad}_{\text{directa}} = \text{velocidad}_{\text{inversa}}$$
$$k_1\,[NO]^2 = k_{-1}\,[N_2O_2]$$

Esta expresión se puede reordenar para expresar la concentración del intermedio en términos del reactivo NO:

$$\left(\frac{k_1[NO]^2}{k_{-1}}\right) = [N_2O_2]$$

Dado que las concentraciones de las especies intermedias no se utilizan en la formulación de las leyes de velocidad para las reacciones globales, este enfoque es a veces necesario, como se ilustra en el siguiente ejercicio de ejemplo.

EJEMPLO 12.14

Derivación de una ley de velocidad a partir de un mecanismo de reacción

Se ha propuesto el siguiente mecanismo de dos pasos para una reacción entre el monóxido de nitrógeno y el cloro molecular:

$$\begin{aligned} &\text{Paso 1: } NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons NOCl_2(g) && \text{rápido} \\ &\text{Paso 2: } NOCl_2(g) + NO(g) \longrightarrow 2NOCl(g) && \text{lento} \end{aligned}$$

Utilice este mecanismo para deducir la ecuación y la ley de velocidad prevista para la reacción global.

Solución

La ecuación de la reacción global se obtiene sumando las dos reacciones elementales:

$$2NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2NOCl(g)$$

Para deducir una ley de velocidad de este mecanismo, primero escriba las leyes de velocidad para cada uno de los dos pasos.

$$\begin{aligned} \text{velocidad}_1 &= k_1[NO][Cl_2] \text{ para la reacción directa del paso 1} \\ \text{velocidad}_{-1} &= k_{-1}[NOCl_2] \text{ para la reacción inversa del paso 1} \\ \text{velocidad}_2 &= k_2[NOCl_2][NO] \text{ para el paso 2} \end{aligned}$$

El paso 2 es el que determina la velocidad, por lo que la ley de velocidad para la reacción global debe ser la misma que para este paso. Sin embargo, la ley de velocidad del paso 2, tal como está escrita, contiene una concentración de especie intermedia, $[NOCl_2]$. Para remediar esto, utilice las leyes de velocidad del primer paso para deducir una expresión para la concentración intermedia en términos de las concentraciones de los reactivos.

Asumiendo que el paso 1 está en equilibrio:

$$\begin{aligned} \text{velocidad}_1 &= \text{velocidad}_{-1} \\ k_1[NO][Cl_2] &= k_{-1}[NOCl_2] \\ [NOCl_2] &= \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)[NO][Cl_2] \end{aligned}$$

Sustituyendo esta expresión en la ley de velocidad del paso 2 se obtiene:

$$\text{velocidad}_2 = \text{velocidad}_{\text{global}} = \left(\frac{k_2k_1}{k_{-1}}\right)[NO]^2[Cl_2]$$

Compruebe lo aprendido

El primer paso de un mecanismo propuesto de varios pasos es:

$$F_2(g) \rightleftharpoons 2F(g) \text{ rápido}$$

Deduzca la ecuación que relaciona la concentración de flúor atómico con la concentración de flúor molecular.

Respuesta:

$$[F] = \left(\frac{k_1[F_2]}{k_{-1}}\right)^{1/2}$$

12.7 Catálisis

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Explicar la función de un catalizador en términos de mecanismos de reacción y diagramas de energía potencial
- Enumerar ejemplos de catálisis en procesos naturales e industriales

Entre los factores que afectan a la velocidad de las reacciones químicas que se han analizado anteriormente en este capítulo se encuentra la presencia de un *catalizador*, una sustancia que puede aumentar la velocidad de reacción sin consumirse en la misma. Los conceptos introducidos en la sección anterior sobre los mecanismos de reacción proporcionan la base para entender cómo los catalizadores son capaces de cumplir esta función tan importante.

La Figura 12.19 muestra diagramas de reacción para un proceso químico en ausencia y presencia de un catalizador. La inspección de los diagramas revela varios rasgos de estas reacciones. En consonancia con el hecho de que los dos diagramas representan la misma reacción global, ambas curvas comienzan y terminan en las mismas energías (en este caso, como los productos son más energéticos que los reactivos, la reacción es endotérmica). Sin embargo, los mecanismos de reacción son claramente diferentes. La reacción no catalizada procede a través de un mecanismo de un paso (un estado de transición observado), mientras que la reacción catalizada sigue un mecanismo de dos pasos (dos estados de transición observados) con *una energía de activación notablemente menor*. Esta diferencia ilustra el medio por el que un catalizador funciona para acelerar las reacciones, es decir, proporcionando un mecanismo de reacción alternativo con una energía de activación más baja. Aunque el mecanismo de reacción catalizado para una reacción no tiene por qué implicar un número de pasos diferente al del mecanismo no catalizado, debe proporcionar una ruta de reacción cuyo paso determinante de la velocidad sea más rápido (menor E_a).

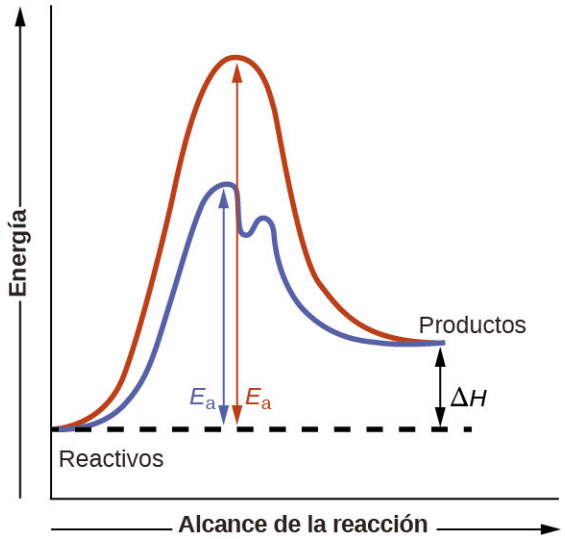
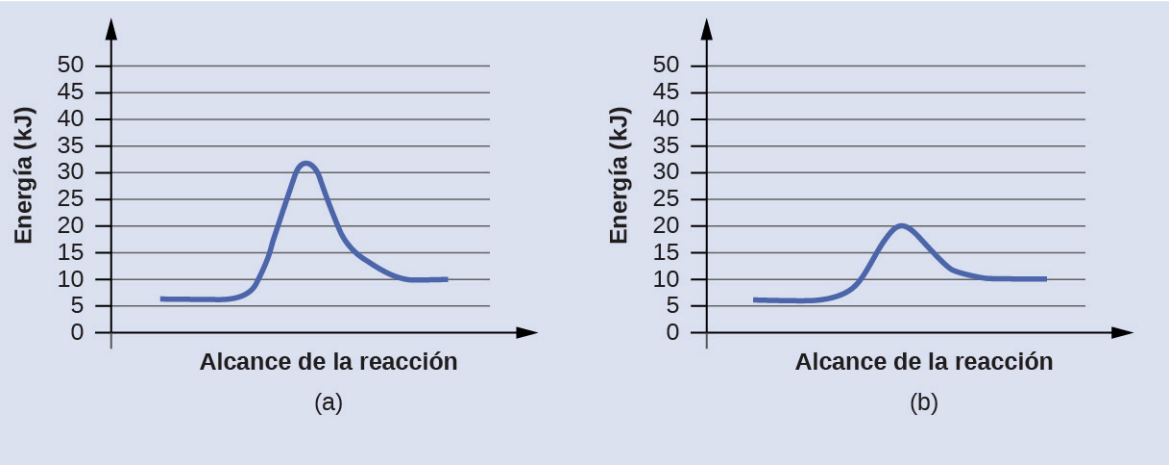


FIGURA 12.19 Diagramas de reacción para un proceso endotérmico en ausencia (curva roja) y en presencia (curva azul) de un catalizador. La trayectoria catalizada implica un mecanismo de dos pasos (note la presencia de dos estados de transición) y una especie intermedia (representada por el valle entre los dos estados de transición).

EJEMPLO 12.15

Diagramas de reacción para reacciones catalizadas

Los dos diagramas de reacción representan la misma reacción: uno sin catalizador y otro con catalizador. Calcule la energía de activación para cada proceso e identifique cuál de ellos implica un catalizador.



Solución

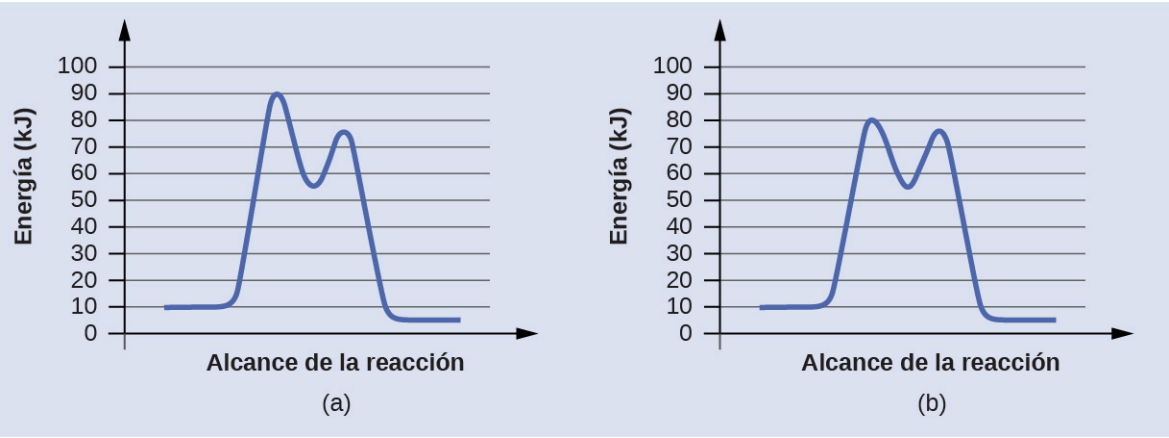
Las energías de activación se calculan restando la energía del reactivo a la energía del estado de transición.

$$\text{diagrama (a): } E_a = 32\ \text{kJ} - 6\ \text{kJ} = 26\ \text{kJ}$$
$$\text{diagrama (b): } E_a = 20\ \text{kJ} - 6\ \text{kJ} = 14\ \text{kJ}$$

La reacción catalizada es la que tiene menor energía de activación, en este caso representada por el diagrama b.

Compruebe lo aprendido

A continuación se muestran los diagramas de reacción de un proceso químico con y sin catalizador. Ambas reacciones implican un mecanismo de dos pasos con un primer paso determinante de la velocidad. Calcule las energías de activación para el primer paso de cada mecanismo e identifique cuál corresponde a la reacción catalizada. ¿Cómo se comparan los segundos pasos de estos dos mecanismos?



Respuesta:

Para el primer paso, E_a = 80 kJ para (a) y 70 kJ para (b), por lo que el diagrama (b) representa la reacción catalizada. Las energías de activación para los segundos pasos de ambos mecanismos son las mismas, 20 kJ.

Catalizadores homogéneos

Un **catalizador homogéneo** está presente en la misma fase que los reactivos. Interactúa con un reactivo para formar una sustancia intermedia, que luego se descompone o reacciona con otro reactivo en uno o más pasos para regenerar el catalizador original y formar el producto.

Como ilustración importante de la catálisis homogénea, consideremos la capa de ozono de la Tierra. El ozono de la atmósfera superior, que protege a la Tierra de la radiación ultravioleta, se forma cuando las moléculas de oxígeno absorben la luz ultravioleta y sufren la reacción:

$$3O_2(g) \xrightarrow{h\nu} 2O_3(g)$$

El ozono es una molécula relativamente inestable que se descompone para formar oxígeno diatómico mediante la inversión de esta ecuación. Esta reacción de descomposición es consistente con el siguiente mecanismo de dos pasos:

$$\begin{aligned} O_3 &\longrightarrow O_2 + O \\ O + O_3 &\longrightarrow 2O_2 \end{aligned}$$

Varias sustancias pueden catalizar la descomposición del ozono. Por ejemplo, se cree que la descomposición del ozono catalizada por el óxido nítrico se produce mediante el siguiente mecanismo de tres pasos:

$$\begin{aligned} NO(g) + O_3(g) &\longrightarrow NO_2(g) + O_2(g) \\ O_3(g) &\longrightarrow O_2(g) + O(g) \\ NO_2(g) + O(g) &\longrightarrow NO(g) + O_2(g) \end{aligned}$$

Como se requiere, la reacción global es la misma tanto para el mecanismo de dos pasos sin catalizar como para el mecanismo de tres pasos catalizado por NO:

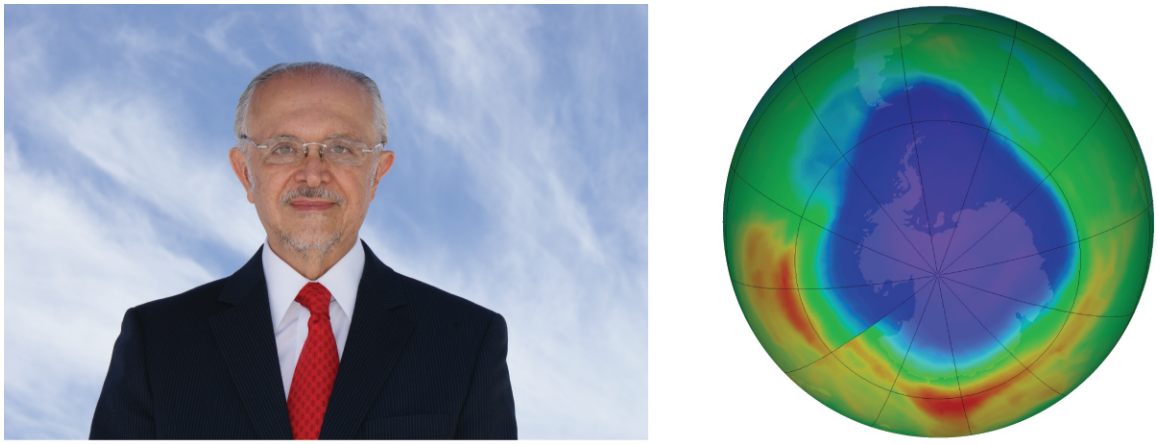
$$2O_3(g) \longrightarrow 3O_2(g)$$

Observe que el NO es un reactivo en el primer paso del mecanismo y un producto en el último paso. Este es otro rasgo característico de un catalizador: Si bien participa en la reacción química, no se consume en ella.

Retrato de un químico

Mario J. Molina

El Premio Nobel de Química de 1995 fue compartido por Paul J. Crutzen, Mario J. Molina (Figura 12.20), y F. Sherwood Rowland "por sus trabajos en química atmosférica, especialmente en lo que se refiere a la formación y descomposición del ozono".[1] Molina, de nacionalidad mexicana, realizó la mayor parte de su trabajo en el Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT).



(a) (b)

FIGURA 12.20 (a) El químico mexicano Mario Molina (1943 -) compartió el Premio Nobel de Química en 1995 por sus investigaciones sobre (b) el agujero de ozono de la Antártida (créditos: a: cortesía de Mario Molina; b: modificación del trabajo de la NASA).

En 1974, Molina y Rowland publicaron un artículo en la revista *Nature* en el que detallaban la amenaza de los gases de clorofluorocarbono para la estabilidad de la capa de ozono en la atmósfera superior de la Tierra. La capa de ozono protege a la Tierra de la radiación solar absorbiendo la luz ultravioleta. A medida que las

1 "The Nobel Prize in Chemistry 1995", Nobel Prize.org, consultado el 18 de febrero de 2015, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1995/.

reacciones químicas reducen la cantidad de ozono en la atmósfera superior, se forma un "agujero" medible sobre la Antártida, y un aumento de la cantidad de radiación ultravioleta solar (fuertemente relacionada con la prevalencia de los cánceres de piel) llega a la superficie de la Tierra. El trabajo de Molina y Rowland fue decisivo para la adopción del Protocolo de Montreal, un tratado internacional firmado en 1987 que inició con éxito la eliminación de la producción de sustancias químicas relacionadas con la destrucción del ozono.

Molina y Rowland demostraron que los átomos de cloro de las sustancias químicas de origen humano pueden catalizar la destrucción del ozono en un proceso similar al que acelera el agotamiento del NO. Los átomos de cloro se generan cuando los clorocarbonos o los clorofluorocarbonos (que se utilizaban ampliamente como refrigerantes y propulsores) se descomponen fotoquímicamente por la luz ultravioleta o reaccionan con radicales hidroxilos. Aquí se muestra un mecanismo de ejemplo utilizando cloruro de metilo:

$$CH_3Cl + OH \longrightarrow Cl + \text{otros productos}$$

Los radicales de cloro descomponen el ozono y se regeneran mediante el siguiente ciclo catalítico:

$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$$
$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$$
$$\text{reacción global: } O_3 + O \longrightarrow 2O_2$$

Un solo cloro monatómico puede romper miles de moléculas de ozono. Por suerte, la mayor parte del cloro atmosférico existe como formas catalíticamente inactivas Cl_2 y $ClONO_2$.

Desde que recibió su parte del Premio Nobel, Molina ha seguido trabajando en química atmosférica en el MIT.

CÓMO SE INTERCONECTAN LAS CIENCIAS

Deficiencia de glucosa-6-fosfato deshidrogenasa

Las enzimas del cuerpo humano actúan como catalizadores de reacciones químicas importantes en el metabolismo celular. Por ello, la deficiencia de una enzima concreta puede traducirse en una enfermedad posiblemente mortal. La deficiencia de G6PD (glucosa-6-fosfato deshidrogenasa), una condición genética que resulta en una escasez de la enzima glucosa-6-fosfato deshidrogenasa, es la deficiencia enzimática más común en los seres humanos. Esta enzima, que se muestra en la Figura 12.21, es la enzima limitante de la velocidad de la vía metabólica que suministra NADPH a las células (Figura 12.22).

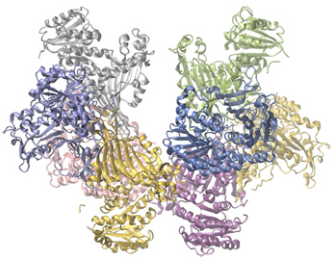


FIGURA 12.21 La glucosa-6-fosfato deshidrogenasa es una enzima limitante de la velocidad de la vía metabólica que suministra NADPH a las células.

Una alteración en esta vía puede conllevar a una reducción del glutatión en los glóbulos rojos; una vez que se consume todo el glutatión, las enzimas y otras proteínas como la hemoglobina son susceptibles de sufrir daños. Por ejemplo, la hemoglobina puede metabolizarse en bilirrubina, lo que provoca ictericia, una condición que puede llegar a ser grave. Las personas que padecen una deficiencia de G6PD deben evitar ciertos alimentos y medicamentos que contienen sustancias químicas que pueden provocar daños en sus glóbulos rojos deficientes en glutatión.

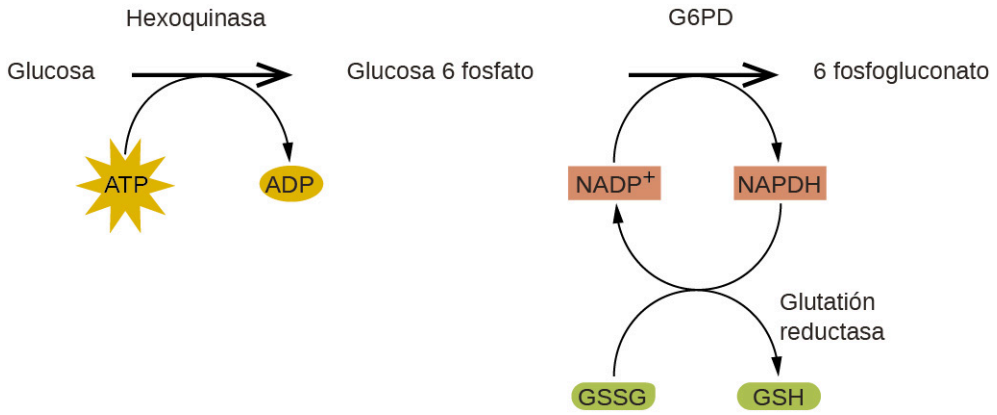


FIGURA 12.22 En el mecanismo de la vía de las pentosas fosfato, la G6PD cataliza la reacción que regula el NADPH, una coenzima que regula el glutatión, un antioxidante que protege los glóbulos rojos y otras células contra el daño oxidativo.

Catalizadores heterogéneos

Un **catalizador heterogéneo** es un catalizador que está presente en una fase diferente (normalmente un sólido) a la de los reactivos. Estos catalizadores suelen funcionar proporcionando una superficie activa sobre la que puede producirse una reacción. Las reacciones en fase gaseosa y líquida catalizadas por catalizadores heterogéneos se producen en la superficie del catalizador y no en la fase gaseosa o líquida.

La catálisis heterogénea suele incluir los siguientes procesos:

1. Adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador
2. Activación de los reactivos adsorbidos
3. Reacción de los reactivos adsorbidos
4. Desorción de productos de la superficie del catalizador

La Figura 12.23 ilustra los pasos de un mecanismo para la reacción de compuestos que contienen un doble enlace carbono-carbono con hidrógeno en un catalizador de níquel. El níquel es el catalizador utilizado en la hidrogenación de grasas y aceites poliinsaturados (que contienen varios dobles enlaces carbono-carbono) para producir grasas y aceites saturados (que solo contienen enlaces simples carbono-carbono).

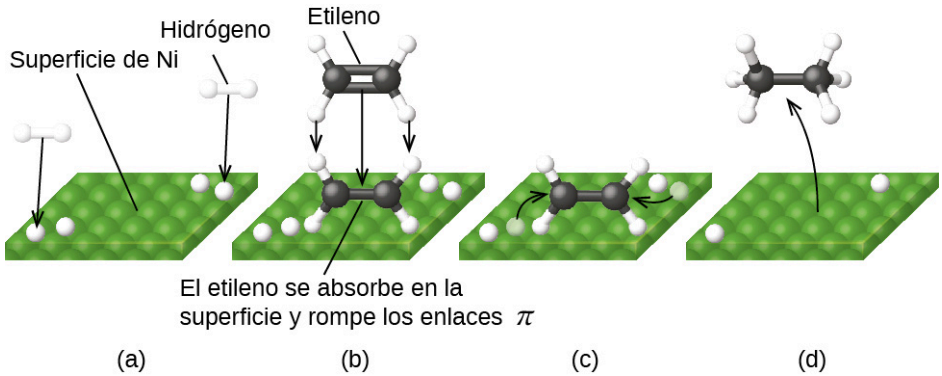


FIGURA 12.23 Mecanismo de la reacción catalizada por el Ni $C_2H_4 + H_2 \longrightarrow C_2H_6$. (a) El hidrógeno se adsorbe en la superficie, rompiendo los enlaces H–H y formando enlaces Ni–H. (b) El etileno se adsorbe en la superficie, rompiendo el enlace C–C π y formando enlaces Ni–C. (c) Los átomos se difunden a través de la superficie y forman nuevos enlaces C–H cuando colisionan. (d) Las moléculas C_2H_6 se desorben de la superficie de Ni.

Muchos productos químicos importantes se preparan mediante procesos industriales que utilizan catalizadores heterogéneos, como el amoníaco, el ácido nítrico, el ácido sulfúrico y el metanol. Los catalizadores heterogéneos también se utilizan en los convertidores catalíticos de la mayoría de los automóviles de gasolina (Figura 12.24).

La química en la vida cotidiana

Convertidores catalíticos para automóviles

Los científicos desarrollaron convertidores catalíticos para reducir la cantidad de emisiones tóxicas producidas por la gasolina que se quema en los motores de combustión interna. Mediante la utilización de una mezcla cuidadosamente seleccionada de metales catalíticamente activos, es posible realizar una combustión completa de todos los compuestos que contienen carbono para convertirlos en dióxido de carbono, a la vez que se reduce la producción de óxidos de nitrógeno. Esto es particularmente impresionante si tenemos en cuenta que un paso implica añadir más oxígeno a la molécula y el otro implica eliminar el oxígeno (Figura 12.24).

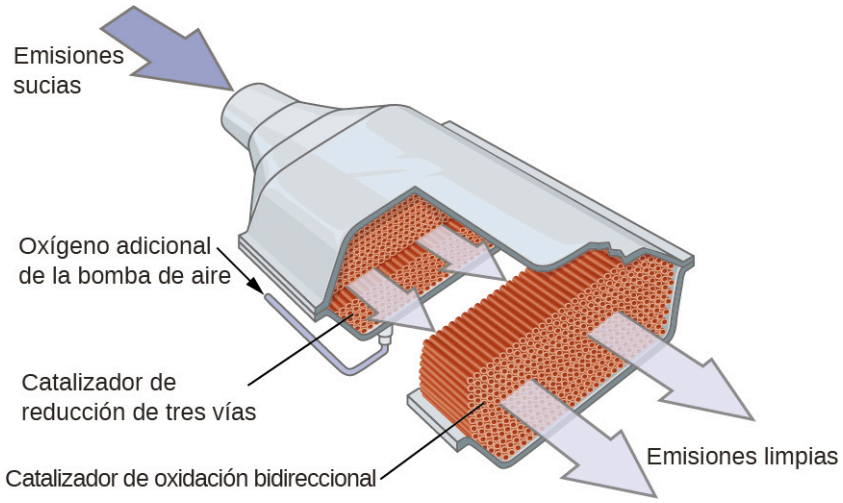


FIGURA 12.24 Un convertidor catalítico permite la combustión de todos los compuestos que contienen carbono hasta convertirlos en dióxido de carbono, a la vez que reduce la producción de óxido de nitrógeno y otros contaminantes en las emisiones de los motores de gasolina.

La mayoría de los catalizadores modernos de tres vías poseen una superficie impregnada de un catalizador de platino y rodio, que cataliza la conversión del óxido nítrico en dinitrógeno y oxígeno, así como la conversión del monóxido de carbono y los hidrocarburos, como el octano, en dióxido de carbono y vapor de agua:

$$2NO_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2O_2(g)$$
$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$$
$$2C_8H_{18}(g) + 25O_2(g) \longrightarrow 16CO_2(g) + 18H_2O(g)$$

Para que sean lo más eficaces posible, la mayoría de los catalizadores se calientan previamente con un calentador eléctrico. Esto garantiza que los metales del catalizador estén totalmente activos incluso antes de que el escape del automóvil esté lo suficientemente caliente como para mantener las temperaturas de reacción adecuadas.

ENLACE AL APRENDIZAJE

La "ChemWiki" de la Universidad de California en Davis ofrece una explicación exhaustiva (http://openstax.org/l/16catconvert) del funcionamiento de los catalizadores.

CÓMO SE INTERCONECTAN LAS CIENCIAS

Estructura y función de las enzimas

El estudio de las enzimas es una interconexión importante entre la biología y la química. Las enzimas suelen ser proteínas (polipéptidos) que ayudan a controlar la velocidad de las reacciones químicas entre compuestos biológicamente importantes, especialmente los que intervienen en el metabolismo celular. Las diferentes clases de enzimas desempeñan una variedad de funciones, como se muestra en la Tabla 12.3.

Clases de enzimas y sus funciones

Clase	Función
oxidoreductasas	reacciones redox
transferasas	transferencia de grupos funcionales
hidrolasas	reacciones de hidrólisis
liasas	eliminación de grupos para formar dobles enlaces
isomerasas	isomerización
ligasas	formación de enlaces con la hidrólisis de ATP

TABLA 12.3

Las moléculas enzimáticas poseen un sitio activo, una parte de la molécula con una forma que le permite unirse a un sustrato específico (una molécula de reactivo), formando un complejo enzima-sustrato como intermedio de la reacción. Hay dos modelos que intentan explicar cómo funciona este sitio activo. El modelo más simplista es el denominado hipótesis de la llave-cerradura, que sugiere que las formas moleculares del sitio activo y del sustrato son complementarias, encajando como una llave en una cerradura. La hipótesis del ajuste inducido, por otro lado, sugiere que la molécula de la enzima es flexible y cambia de forma para acomodar un enlace con el sustrato. Sin embargo, esto no quiere decir que el sitio activo de una enzima sea completamente maleable. Tanto el modelo de llave-cerradura como el de ajuste inducido tienen en cuenta el hecho de que las enzimas solo pueden unirse a sustratos específicos, ya que en general una enzima concreta solo cataliza una reacción determinada (Figura 12.25).

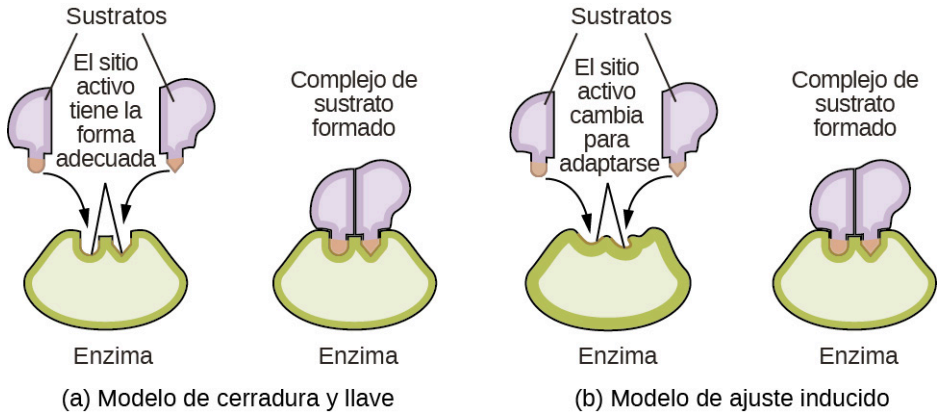


FIGURA 12.25 (a) Según el modelo de llave-cerradura, la forma del sitio activo de una enzima se ajusta perfectamente al sustrato. (b) Según el modelo de ajuste inducido, el sitio activo es algo flexible y puede cambiar de forma para unirse al sustrato.

ENLACE AL APRENDIZAJE

La Royal Society of Chemistry (http://openstax.org/l/16enzymes) ofrece una excelente introducción a las enzimas para estudiantes y profesores.

Términos clave

catalizador sustancia que aumenta la velocidad de una reacción sin ser consumida por esta

catalizador heterogéneo catalizador presente en una fase diferente a la de los reactivos, proporcionando una superficie en la que puede producirse una reacción

catalizador homogéneo catalizador presente en la misma fase que los reactivos

complejo activado (también, estado de transición) combinación inestable de especies de reactivos que se forma durante una reacción química

constante de velocidad (*k*) constante de proporcionalidad en una ley de velocidad

diagrama de reacción se utiliza en la cinética química para ilustrar diversas propiedades de una reacción

ecuación de Arrhenius relación matemática entre la constante de velocidad de una reacción, la energía de activación y la temperatura

energía de activación (E_a) energía mínima necesaria para que se produzca una reacción

expresión de velocidad representación matemática que define la velocidad de reacción como el cambio en la cantidad, la concentración o la presión de las especies de reactivos o productos por unidad de tiempo

factor de frecuencia (*A*) constante de proporcionalidad en la ecuación de Arrhenius relacionada con el número relativo de colisiones que tienen una orientación capaz de conducir a la formación de productos

intermedio especies producidas en una etapa de un mecanismo de reacción y consumidas en una etapa posterior

ley de tasas integradas ecuación que relaciona la concentración de un reactivo con el tiempo de reacción transcurrido

ley de velocidad (también, ecuación de velocidad o leyes diferenciales de velocidad) ecuación matemática que muestra la dependencia de la velocidad de reacción de la constante de velocidad y la concentración de uno o más reactivos

mecanismo de reacción secuencia escalonada de reacciones elementales por las que se produce un cambio químico

método de las velocidades iniciales enfoque experimental común para determinar las leyes de velocidad que implica la medición de las velocidades de reacción a diferentes concentraciones iniciales de reactivos

molecularidad número de especies de reactivos que intervienen en una reacción elemental

orden de reacción valor de un exponente en una ley de velocidad (por ejemplo, orden cero para 0, primer orden para 1, segundo orden para 2, etc.)

orden de reacción global suma de los órdenes de reacción para cada sustancia representada en la ley de velocidad

paso determinante de la velocidad (también, paso limitante de la velocidad) reacción elemental más lenta en un mecanismo de reacción; determina la velocidad de la reacción global

reacción bimolecular reacción elemental en la que intervienen dos especies de reactivos

reacción elemental reacción que tiene lugar en un solo paso, precisamente como se representa en su ecuación química

reacción termolecular reacción elemental en la que intervienen tres especies de reactivos

reacción unimolecular reacción elemental en la que interviene una sola especie de reactivo

semivida de una reacción ($t_{1/2}$) tiempo necesario para que se consuma la mitad de una cantidad determinada de reactivo

tasa inicial tasa instantánea de una reacción química en $t = 0$ s (inmediatamente después de iniciada la reacción)

tasa instantánea tasa de una reacción química en cualquier instante, determinada por la pendiente de la línea tangente a un gráfico de la concentración en función del tiempo

tasa media tasa de una reacción química calculada como el cociente entre un cambio medido en la cantidad o concentración de una sustancia y el intervalo durante el cual se produjo el cambio

teoría de colisiones modelo que hace hincapié en la energía y la orientación de las colisiones moleculares para explicar y predecir la cinética de las reacciones

velocidad de reacción medida de la velocidad a la que se produce una reacción química

Ecuaciones clave

velocidades de reacción relativas para $aA \longrightarrow bB = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t}$

ley de tasas integradas para reacciones de orden cero: $[A]_t = -kt + [A]_0$,

semivida para una reacción de orden cero $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$

ley de tasas integradas para reacciones de primer orden: $\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$,

semivida para una reacción de primer orden $t_{1/2} = \frac{0{,}693}{k}$

ley de tasas integradas para reacciones de segundo orden: $\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$,

semivida para una reacción de segundo orden $t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$

$k = Ae^{-E_a/RT}$

$\ln k = \left(\frac{-E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$

$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$

Resumen

12.1 Tasas de reacciones químicas

La tasa de una reacción puede expresarse en términos de la disminución de la cantidad de un reactivo o del aumento de la cantidad de un producto por unidad de tiempo. Las relaciones entre las diferentes expresiones de velocidad para una reacción determinada se deducen directamente de los coeficientes estequiométricos de la ecuación que representa la reacción.

12.2 Factores que afectan las tasas de reacción

La velocidad de una reacción química se ve afectada por varios parámetros. Las reacciones en las que intervienen dos fases avanzan más rápidamente cuando hay una mayor superficie de contacto. Si se aumenta la temperatura o la concentración de reactivos, la velocidad de una reacción determinada suele aumentar también. Un catalizador puede aumentar la velocidad de una reacción proporcionando una vía alternativa con una energía de activación menor.

12.3 Leyes de velocidad

Las leyes de velocidad (*leyes diferenciales de velocidad*) proporcionan una descripción matemática de cómo los cambios en la concentración de una sustancia afectan a la velocidad de una reacción química. Las leyes de velocidad se determinan experimentalmente y no pueden predecirse mediante la estequiometría de la reacción. El orden de reacción describe en qué medida un cambio en la concentración de cada sustancia afecta a la velocidad global, y el orden global de una reacción es la suma de los órdenes de cada sustancia presente en la reacción. Los órdenes de reacción suelen ser de primer orden, de segundo orden o de orden cero, pero son posibles los órdenes fraccionarios e incluso negativos.

12.4 Leyes de tasas integradas

Las leyes de tasas integradas se deducen matemáticamente de las leyes diferenciales de velocidad, y describen la dependencia temporal de las concentraciones de reactivos y productos.

La semivida de una reacción es el tiempo necesario para disminuir la cantidad de un reactivo determinado a la mitad. La semivida de una reacción varía con la constante de velocidad y, para algunos órdenes de reacción, con la concentración del reactivo. La semivida de una reacción de orden cero disminuye al disminuir la concentración inicial del reactivo en la reacción. La semivida de una reacción de primer orden es independiente de la concentración, y la semivida de una reacción de segundo orden disminuye al aumentar la concentración.

12.5 Teoría de colisiones

Las reacciones químicas suelen requerir colisiones entre las especies de reactivos. Estas colisiones de los reactivos deben tener una orientación adecuada y una energía suficiente para dar lugar a la formación de productos. La teoría de colisiones ofrece una explicación sencilla pero eficaz del efecto de muchos parámetros experimentales sobre las velocidades de reacción. La ecuación de Arrhenius describe la relación entre la constante de velocidad de una reacción, la energía de activación, la temperatura y la dependencia de la orientación de la colisión.

12.6 Mecanismos de reacción

La secuencia de pasos individuales, o reacciones elementales, por las que los reactivos se convierten en productos durante el curso de una reacción se denomina mecanismo de reacción. La molecularidad de una reacción elemental es el número de especies de reactivos que intervienen, normalmente una (unimolecular), dos (bimolecular) o, menos comúnmente, tres (termolecular). La velocidad global de una reacción viene determinada por la velocidad de la más lenta de su mecanismo, denominada paso determinante de la velocidad. Las reacciones elementales unimoleculares tienen leyes de velocidad de primer orden, mientras que las reacciones elementales bimoleculares tienen leyes de velocidad de segundo orden. Al comparar las leyes de velocidad que se dedujeron de un mecanismo de reacción con las determinadas experimentalmente, el mecanismo puede considerarse incorrecto o plausible.

12.7 Catálisis

Los catalizadores afectan la velocidad de una reacción química alterando su mecanismo para proporcionar una menor energía de activación. Los catalizadores pueden ser homogéneos (en la misma fase que los reactivos) o heterogéneos (una fase diferente a la de los reactivos).

Ejercicios

12.1 Tasas de reacciones químicas

1. ¿Cuál es la diferencia entre tasa media, tasa inicial y tasa instantánea?

2. El ozono se descompone en oxígeno según la ecuación $2O_3(g) \longrightarrow 3O_2(g)$. Escriba la ecuación que relaciona la expresión de velocidad de esta reacción en términos de la desaparición de O_3 y la formación de oxígeno.

3. En la industria nuclear, el trifluoruro de cloro se utiliza para preparar hexafluoruro de uranio, un compuesto volátil de uranio que se utiliza en la separación de isótopos de uranio. El trifluoruro de cloro se prepara mediante la reacción $Cl_2(g) + 3F_2(g) \longrightarrow 2ClF_3(g)$. Escriba la ecuación que relaciona la expresión de velocidad para esta reacción en términos de la desaparición de Cl_2 y F_2 y la formación de ClF_3.

4. Un estudio de la tasa de dimerización de C_4H_6 arrojó los datos que se muestran en la tabla:

$2C_4H_6 \longrightarrow C_8H_{12}$

Tiempo (s)	0	1.600	3.200	4.800	6.200
$[C_4H_6]$ (M)	$1{,}00 \times 10^{-2}$	$5{,}04 \times 10^{-3}$	$3{,}37 \times 10^{-3}$	$2{,}53 \times 10^{-3}$	$2{,}08 \times 10^{-3}$

(a) Determine la tasa media de dimerización entre 0 s y 1.600 s, y entre 1.600 s y 3.200 s.
(b) Estime la tasa instantánea de dimerización a los 3.200 s a partir de un gráfico del tiempo versus $[C_4H_6]$. ¿Cuáles son las unidades de esta tasa?
(c) Determine la tasa media de formación de C_8H_{12} en 1.600 s y la tasa instantánea de formación en 3.200 s a partir de las tasas calculadas en las partes (a) y (b).

5. Un estudio de la tasa de la reacción representada como $2A \longrightarrow B$ arrojó los siguientes datos:

Tiempo (s)	0,0	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	35,0
[A] (M)	1,00	0,775	0,625	0,465	0,360	0,285	0,230

(a) Determine la tasa media de desaparición de A entre 0,0 s y 10,0 s, y entre 10,0 s y 20,0 s.
(b) Estime la tasa instantánea de desaparición de A en 15,0 s a partir de un gráfico del tiempo versus [A]. ¿Cuáles son las unidades de esta tasa?
(c) Utilice las tasas calculadas en las partes (a) y (b) para determinar la tasa media de formación de B entre 0,00 s y 10,0 s, y la tasa instantánea de formación de B en 15,0 s.

6. Considere la siguiente reacción en solución acuosa:

$5Br^-(aq) + BrO_3{}^-(aq) + 6H^+(aq) \longrightarrow 3Br_2(aq) + 3H_2O(l)$

Si la tasa de desaparición de $Br^-(aq)$ en un tiempo determinado de la reacción es de $3{,}5 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} s^{-1}, ¿cuál es la tasa de aparición de $Br_2(aq)$ en ese tiempo?

12.2 Factores que afectan las tasas de reacción

7. Describa el efecto de cada uno de los siguientes factores sobre la velocidad de reacción del magnesio metálico con una solución de ácido clorhídrico: la molaridad del ácido clorhídrico, la temperatura de la solución y el tamaño de los trozos de magnesio.

8. Explique por qué un huevo se cuece más lentamente en agua hirviendo en Denver que en Nueva York. (Pista: Considere el efecto de la temperatura en la velocidad de reacción y el efecto de la presión en el punto de ebullición).

9. Vaya a la simulación interactiva de velocidades y reacciones de PhET (http://openstax.org/l/16PHETreaction). Utilice la pestaña Colisión única para representar cómo la colisión entre el oxígeno monatómico (O) y el monóxido de carbono (CO) resulta en la ruptura de un enlace y la formación de otro. Hale la perilla roja para liberar el átomo y observe los resultados. A continuación, presione en "Recargar lanzador" (Reload Launcher) y cambie a "Tiro oblicuo" (Angled shot) para ver la diferencia.
(a) ¿Qué sucede cuando se cambia el ángulo de la colisión?
(b) Explique la relevancia de este hecho para la velocidad de reacción.

10. En la simulación interactiva velocidades y reacciones de PhET (http://openstax.org/l/16PHETreaction), utilice la pestaña "Muchas colisiones" (Many Collisions) para observar cómo interactúan múltiples átomos y moléculas en diferentes condiciones. Seleccione una molécula para bombear en la cámara. Establezca la temperatura inicial y seleccione las cantidades presentes de cada reactivo. Seleccione “Show bonds” (Mostrar enlaces) en Options (Opciones). ¿Cómo afecta la concentración y la temperatura a la velocidad de la reacción?

11. En la simulación interactiva velocidades y reacciones de PhET (http://openstax.org/l/16PHETreaction), en la pestaña Muchas colisiones (Many collisions), configure una simulación con 15 moléculas de A y 10 moléculas de BC. Seleccione “Show bonds” (Mostrar enlaces) en Options (Opciones).
(a) Deje la temperatura inicial en el ajuste por defecto. Observe la reacción. ¿La velocidad de reacción es rápida o lenta?
(b) Haga clic en “Pause” (Pausa) y luego en “Reset all” (Reiniciar todo) y a continuación introduzca de nuevo 15 moléculas de A y 10 moléculas de BC. Seleccione “Show bonds” (Mostrar enlaces) en Options (Opciones). Esta vez, aumente la temperatura inicial hasta que, en el gráfico, la línea de energía media total esté completamente por encima de la curva de energía potencial. Describa lo que ocurre con la reacción.

12.3 Leyes de velocidad

12. ¿En qué se diferencian la velocidad de una reacción y su constante de velocidad?

13. Duplicar la concentración de un reactivo aumenta cuatro veces la velocidad de una reacción. Con estos conocimientos, responda las siguientes preguntas:
(a) ¿Cuál es el orden de la reacción con respecto a ese reactivo?
(b) Si se triplica la concentración de un reactivo diferente, la velocidad de una reacción se triplica. ¿Cuál es el orden de la reacción con respecto a ese reactivo?

14. Triplicar la concentración de un reactivo multiplica por nueve la velocidad de una reacción. Con estos conocimientos, responda las siguientes preguntas:
(a) ¿Cuál es el orden de la reacción con respecto a ese reactivo?
(b) El aumento de la concentración de un reactivo por cuatro aumenta la velocidad de una reacción cuatro veces. ¿Cuál es el orden de la reacción con respecto a ese reactivo?

15. ¿Cómo cambiará la velocidad de reacción para el proceso: $\mathrm{CO}(g) + \mathrm{NO_2}(g) \longrightarrow \mathrm{CO_2}(g) + \mathrm{NO}(g)$ si la ley de velocidad de la reacción es $\text{velocidad} = k[\mathrm{NO_2}]^2$ con dígito d?
(a) Disminuyendo la presión de NO_2 de 0,50 atm a 0,250 atm.
(b) Aumentando la concentración de CO de 0,01 *M* a 0,03 *M*.

16. ¿Cómo afectará cada uno de los siguientes elementos a la velocidad de la reacción:
$\mathrm{CO}(g) + \mathrm{NO_2}(g) \longrightarrow \mathrm{CO_2}(g) + \mathrm{NO}(g)$ si la ley de velocidad de la reacción es $\text{velocidad} = k\,[\mathrm{NO_2}]\,[\mathrm{CO}]$?
(a) Aumentando la presión del NO_2 de 0,1 atm a 0,3 atm.
(b) Aumentando la concentración de CO de 0,02 *M* a 0,06 *M*.

17. Los vuelos regulares de aviones supersónicos en la estratosfera son preocupantes porque estos aviones producen óxido nítrico, NO, como subproducto en el escape de sus motores. El óxido nítrico reacciona con el ozono, y se ha sugerido que esto podría contribuir al agotamiento de la capa de ozono. La reacción $\mathrm{NO} + \mathrm{O_3} \longrightarrow \mathrm{NO_2} + \mathrm{O_2}$ es de primer orden con respecto al NO y al O_3 con una constante de velocidad de $2{,}20 \times 10^7$ L/mol/s. ¿Cuál es la tasa instantánea de desaparición del NO cuando [NO] = $3{,}3 \times 10^{-6}$ *M* y [O_3] = $5{,}9 \times 10^{-7}$ *M*?

18. El fósforo radiactivo se utiliza en el estudio de los mecanismos de reacción bioquímica porque los átomos de fósforo son componentes de muchas moléculas bioquímicas. La ubicación del fósforo (y la ubicación de la molécula en la que está unido) puede detectarse a partir de los electrones (partículas beta) que produce:
$^{32}_{15}\mathrm{P} \longrightarrow {}^{32}_{16}\mathrm{S} + \mathrm{e}^-$
velocidad = $4{,}85 \times 10^{-2}\ \text{día}^{-1}\left[{}^{32}\mathrm{P}\right]$
¿Cuál es la tasa instantánea de producción de electrones en una muestra con una concentración de fósforo de 0,0033 *M*?

19. La constante de velocidad para el decaimiento radiactivo del ^{14}C es $1{,}21 \times 10^{-4}$ año^{-1}. Los productos del decaimiento son átomos de nitrógeno y electrones (partículas beta):
$^{14}_{6}\mathrm{C} \longrightarrow {}^{14}_{7}\mathrm{N} + \mathrm{e}^-$
$\text{velocidad} = k\left[{}^{14}_{6}\mathrm{C}\right]$
¿Cuál es la tasa instantánea de producción de átomos de N en una muestra con un contenido de carbono-14 de $6{,}5 \times 10^{-9}$ *M*?

20. La descomposición del acetaldehído es una reacción de segundo orden con una constante de velocidad de $4{,}71 \times 10^{-8}$ L mol^{-1} s^{-1}. ¿Cuál es la tasa instantánea de descomposición del acetaldehído en una solución con una concentración de $5{,}55 \times 10^{-4}$ *M*?

21. El alcohol se elimina del torrente sanguíneo mediante una serie de reacciones metabólicas. La primera reacción produce acetaldehído; luego se forman otros productos. Se han determinado los siguientes datos para la velocidad de eliminación de alcohol de la sangre de un hombre promedio, aunque las velocidades individuales pueden variar en un 25–30%. Las mujeres metabolizan el alcohol un poco más lentamente que los hombres:

[C_2H_5OH] (*M*)	$4{,}4 \times 10^{-2}$	$3{,}3 \times 10^{-2}$	$2{,}2 \times 10^{-2}$
Velocidad (mol L^{-1} h^{-1})	$2{,}0 \times 10^{-2}$	$2{,}0 \times 10^{-2}$	$2{,}0 \times 10^{-2}$

Determine la ley de velocidad, la constante de velocidad y el orden global para esta reacción.

22. En determinadas condiciones, la descomposición del amoníaco en una superficie metálica arroja los siguientes datos:

[NH_3] (*M*)	$1{,}0 \times 10^{-3}$	$2{,}0 \times 10^{-3}$	$3{,}0 \times 10^{-3}$
Velocidad (mol L^{-1} h^{-1})	$1{,}5 \times 10^{-6}$	$1{,}5 \times 10^{-6}$	$1{,}5 \times 10^{-6}$

Determine la ley de velocidad, la constante de velocidad y el orden global para esta reacción.

23. El cloruro de nitrosilo, NOCl, se descompone en NO y Cl_2.
$2\mathrm{NOCl}(g) \longrightarrow 2\mathrm{NO}(g) + \mathrm{Cl_2}(g)$
Determine la ley de velocidad, la constante de velocidad y el orden global para esta reacción a partir de los siguientes datos:

[NOCl] (*M*)	0,10	0,20	0,30
Velocidad (mol L^{-1} h^{-1})	$8{,}0 \times 10^{-10}$	$3{,}2 \times 10^{-9}$	$7{,}2 \times 10^{-9}$

24. A partir de los siguientes datos, determine la ley de velocidad, la constante de velocidad y el orden con respecto a *A* para la reacción $A \longrightarrow 2C$.

[*A*] (*M*)	$1{,}33 \times 10^{-2}$	$2{,}66 \times 10^{-2}$	$3{,}99 \times 10^{-2}$
Velocidad (mol L^{-1} h^{-1})	$3{,}80 \times 10^{-7}$	$1{,}52 \times 10^{-6}$	$3{,}42 \times 10^{-6}$

25. El monóxido de nitrógeno reacciona con el cloro según la ecuación:
$2NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2NOCl(g)$
Se han observado las siguientes velocidades de reacción iniciales para determinadas concentraciones de reactivos:

[NO] (mol/L)	**[Cl_2] (mol/L)**	**Velocidad (mol L^{-1} h^{-1})**
0,50	0,50	1,14
1,00	0,50	4,56
1,00	1,00	9,12

¿Cuál es la ley de velocidad que describe la dependencia de la velocidad de las concentraciones de NO y Cl_2? ¿Cuál es la constante de velocidad? ¿Cuáles son los órdenes con respecto a cada reactivo?

26. El hidrógeno reacciona con el monóxido de nitrógeno para formar monóxido de dinitrógeno (gas hilarante) según la ecuación: $H_2(g) + 2NO(g) \longrightarrow N_2O(g) + H_2O(g)$
Determine la ley de velocidad, la constante de velocidad y los órdenes con respecto a cada reactivo a partir de los siguientes datos:

[NO] (*M*)	0,30	0,60	0,60
[H_2] (*M*)	0,35	0,35	0,70
Velocidad (mol L^{-1} s^{-1})	$2{,}835 \times 10^{-3}$	$1{,}134 \times 10^{-2}$	$2{,}268 \times 10^{-2}$

27. Para la reacción $A \longrightarrow B + C$, se obtuvieron los siguientes datos a 30 °C:

[*A*] (*M*)	0,230	0,356	0,557
Velocidad (mol L^{-1} s^{-1})	$4{,}17 \times 10^{-4}$	$9{,}99 \times 10^{-4}$	$2{,}44 \times 10^{-3}$

(a) ¿Cuál es el orden de la reacción con respecto a [*A*] y cuál es la ley de velocidad?
(b) ¿Cuál es la constante de velocidad?

28. Para la reacción $Q \longrightarrow W + X$, se obtuvieron los siguientes datos a 30 °C:

$[Q]_{inicial}$ (*M*)	0,170	0,212	0,357
Velocidad (mol L^{-1} s^{-1})	$6{,}68 \times 10^{-3}$	$1{,}04 \times 10^{-2}$	$2{,}94 \times 10^{-2}$

(a) ¿Cuál es el orden de la reacción con respecto a [*Q*] y cuál es la ley de velocidad?
(b) ¿Cuál es la constante de velocidad?

29. La constante de velocidad para la descomposición de primer orden a 45 °C del pentóxido de dinitrógeno, N_2O_5, disuelto en cloroformo, $CHCl_3$, es de $6{,}2 \times 10^{-4}$ min^{-1}.
$2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$
¿Cuál es la velocidad de la reacción cuando [N_2O_5] = 0,40 *M*?

30. La producción anual de HNO_3 en 2013 fue de 60 millones de toneladas métricas. La mayor parte se preparó mediante la siguiente secuencia de reacciones, cada una de ellas ejecutada en un recipiente de reacción distinto.
(a) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$
(b) $2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$
(c) $3NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2HNO_3(aq) + NO(g)$
La primera reacción se lleva a cabo quemando amoníaco en aire sobre un catalizador de platino. Esta reacción es rápida. La reacción de la ecuación (c) también es rápida. La segunda reacción limita la velocidad a la que se puede preparar el ácido nítrico a partir del amoníaco. Si la ecuación (b) es de segundo orden en el NO y de primer orden en el O_2, ¿cuál es la velocidad de formación del NO_2 cuando la concentración de oxígeno es de 0,50 *M* y la de óxido nítrico es de 0,75 *M*? La constante de velocidad de la reacción es de $5,8 \times 10^{-6}$ L^2 mol^{-2} s^{-1}.

31. Se han determinado los siguientes datos para la reacción:
$I^- + OCl^- \longrightarrow IO^- + Cl^-$

	1	2	3
$[I^-]_{inicial}$ (*M*)	0,10	0,20	0,30
$[OCl^-]_{inicial}$ (*M*)	0,050	0,050	0,010
Velocidad (mol L^{-1} s^{-1})	$3,05 \times 10^{-4}$	$6,20 \times 10^{-4}$	$1,83 \times 10^{-4}$

Determine la ley de velocidad y la constante de velocidad para esta reacción.

12.4 Leyes de tasas integradas

32. Describa cómo pueden utilizarse los métodos gráficos para determinar el orden de una reacción y su constante de velocidad a partir de una serie de datos que incluyen la concentración de *A* en tiempos variables.

33. Utilice los datos proporcionados para determinar gráficamente el orden y la constante de velocidad de la siguiente reacción: $SO_2Cl_2 \longrightarrow SO_2 + Cl_2$

Tiempo (s)	0	$5,00 \times 10^3$	$1,00 \times 10^4$	$1,50 \times 10^4$
$[SO_2Cl_2]$ (*M*)	0,100	0,0896	0,0802	0,0719
Tiempo (s)	$2,50 \times 10^4$	$3,00 \times 10^4$	$4,00 \times 10^4$	
$[SO_2Cl_2]$ (*M*)	0,0577	0,0517	0,0415	

34. El ozono puro se descompone lentamente en oxígeno, $2O_3(g) \longrightarrow 3O_2(g)$. Utilice los datos proporcionados en un método gráfico y determine el orden y la constante de velocidad de la reacción.

Tiempo (h)	0	$2,0 \times 10^3$	$7,6 \times 10^3$	$1,00 \times 10^4$
$[O_3]$ (*M*)	$1,00 \times 10^{-5}$	$4,98 \times 10^{-6}$	$2,07 \times 10^{-6}$	$1,66 \times 10^{-6}$
Tiempo (h)	$1,23 \times 10^4$	$1,43 \times 10^4$	$1,70 \times 10^4$	
$[O_3]$ (*M*)	$1,39 \times 10^{-6}$	$1,22 \times 10^{-6}$	$1,05 \times 10^{-6}$	

35. A partir de los datos dados, utilice un método gráfico para determinar el orden y la constante de velocidad de la siguiente reacción:

$2X \longrightarrow Y + Z$

Tiempo (s)	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0
[*X*] (*M*)	0,0990	0,0497	0,0332	0,0249	0,0200	0,0166	0,0143	0,0125

36. ¿Cuál es la semivida del decaimiento de primer orden del fósforo-32? $\left({}^{32}_{15}\mathrm{P} \longrightarrow {}^{32}_{16}\mathrm{S} + \mathrm{e}^{-}\right)$ La constante de velocidad de decaimiento es de $4{,}85 \times 10^{-2}$ día^{-1}.

37. ¿Cuál es la semivida del decaimiento de primer orden del carbono-14? $\left({}^{14}_{6}\mathrm{C} \longrightarrow {}^{14}_{7}\mathrm{N} + \mathrm{e}^{-}\right)$ La constante de velocidad de decaimiento es de $1{,}21 \times 10^{-4}$ año^{-1}.

38. ¿Cuál es la semivida para la descomposición de NOCl cuando la concentración de NOCl es de 0,15 *M*? La constante de velocidad para esta reacción de segundo orden es de $8{,}0 \times 10^{-8}$ L mol^{-1} s^{-1}.

39. ¿Cuál es la semivida para la descomposición del O_3 cuando la concentración de O_3 es de $2{,}35 \times 10^{-6}$ *M*? La constante de velocidad para esta reacción de segundo orden es de 50,4 L mol^{-1} h^{-1}.

40. La reacción del compuesto *A* para producir los compuestos *C* y *D* resultó ser de segundo orden en *A*. Se determinó que la constante de velocidad para la reacción es 2,42 L mol^{-1} s^{-1}. Si la concentración inicial es de 0,500 mol/L, ¿cuál es el valor de $t_{1/2}$?

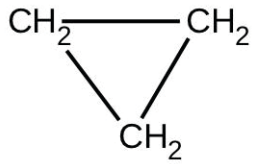
41. La semivida de una reacción del compuesto *A* para producir los compuestos *D* y *E* es de 8,50 min cuando la concentración inicial de *A* es de 0,150 M. ¿Cuánto tiempo tardará la concentración en bajar a 0,0300 M si la reacción es (a) de primer orden con respecto a *A* o (b) de segundo orden con respecto a *A*?

42. Algunas bacterias son resistentes al antibiótico penicilina porque producen penicilinasa, una enzima con un peso molecular de 3×10^4 g/mol que convierte la penicilina en moléculas inactivas. Aunque la cinética de las reacciones catalizadas por enzimas puede ser compleja, a bajas concentraciones esta reacción puede describirse mediante una ley de velocidad que es de primer orden en el catalizador (penicilinasa) y que también implica la concentración de penicilina. A partir de los siguientes datos: 1,0 L de una solución que contiene 0,15 µg ($0{,}15 \times 10^{-6}$ g) de penicilinasa, determine el orden de la reacción con respecto a la penicilina y el valor de la constante de velocidad

[Penicilina] (*M*)	**Velocidad (mol L^{-1} min^{-1})**
$2{,}0 \times 10^{-6}$	$1{,}0 \times 10^{-10}$
$3{,}0 \times 10^{-6}$	$1{,}5 \times 10^{-10}$
$4{,}0 \times 10^{-6}$	$2{,}0 \times 10^{-10}$

43. Tanto el tecnecio-99 como el talio-201 se utilizan para obtener imágenes del músculo cardíaco en pacientes con sospecha de problemas cardíacos. Las semividas son de 6 h y 73 h, respectivamente. ¿Qué porcentaje de radiactividad quedaría para cada uno de los isótopos después de 2 días (48 h)?

44. Hay dos moléculas con la fórmula C_3H_6. Propeno, $CH_3CH = CH_2$, es el monómero del polímero polipropileno, que se utiliza para las alfombras de interior y exterior. El ciclopropano se utiliza como anestésico:



Cuando se calienta a 499 °C, el ciclopropano se reordena (isomeriza) y forma propeno con una constante de velocidad de $5{,}95 \times 10^{-4}$ s^{-1}. ¿Cuál es la semivida de esta reacción? ¿Qué fracción del ciclopropano queda después de 0,75 h a 499 °C?

45. El flúor-18 es un isótopo radiactivo que decae por emisión de positrones para formar oxígeno-18 con una semivida de 109,7 minutos. (Un positrón es una partícula con la masa de un electrón y una sola unidad de carga positiva; la ecuación es $^{18}_{9}\mathrm{F} \longrightarrow {}^{18}_{8}\mathrm{O} + {}^{0}_{+1}\mathrm{e}$) Los médicos utilizan el ^{18}F para estudiar el cerebro inyectando una cantidad de glucosa sustituida con fluoro en la sangre de un paciente. La glucosa se acumula en las regiones en las que el cerebro está activo y necesita alimentarse.
(a) ¿Cuál es la constante de velocidad para la descomposición del flúor-18?
(b) Si se inyecta en la sangre una muestra de glucosa que contiene flúor-18 radiactivo, ¿qué porcentaje de la radiactividad permanecerá después de 5,59 h?
(c) ¿Cuánto tiempo tarda en decaer el 99,99% del ^{18}F?

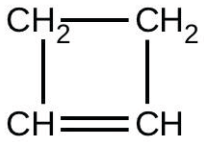
46. Supongamos que la semivida de los esteroides que toma un deportista es de 42 días. Suponiendo que los esteroides se biodegraden por un proceso de primer orden, ¿cuánto tiempo permanecería $\frac{1}{64}$ de la dosis inicial en el cuerpo del deportista?

47. Recientemente se encontró el esqueleto del rey Ricardo III bajo un estacionamiento en Inglaterra. Si las muestras de tejido del esqueleto contienen aproximadamente el 93,79% del carbono-14 esperado en el tejido vivo, ¿en qué año murió el rey Ricardo III? La semivida del carbono-14 es de 5730 años.

48. La nitroglicerina es un explosivo extremadamente sensible. En una serie de experimentos cuidadosamente controlados, se calentaron muestras del explosivo a 160 °C y se estudió su descomposición de primer orden. Determine las constantes de velocidad promedio para cada experimento utilizando los siguientes datos:

Inicial $[C_3H_5N_3O_9]$ (M)	4,88	3,52	2,29	1,81	5,33	4,05	2,95	1,72
t (s)	300	300	300	300	180	180	180	180
% Descompuesto	52,0	52,9	53,2	53,9	34,6	35,9	36,0	35,4

49. Durante los últimos 10 años, el hidrocarburo insaturado 1,3-butadieno ($\mathrm{CH_2=CH–CH=CH_2}$) ocupa el puesto 38 entre los 50 principales productos químicos industriales. Se utiliza principalmente para la fabricación de caucho sintético. También existe un isómero como el ciclobuteno:



La isomerización del ciclobuteno en butadieno es de primer orden y la constante de velocidad se ha medido como $2{,}0 \times 10^{-4}$ s^{-1} a 150 °C en un matraz de 0,53 L. Determine la presión parcial del ciclobuteno y su concentración después de 30,0 minutos si se lleva a cabo una reacción de isomerización a 150 °C con una presión inicial de 55 torr.

12.5 Teoría de colisiones

50. Las reacciones químicas se producen cuando los reactivos chocan. ¿Cuáles son los dos factores que pueden impedir que una colisión produzca una reacción química?

51. Cuando cada colisión entre reactivos da lugar a una reacción, ¿qué determina la velocidad a la que se produce la reacción?

52. ¿Qué es la energía de activación de una reacción y cómo se relaciona esta energía con el complejo activado de la reacción?

53. Explique la relación entre la velocidad de una reacción y su energía de activación.

54. Describa cómo pueden utilizarse los métodos gráficos para determinar la energía de activación de una reacción a partir de una serie de datos que incluyen la velocidad de reacción a distintas temperaturas.

55. ¿Cómo afecta el aumento de la temperatura a la velocidad de reacción? Explique este efecto en términos de la teoría de colisiones de la velocidad de reacción.

56. La velocidad de una determinada reacción se duplica por cada 10 °C de aumento de la temperatura.
(a) ¿Cuánto más rápido se produce la reacción a 45 °C que a 25 °C?
(b) ¿Cuánto más rápido se produce la reacción a 95 °C que a 25 °C?

57. En un experimento, una muestra de $NaClO_3$ se descompuso en un 90 % en 48 min, ¿cuánto tiempo habría tardado aproximadamente esta descomposición si la muestra se hubiera calentado 20 °C más? (Pista: Supongamos que la velocidad se duplica por cada 10 °C de aumento de la temperatura).

58. La constante de velocidad a 325 °C para la reacción de descomposición $C_4H_8 \longrightarrow 2C_2H_4$ es $6{,}1 \times 10^{-8}\ s^{-1}$, y la energía de activación es de 261 kJ por mol de C_4H_8. Determine el factor de frecuencia de la reacción.

59. La constante de velocidad para la descomposición del acetaldehído, CH_3CHO, en metano, CH_4, y monóxido de carbono, CO, en la fase gaseosa es de $1{,}1 \times 10^{-2}$ L mol^{-1} s^{-1} a 703 K y 4,95 L mol^{-1} s^{-1} a 865 K. Determine la energía de activación para esta descomposición.

60. Un nivel elevado de la enzima fosfatasa alcalina (FA) en el suero humano es una indicación de un posible trastorno hepático u óseo. El nivel de la enzima FA en suero es tan bajo que es muy difícil de medir directamente. Sin embargo, la enzima FA cataliza una serie de reacciones, y su concentración relativa puede determinarse midiendo la velocidad de una de estas reacciones en condiciones controladas. Una de estas reacciones es la conversión del p-nitrofenilfosfato (pNPP) en ion de p-nitrofenol (pNP) e ion de fosfato. El control de la temperatura durante el ensayo es muy importante; la velocidad de la reacción aumenta 1,47 veces si la temperatura cambia de 30 °C a 37 °C. ¿Cuál es la energía de activación para la conversión catalizada por la enzima FA de pNPP en pNP y fosfato?

61. En términos de la teoría de colisiones, ¿con cuál de los siguientes elementos es proporcional la velocidad de una reacción química?
(a) el cambio de energía libre por segundo
(b) el cambio de temperatura por segundo
(c) el número de colisiones por segundo
(d) el número de moléculas del producto

62. El yoduro de hidrógeno, HI, se descompone en la fase gaseosa para producir hidrógeno, H_2, y yodo, I_2. El valor de la constante de velocidad, *k*, para la reacción se midió a varias temperaturas diferentes y a continuación se muestran los datos:

Temperatura (K)	***k* (L mol^{-1} s^{-1})**
555	$6{,}23 \times 10^{-7}$
575	$2{,}42 \times 10^{-6}$
645	$1{,}44 \times 10^{-4}$
700	$2{,}01 \times 10^{-3}$

¿Cuál es el valor de la energía de activación (en kJ/mol) para esta reacción?

63. El elemento Co existe en dos estados de oxidación, Co(II) y Co(III), y los iones forman muchos complejos. Se midió la velocidad de reducción de uno de los complejos de Co(III) por Fe(II) en agua. Determine la energía de activación de la reacción a partir de los siguientes datos:

***T* (K)**	***k* (s^{-1})**
293	0,054
298	0,100

64. La hidrólisis del azúcar sacarosa a los azúcares glucosa y fructosa,
$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$
sigue una ley de velocidad de primer orden para la desaparición de la sacarosa: velocidad = $k[C_{12}H_{22}O_{11}]$ (los productos de la reacción, la glucosa y la fructosa, tienen las mismas fórmulas moleculares pero difieren en la disposición de los átomos en sus moléculas).
(a) En solución neutra, $k = 2{,}1 \times 10^{-11}$ s^{-1} a 27 °C y $8{,}5 \times 10^{-11}$ s^{-1} a 37 °C. Determine la energía de activación, el factor de frecuencia y la constante de velocidad para esta ecuación a 47 °C (suponiendo que la cinética sigue siendo coherente con la ecuación de Arrhenius a esta temperatura).
(b) Cuando una solución de sacarosa con una concentración inicial de 0,150 *M* alcanza el equilibrio, la concentración de sacarosa es de $1{,}65 \times 10^{-7}$ *M*. ¿Cuánto tardará la solución en alcanzar el equilibrio a 27 °C en ausencia de un catalizador? Como la concentración de sacarosa en el equilibrio es tan baja, suponga que la reacción es irreversible.
(c) ¿Por qué suponer que la reacción es irreversible simplifica el cálculo de la parte (b)?

65. Utilice la simulación interactiva de velocidades y reacciones de PhET (http://openstax.org/l/16PHETreaction) para simular un sistema. En la pestaña "Single collision" (Colisión única) de la aplicación de simulación, active "Energy view" (Vista de energía) presionando el ícono "+". Seleccione la primera reacción $A + BC \longrightarrow AB + C$ (A es amarillo, B es púrpura y C es azul marino). Utilizando la opción por defecto "tiro recto" (straight shot), pruebe lanzar el átomo *A* con distintas cantidades de energía. ¿Qué cambia cuando la línea de Energía Total en el lanzamiento está por debajo del estado de transición de la línea de Energía Potencial? ¿Por qué? ¿Qué ocurre cuando está por encima del estado de transición? ¿Por qué?

66. Utilice la simulación interactiva de velocidades y reacciones de PhET (http://openstax.org/l/16PHETreaction) para simular un sistema. En la pestaña "Single collision" (Colisión única) de la aplicación de simulación, active "Energy view" (Vista de energía) presionando el ícono "+". Seleccione la primera reacción $A + BC \longrightarrow AB + C$ (A es amarillo, B es púrpura y C es azul marino). Utilizando la opción de "tiro en ángulo", pruebe lanzar el átomo *A* con ángulos variables, pero con más energía total que el estado de transición. ¿Qué ocurre cuando el átomo *A* choca con la molécula *BC* desde diferentes direcciones? ¿Por qué?

12.6 Mecanismos de reacción

67. ¿Por qué las reacciones elementales en las que intervienen tres o más reactivos son muy poco frecuentes?

68. En general, ¿podemos predecir el efecto de duplicar la concentración de *A* en la velocidad de la reacción global $A + B \longrightarrow C$? ¿Podemos predecir el efecto si se sabe que la reacción es elemental?

69. Defina estos términos:
(a) reacción unimolecular
(b) reacción bimolecular
(c) reacción elemental
(d) reacción global

70. ¿Cuál es la ley de velocidad para los productos de la reacción elemental termomolecular $A + 2B \longrightarrow ?$ Para $3A \longrightarrow ?$

71. Dadas las siguientes reacciones y las correspondientes leyes de velocidad, ¿en cuál de ellas la reacción elemental y la reacción global pueden ser iguales?

(a) $Cl_2 + CO \longrightarrow Cl_2CO$
$\text{velocidad} = k[Cl_2]^{3/2}\,[CO]$

(b) $PCl_3 + Cl_2 \longrightarrow PCl_5$
$\text{velocidad} = k\,[PCl_3]\,[Cl_2]$

(c) $2NO + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O_2$
$\text{velocidad} = k\,[NO]\,[H_2]$

(d) $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$
$\text{velocidad} = k[NO]^2\,[O_2]$

(e) $NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$
$\text{velocidad} = k\,[NO]\,[O_3]$

72. Escriba la ley de velocidad para cada una de las siguientes reacciones elementales:

(a) $O_3 \xrightarrow{\text{luz solar}} O_2 + O$

(b) $O_3 + Cl \longrightarrow O_2 + ClO$

(c) $ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$

(d) $O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2$

(e) $NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2$

73. El monóxido de nitrógeno, NO, reacciona con el hidrógeno, H_2, según la siguiente ecuación:

$2NO + 2H_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$

Escriba la ley de velocidad si el mecanismo de esta reacción fuera:

$2NO + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O_2$ (lento)

$H_2O_2 + H_2 \longrightarrow 2H_2O$ (rápido)

74. Se realizaron experimentos para estudiar la velocidad de la reacción representada por esta ecuación.[2]

$2NO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$

Aquí se indican las concentraciones iniciales y las velocidades de reacción.

Experimento	Concentración inicial [NO] (mol L^{-1})	Concentración inicial, [H_2] (mol L^{-1} min^{-1})	Velocidad inicial de formación de N_2 (mol L^{-1} min^{-1})
1	0,0060	0,0010	$1,8 \times 10^{-4}$
2	0,0060	0,0020	$3,6 \times 10^{-4}$
3	0,0010	0,0060	$0,30 \times 10^{-4}$
4	0,0020	0,0060	$1,2 \times 10^{-4}$

Considere las siguientes preguntas:

(a) Determine el orden de cada uno de los reactivos, NO y H_2, a partir de los datos dados y muestre su razonamiento.

(b) Escriba la ley de velocidad global de la reacción.

(c) Calcula el valor de la constante de velocidad, *k*, para la reacción. Incluya las unidades.

(d) Para el experimento 2, calcule la concentración de NO que queda cuando se ha consumido exactamente la mitad de la cantidad original de H_2.

(e) La siguiente secuencia de pasos elementales es un mecanismo propuesto para la reacción.

Paso 1: $NO + NO \rightleftharpoons N_2O_2$

Paso 2: $N_2O_2 + H_2 \rightleftharpoons H_2O + N_2O$

Paso 3: $N_2O + H_2 \rightleftharpoons N_2 + H_2O$

Según los datos presentados, ¿cuál de ellos es el paso determinante de la velocidad? Demuestre que el mecanismo es consistente con la ley de velocidad observada para la reacción y la estequiometría global de la reacción.

75. La reacción del CO con el Cl_2 produce fosgeno ($COCl_2$), un gas nervioso que se utilizó en la Primera Guerra Mundial. Utilice el mecanismo que aquí se muestra para completar los siguientes ejercicios:

$Cl_2(g) \rightleftharpoons 2Cl(g)$ (rápido, k_1 representa la constante de velocidad directa, k_{-1} la constante de velocidad inversa)

$CO(g) + Cl(g) \longrightarrow COCl(g)$ (lento, k_2 es la constante de velocidad)

$COCl(g) + Cl(g) \longrightarrow COCl_2(g)$ (rápido, k_3 es la constante de velocidad)

(a) Escriba la reacción global.

(b) Identifique todos los intermedios.

(c) Escriba la ley de velocidad para cada reacción elemental.

(d) Escriba la expresión de la ley de velocidad global.

2 Esta pregunta fue tomada del Examen de Química de Colocación Avanzada y se utiliza con el permiso de Educational Testing Service.

12.7 Catálisis

76. Contabilice el aumento de la velocidad de reacción provocado por un catalizador.

77. Compare las funciones de los catalizadores homogéneos y heterogéneos.

78. Considere este escenario y responda las siguientes preguntas: Los átomos de cloro resultantes de la descomposición de los clorofluorometanos, como el CCl_2F_2, catalizan la descomposición del ozono en la atmósfera. Un mecanismo simplificado para la descomposición es:

$$O_3 \xrightarrow{\text{luz solar}} O_2 + O$$
$$O_3 + Cl \longrightarrow O_2 + ClO$$
$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$$

(a) Explique por qué los átomos de cloro son catalizadores en la transformación en fase gaseosa:

$$2O_3 \longrightarrow 3O_2$$

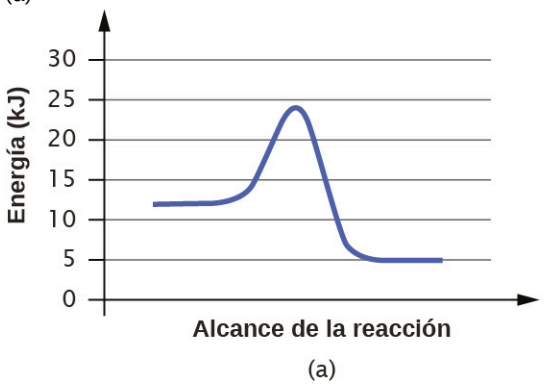
b) El óxido nítrico también interviene en la descomposición del ozono mediante el mecanismo:

$$O_3 \xrightarrow{\text{luz solar}} O_2 + O$$
$$O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2$$
$$NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2$$

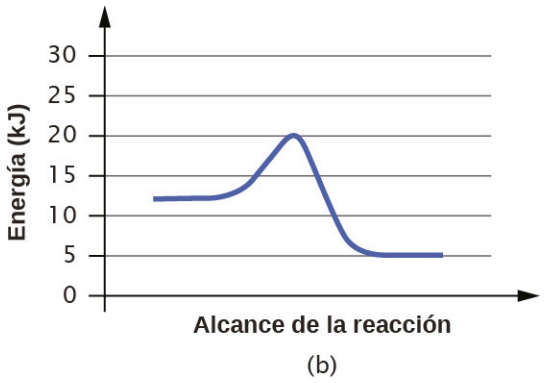
¿Es el NO un catalizador para la descomposición? Explique su respuesta.

79. Para cada uno de los siguientes pares de diagramas de reacción, identifique cuál de los pares es catalizado:

(a)

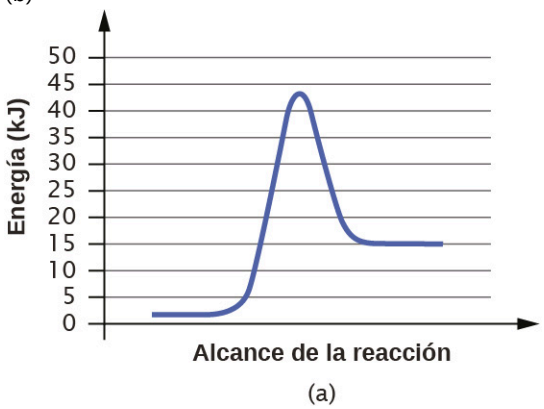


(a)

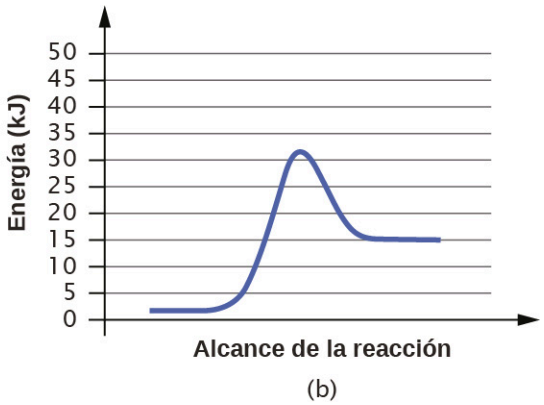


(b)

(b)



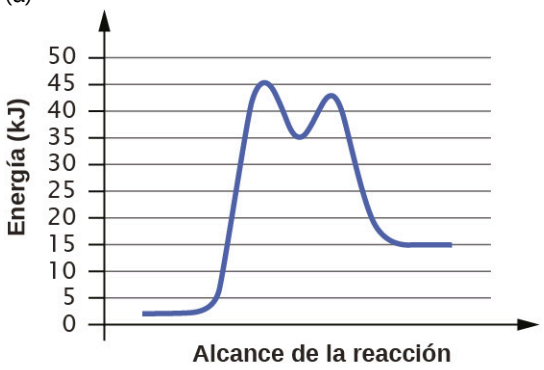
(a)



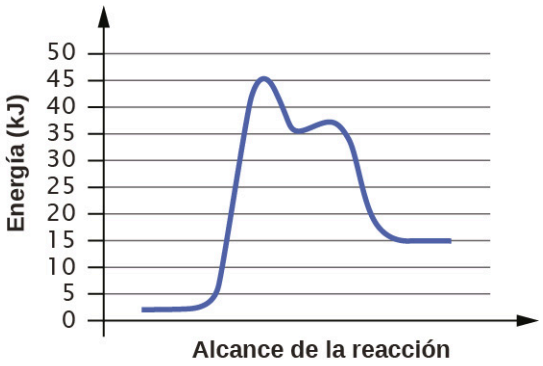
(b)

80. Para cada uno de los siguientes pares de diagramas de reacción, identifique cuál de los pares es catalizado:

(a)

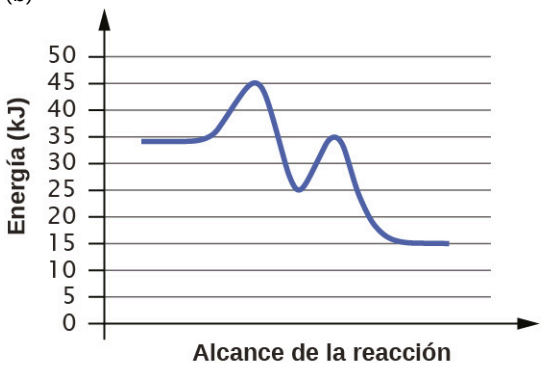


(a)

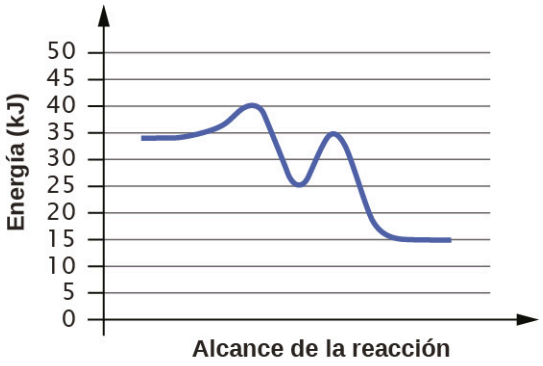


(b)

(b)



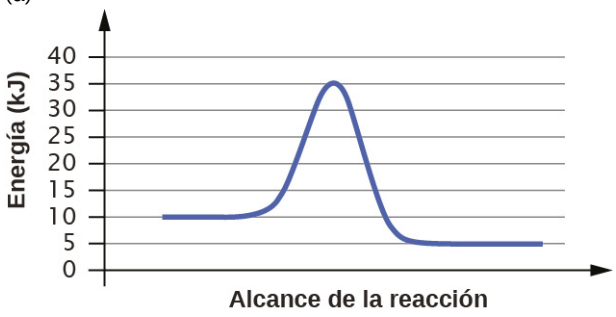
(a)



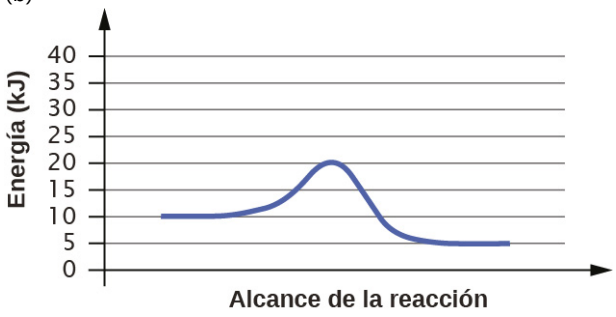
(b)

81. Para cada uno de los siguientes diagramas de reacción, estime la energía de activación (E_a) de la reacción:

(a)

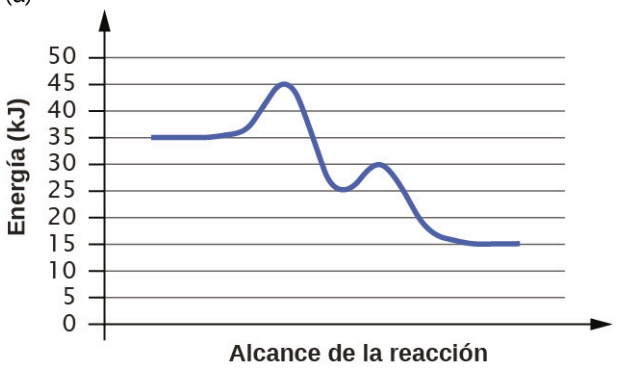


(b)

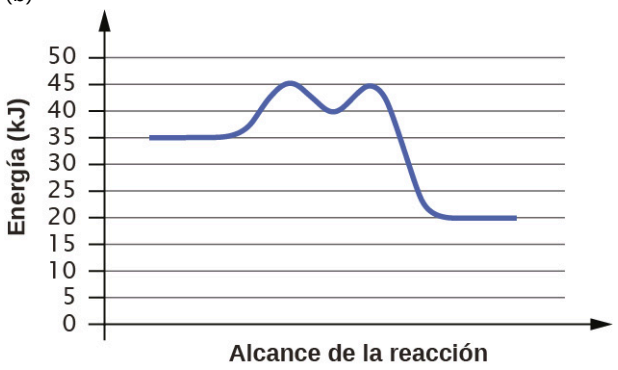


82. En cada uno de los siguientes diagramas de reacción, estime la energía de activación (E_a) de la reacción:

(a)



(b)



83. Suponiendo que los diagramas del Ejercicio 12.81 representen diferentes mecanismos para la misma reacción, ¿cuál de las reacciones tiene la velocidad más rápida?

84. Considere las similitudes y diferencias en los dos diagramas de reacción mostrados en el Ejercicio 12.82. ¿Estos diagramas representan dos reacciones globales diferentes o representan la misma reacción global que tiene lugar mediante dos mecanismos diferentes? Explique su respuesta.

CAPÍTULO 13

Conceptos fundamentales del equilibrio

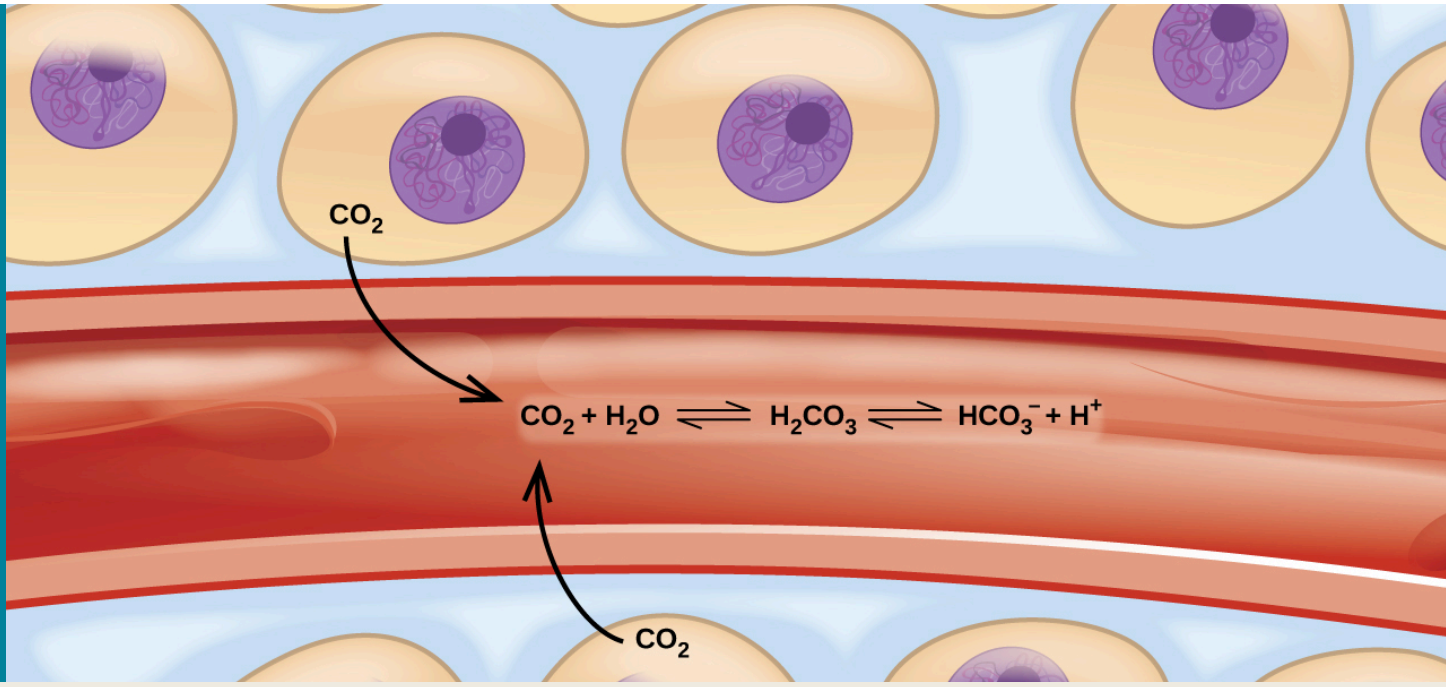


FIGURA 13.1 El transporte de dióxido de carbono en el cuerpo implica varias reacciones químicas reversibles, como la hidrólisis y la ionización de ácidos (entre otras).

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

13.1 Equilibrio químico
13.2 Constantes de equilibrio
13.3 Equilibrios cambiantes: el principio de Le Châtelier
13.4 Cálculos de equilibrio

INTRODUCCIÓN Imagine una playa llena de bañistas y nadadores. Cuando los que toman el sol se acaloran demasiado, entran en las olas para nadar y refrescarse. Cuando los nadadores se cansan, vuelven a la playa para descansar. Si el ritmo con el que los bañistas entran en el mar fuera igual al ritmo con el que los nadadores regresan a la arena, el número (aunque no la identidad) de bañistas y nadadores se mantendría constante. Este escenario ilustra un fenómeno dinámico conocido como *equilibrio* en el que procesos opuestos ocurren a igual ritmo. Los procesos químicos y físicos están sujetos a este fenómeno; estos procesos están en equilibrio cuando las velocidades de reacción directa e inversa son iguales. Los sistemas de equilibrio son omnipresentes en la naturaleza; las diversas reacciones en las que interviene el dióxido de carbono disuelto en la sangre son ejemplos de ello (vea la Figura 13.1). Este capítulo ofrece una introducción completa a los aspectos esenciales del equilibrio químico.

13.1 Equilibrio químico

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir la naturaleza de los sistemas de equilibrio
- Explicar la naturaleza dinámica de un equilibrio químico

La convención para escribir ecuaciones químicas consiste en colocar las fórmulas de los reactivos a la izquierda de la flecha de reacción y las fórmulas de los productos a la derecha. Según esta convención, y las definiciones de "reactivo" y "producto", una ecuación química representa la reacción en cuestión como si procediera de izquierda a

derecha. Las **reacciones reversibles**, sin embargo, pueden proceder tanto de manera directa (de izquierda a derecha) como inversa (de derecha a izquierda). Cuando las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales, las concentraciones de las especies de reactivos y de los productos permanecen constantes en el tiempo y el sistema está en **equilibrio**. Las concentraciones relativas de reactivos y productos en los sistemas en equilibrio varían enormemente; algunos sistemas contienen mayoritariamente productos en el equilibrio, otros contienen mayoritariamente reactivos y otros contienen cantidades apreciables de ambos.

La Figura 13.2 ilustra los conceptos fundamentales del equilibrio utilizando la descomposición reversible del tetróxido de dinitrógeno incoloro para producir dióxido de nitrógeno marrón, una reacción elemental descrita por la ecuación:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Observe que se utiliza una flecha doble especial para resaltar la naturaleza reversible de la reacción.

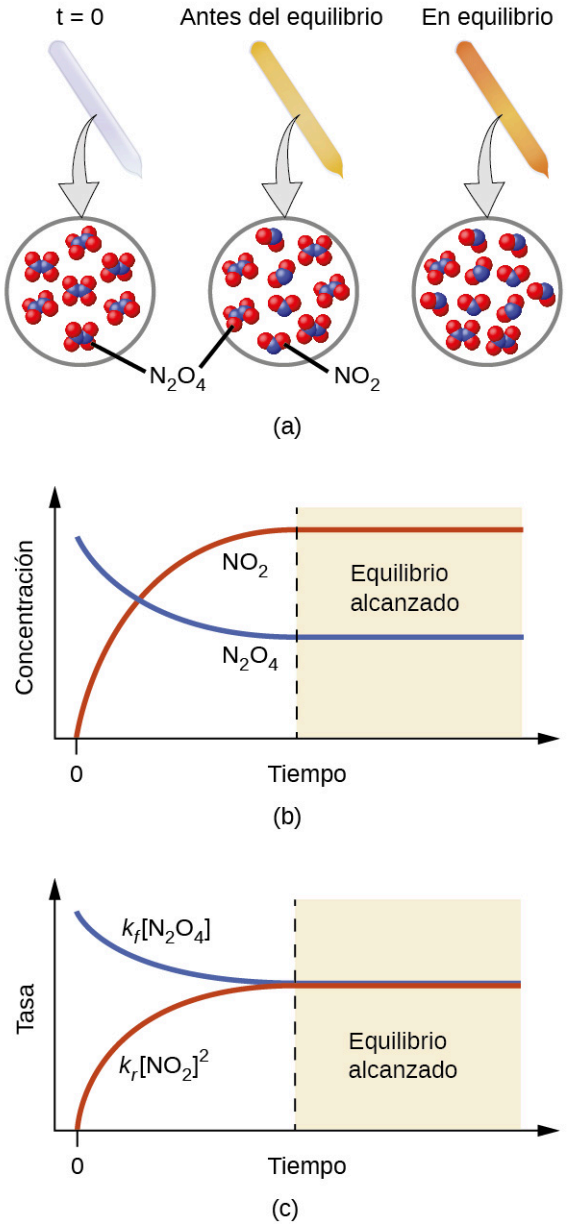


FIGURA 13.2 (a) Un tubo sellado que contiene N_2O_4 incoloro se oscurece a medida que se descompone para producir NO_2 de color marrón. (b) Cambios en la concentración a lo largo del tiempo a medida que la reacción de descomposición alcanza el equilibrio. (c) En el equilibrio, las velocidades de reacción directa e inversa son iguales.

Para este proceso elemental, las leyes de velocidad de las reacciones directa e inversa pueden deducirse directamente de la estequiometría de la reacción:

$$\text{tasa}_f = k_f[\text{N}_2\text{O}_4]$$

$$\text{tasa}_r = k_r[\text{NO}_2]^2$$

Al iniciarse la reacción ($t = 0$), la concentración del reactivo N_2O_4 es finita y la del producto NO_2 es cero, por lo que la reacción directa procede a una velocidad finita mientras que la velocidad de reacción inversa es cero. A medida que pasa el tiempo, el N_2O_4 se consume y su concentración disminuye, mientras que se produce NO_2 y su concentración aumenta (Figura 13.2**b**). La disminución de la concentración del reactivo ralentiza la velocidad de reacción directa y el aumento de la concentración del producto acelera la velocidad de reacción inversa (Figura 13.2**c**). Este proceso continúa hasta que las *velocidades de reacción directa e inversa se igualan*, momento en el que la reacción ha alcanzado el equilibrio, caracterizado por concentraciones constantes de sus reactivos y productos (áreas sombreadas de la Figura 13.2**b** y la Figura 13.2**c**). Es importante subrayar que los equilibrios químicos son dinámicos; una reacción en equilibrio no se ha "detenido", sino que avanza en las direcciones directa e inversa a la misma velocidad. Esta naturaleza dinámica es esencial para entender el comportamiento de equilibrio, tal y como se discute en este y en los siguientes capítulos del texto.

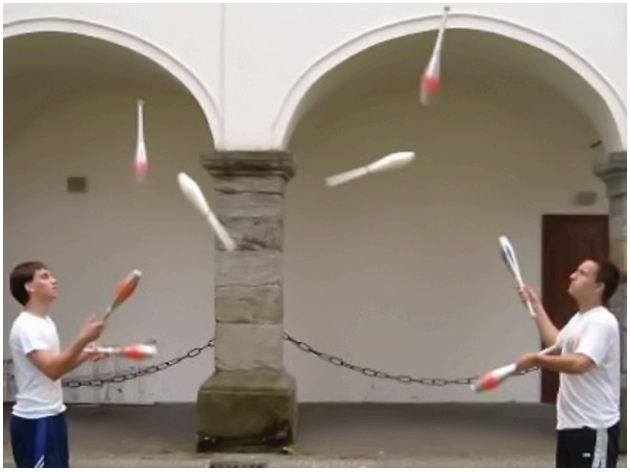


FIGURA 13.3 Un acto de malabarismo de dos personas ilustra el aspecto dinámico del equilibrio químico. Cada persona lanza y atrapa las mazas a la misma velocidad y cada uno tiene un número (aproximadamente) constante de mazas.

Los cambios físicos, como las transiciones de fase, también son reversibles y pueden establecer equilibrios. Este concepto se introdujo en otro capítulo de este texto mediante la discusión de la presión de vapor de una fase condensada (líquida o sólida). Como ejemplo, consideremos la vaporización del bromo:

$$\text{Br}_2(l) \rightleftharpoons \text{Br}_2(g)$$

Cuando se añade bromo líquido a un recipiente que está vacío y se cierra herméticamente, el proceso directo descrito anteriormente (vaporización) comenzará y continuará a una velocidad aproximadamente constante mientras el área superficial expuesta del líquido y su temperatura permanezcan constantes. A medida que se producen cantidades crecientes de bromo gaseoso, la velocidad del proceso inverso (condensación) aumentará hasta que se iguale a la velocidad de vaporización y se establezca el equilibrio. Una fotografía que muestra este equilibrio de transición de fase se proporciona en la Figura 13.4.



FIGURA 13.4 Un tubo sellado que contiene una mezcla de equilibrio de bromo líquido y gaseoso (créditos: http://images-of-elements.com/bromine.php).

13.2 Constantes de equilibrio

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Deducir cocientes de reacción a partir de ecuaciones químicas que representen reacciones homogéneas y heterogéneas
- Calcular los valores de los cocientes de reacción y las constantes de equilibrio utilizando las concentraciones y las presiones
- Relacionar la magnitud de una constante de equilibrio con las propiedades del sistema químico

El estado de una reacción reversible se evalúa convenientemente mediante su **cociente de reacción (*Q*)**. Para una reacción reversible descrita por

$$m\mathrm{A} + n\mathrm{B} + \rightleftharpoons x\mathrm{C} + y\mathrm{D}$$

el cociente de reacción se deduce directamente de la estequiometría de la ecuación balanceada como

$$Q_c = \frac{[\mathrm{C}]^x[\mathrm{D}]^y}{[\mathrm{A}]^m[\mathrm{B}]^n}$$

donde el subíndice c denota el uso de concentraciones molares en la expresión. Si los reactivos y los productos son gaseosos, el cociente de reacción puede deducirse de forma similar utilizando las presiones parciales:

$$Q_p = \frac{{P_\mathrm{C}}^x\,{P_\mathrm{D}}^y}{{P_\mathrm{A}}^m\,{P_\mathrm{B}}^n}$$

Observe que las ecuaciones del cociente de reacción anteriores son una simplificación de expresiones más rigurosas que utilizan valores *relativos* para las concentraciones y las presiones en lugar de valores *absolutos*. Estos valores relativos de concentración y presión son adimensionales (no tienen unidades); en consecuencia, también lo son los cocientes de reacción. Para los fines de este texto introductorio, bastará con utilizar las ecuaciones simplificadas y prescindir de las unidades al calcular *Q*. En la mayoría de los casos, esto solo introducirá errores modestos en los cálculos que impliquen cocientes de reacción.

EJEMPLO 13.1

Escritura de expresiones de cociente de reacción

Escriba la expresión del cociente de reacción basado en la concentración para cada una de las siguientes reacciones:

(a) $3O_2(g) \rightleftharpoons 2O_3(g)$

(b) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

(c) $4NH_3(g) + 7O_2(g) \rightleftharpoons 4NO_2(g) + 6H_2O(g)$

Solución

(a) $Q_c = \dfrac{[O_3]^2}{[O_2]^3}$

(b) $Q_c = \dfrac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$

(c) $Q_c = \dfrac{[NO_2]^4[H_2O]^6}{[NH_3]^4[O_2]^7}$

Compruebe sus conocimientos

Escriba la expresión del cociente de reacción basado en la concentración para cada una de las siguientes reacciones:

(a) $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$

(b) $C_4H_8(g) \rightleftharpoons 2C_2H_4(g)$

(c) $2C_4H_{10}(g) + 13O_2(g) \rightleftharpoons 8CO_2(g) + 10H_2O(g)$

Respuesta:

(a) $Q_c = \dfrac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]}$; (b) $Q_c = \dfrac{[C_2H_4]^2}{[C_4H_8]}$; (c) $Q_c = \dfrac{[CO_2]^8[H_2O]^{10}}{[C_4H_{10}]^2[O_2]^{13}}$

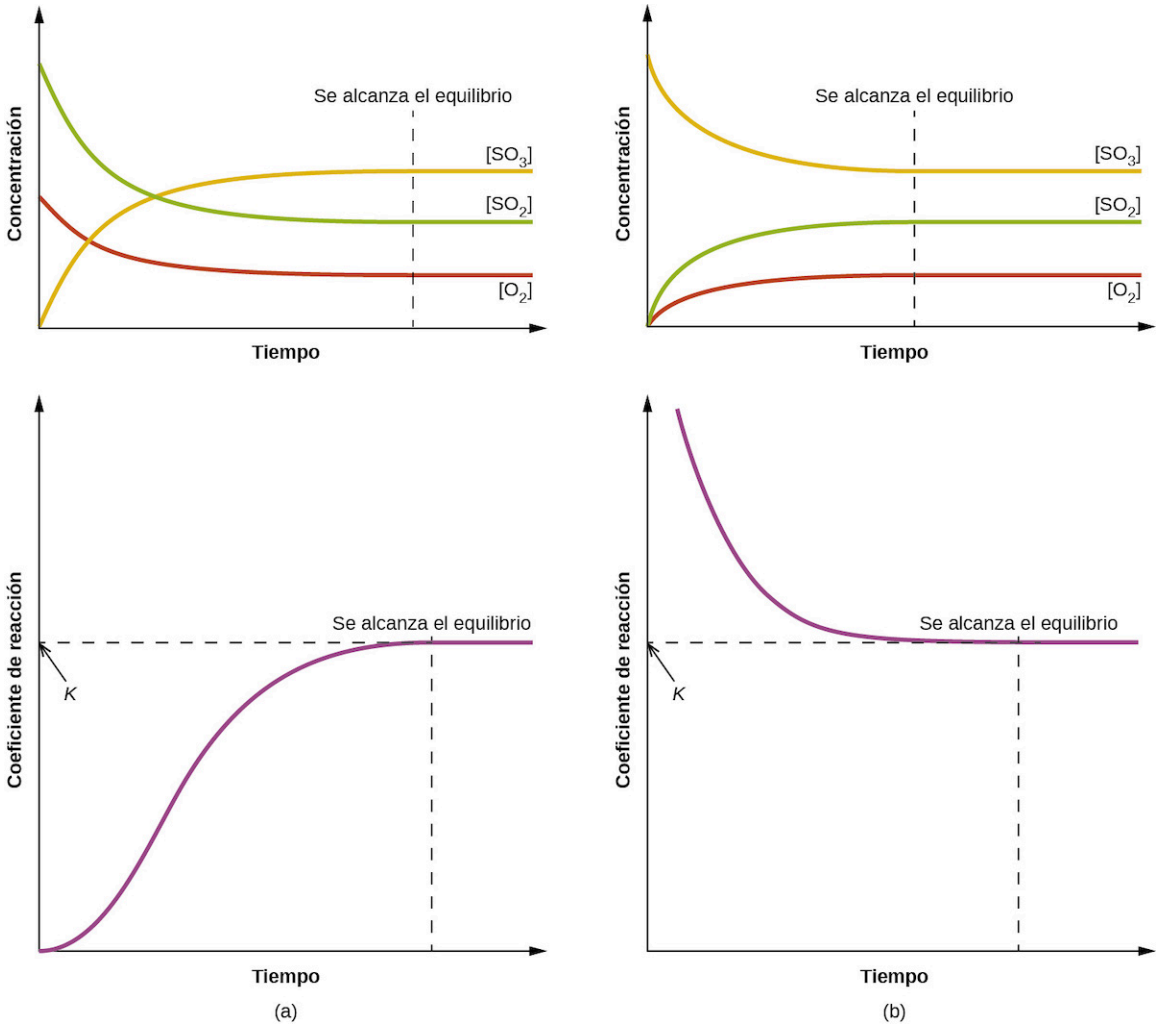


FIGURA 13.5 Cambios en las concentraciones y Q_c para un equilibrio químico logrado a partir de (a) una mezcla de reactivos solamente y (b) productos solamente.

El valor numérico de Q varía a medida que una reacción avanza hacia el equilibrio; por lo tanto, puede servir como un indicador útil del estado de la reacción. Para ilustrar este punto, consideremos la oxidación del dióxido de azufre:

$$2\mathrm{SO}_2(g) + \mathrm{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\mathrm{SO}_3(g)$$

En la Figura 13.5 se representan dos escenarios experimentales diferentes, uno en el que esta reacción se inicia solo con una mezcla de reactivos, SO_2 y O_2, y otro que comienza solo con el producto SO_3. Para la reacción que comienza con una mezcla de reactivos solamente, Q es inicialmente igual a cero:

$$Q_c = \frac{[\mathrm{SO}_3]^2}{[\mathrm{SO}_2]^2\,[\mathrm{O}_2]} = \frac{0^2}{[\mathrm{SO}_2]^2\,[\mathrm{O}_2]} = 0$$

A medida que la reacción avanza hacia el equilibrio de forma directa, las concentraciones de reactivos disminuyen (al igual que el denominador de Q_c), la concentración de productos aumenta (al igual que el numerador de Q_c), y el cociente de la reacción, en consecuencia, aumenta. Cuando se alcanza el equilibrio, las concentraciones de los reactivos y del producto permanecen constantes, al igual que el valor de Q_c.

Si la reacción comienza con la presencia únicamente del producto, el valor de Q_c es inicialmente indefinido (inconmensurablemente grande, o infinito):

$$Q_c = \frac{[\mathrm{SO}_3]^2}{[\mathrm{SO}_2]^2\,[\mathrm{O}_2]} = \frac{[\mathrm{SO}_3]^2}{0} \to \infty$$

En este caso, la reacción procede hacia el equilibrio en la dirección inversa. La concentración de producto y el

numerador de Q_c disminuyen con el tiempo, las concentraciones de reactivo y el denominador de Q_c aumentan, y el cociente de reacción, en consecuencia, disminuye hasta hacerse constante en el equilibrio.

El valor constante de Q, que presenta un sistema en equilibrio, se denomina **constante de equilibrio, *K***:

$$K \equiv Q \text{ en equilibrio}$$

La comparación de los gráficos de datos en la Figura 13.5 muestra que ambos escenarios experimentales dieron como resultado el mismo valor para la constante de equilibrio. Esta es una observación general para todos los sistemas de equilibrio, conocida como la **ley de acción de masas**: a una temperatura determinada, el cociente de reacción de un sistema en equilibrio es constante.

EJEMPLO 13.2

Evaluación del cociente de reacción

El dióxido de nitrógeno gaseoso forma tetróxido de dinitrógeno según esta ecuación:

$$2\text{NO}_2(g) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(g)$$

Cuando se añade 0,10 mol de NO_2 a un matraz de 1,0 L a 25 °C, la concentración cambia de modo que en el equilibrio, $[NO_2]$ = 0,016 *M* y $[N_2O_4]$ = 0,042 *M*.

(a) ¿Cuál es el valor del cociente de reacción antes de que se produzca cualquier reacción?

(b) ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio para la reacción?

Solución

Al igual que para todos los cálculos de equilibrio en este texto, utilice las ecuaciones simplificadas para Q y K y desatienda las unidades de concentración o presión, como se indicó anteriormente en esta sección.

(a) Antes de que se forme cualquier producto, $[\text{NO}_2] = \frac{0{,}10 \text{ mol}}{1{,}0 \text{ L}} = 0{,}10\ M$, y $[N_2O_4]$ = 0 *M*. Por lo tanto,

$$Q_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{0}{0{,}10^2} = 0$$

(b) En equilibrio, $K_c = Q_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{0{,}042}{0{,}016^2} = 1{,}6 \times 10^2$. La constante de equilibrio es $1{,}6 \times 10^2$.

Compruebe lo aprendido

Para la reacción $2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(g)$, las concentraciones en el equilibrio son $[SO_2]$ = 0,90 *M*, $[O_2]$ = 0,35 *M* y $[SO_3]$ = 1,1 *M*. ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio, K_c?

Respuesta:

K_c = 4,3

Por su definición, la magnitud de una constante de equilibrio refleja explícitamente la composición de una mezcla de reacción en el equilibrio y puede interpretarse con respecto a la extensión de la reacción directa. Una reacción que presenta una constante *K* grande alcanzará el equilibrio cuando la mayor parte del reactivo se haya convertido en producto, mientras que una constante *K* pequeña indica que la reacción alcanza el equilibrio después de que se haya convertido muy poco reactivo. Es importante tener en cuenta que la magnitud de *K no* indica la rapidez o lentitud con que se alcanzará el equilibrio. Algunos equilibrios se establecen tan rápidamente que son casi instantáneos y otros tan lentamente que no se observan cambios perceptibles en el transcurso de días, años o más.

La constante de equilibrio de una reacción puede utilizarse para predecir el comportamiento de las mezclas que contienen sus reactivos o productos. Como se ha demostrado en el proceso de oxidación del dióxido de azufre descrito anteriormente, una reacción química procederá en cualquier dirección que sea necesaria para alcanzar el equilibrio. La comparación de Q con K para un sistema de equilibrio de interés permite predecir qué reacción (directa o inversa) se producirá, en su caso.

Para ilustrar mejor este importante punto, considere la reacción reversible que se muestra a continuación:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g) \qquad K_c = 0{,}640 \qquad T = 800\ °C$$

Los gráficos de barras en la Figura 13.6 representan los cambios en las concentraciones de reactivos y productos para tres mezclas de reacción diferentes. Los cocientes de reacción de las mezclas 1 y 3 son inicialmente menores que la constante de equilibrio de la reacción, por lo que cada una de estas mezclas experimentará una reacción neta directa para alcanzar el equilibrio. El cociente de reacción de la mezcla 2 es inicialmente mayor que la constante de equilibrio, por lo que esta mezcla procederá en sentido inverso hasta que se establezca el equilibrio.

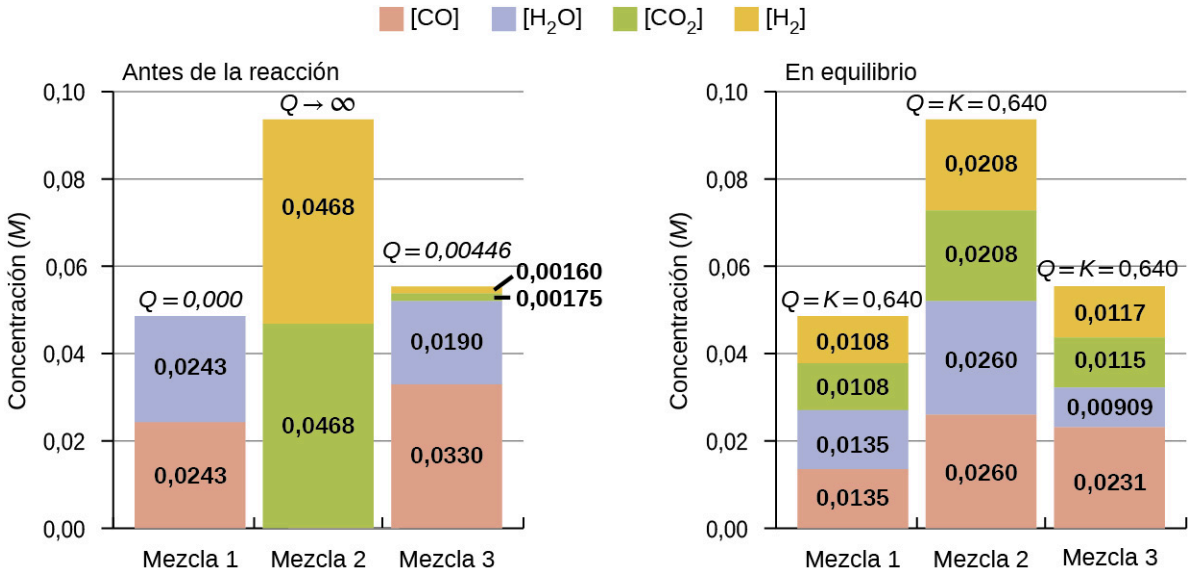


FIGURA 13.6 Composiciones de tres mezclas antes ($Q_c \neq K_c$) y después ($Q_c = K_c$) de establecer el equilibrio en la reacción $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$.

EJEMPLO 13.3

Predicción de la dirección de la reacción

Se presentan las concentraciones iniciales de reactivos y productos para tres experimentos que implican esta reacción:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$
$$K_c = 0{,}64$$

Determine en qué dirección procede la reacción al llegar al equilibrio en cada uno de los tres experimentos mostrados.

Reactivos/Productos	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
$[CO]_i$	0,020 *M*	0,011 *M*	0,0094 *M*
$[H_2O]_i$	0,020 *M*	0,0011 *M*	0,0025 *M*
$[CO_2]_i$	0,0040 *M*	0,037 *M*	0,0015 *M*
$[H_2]_i$	0,0040 *M*	0,046 *M*	0,0076 *M*

Solución

Experimento 1:

$$Q_c = \frac{[CO_2]\,[H_2]}{[CO]\,[H_2O]} = \frac{(0{,}0040)\,(0{,}0040)}{(0{,}020)\,(0{,}020)} = 0{,}040.$$

$Q_c < K_c$ (0,040 < 0,64)

La reacción procederá en sentido directo.

Experimento 2:

$$Q_c = \frac{[CO_2]\,[H_2]}{[CO]\,[H_2O]} = \frac{(0{,}037)\,(0{,}046)}{(0{,}011)\,(0{,}0011)} = 1{,}4 \times 10^2$$

$Q_c > K_c$ (140 > 0,64)

La reacción procederá en sentido inverso.

Experimento 3:

$$Q_c = \frac{[CO_2]\,[H_2]}{[CO]\,[H_2O]} = \frac{(0{,}0015)\,(0{,}0076)}{(0{,}0094)\,(0{,}0025)} = 0{,}48$$

$Q_c < K_c$ (0,48 < 0,64)

La reacción procederá en la dirección de avance.

Compruebe lo aprendido

Calcule el cociente de reacción y determine la dirección en la que procederá cada una de las siguientes reacciones para alcanzar el equilibrio.

(a) Un matraz de 1,00 L que contiene 0,0500 mol de NO(g), 0,0155 mol de Cl_2(g) y 0,500 mol de NOCl:

$$2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NOCl(g) \qquad K_c = 4{,}6 \times 10^4$$

b) Un matraz de 5,0 L que contiene 17 g de NH_3, 14 g de N_2 y 12 g de H_2:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad K_c = 0{,}060$$

c) Un matraz de 2,00 L que contiene 230 g de SO_3(g):

$$2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g) \qquad K_c = 0{,}230$$

Respuesta:

(a) $Q_c = 6{,}45 \times 10^3$, directa. (b) $Q_c = 0{,}23$, inversa. (c) $Q_c = 0$, directa.

Equilibrios homogéneos

Un **equilibrio homogéneo** es aquel en el que todos los reactivos y productos (y los catalizadores, si los hay) están presentes en la misma fase. Según esta definición, los equilibrios homogéneos tienen lugar en las *soluciones*. Estas soluciones suelen ser fases líquidas o gaseosas, como muestran los siguientes ejemplos:

$$C_2H_2(aq) + 2Br_2(aq) \rightleftharpoons C_2H_2Br_4(aq) \qquad K_c = \frac{[C_2H_2Br_4]}{[C_2H_2]\,[Br_2]^2}$$

$$I_2(aq) + I^-(aq) \rightleftharpoons I_3^-(aq) \qquad K_c = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]}$$

$$HF(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + F^-(aq) \qquad K_c = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]}$$

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_c = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

Todos estos ejemplos se refieren a soluciones acuosas, aquellas en las que el agua funciona como solvente. En los dos últimos ejemplos, el agua también funciona como reactivo, pero su concentración *no* se incluye en el cociente de la reacción. La razón de esta omisión está relacionada con la forma más rigurosa de la expresión Q (o K) mencionada anteriormente en este capítulo, en la que *las concentraciones relativas para líquidos y sólidos son*

iguales a 1 y no es necesario incluirlas. En consecuencia, los cocientes de reacción incluyen términos de concentración o de presión solo para las especies gaseosas y de solutos.

Todos los equilibrios que aparecen a continuación implican soluciones en fase gaseosa:

$$\begin{aligned}
\mathrm{C_2H_6}(g) &\rightleftharpoons \mathrm{C_2H_4}(g) + \mathrm{H_2}(g) & K_c &= \frac{[\mathrm{C_2H_4}]\,[\mathrm{H_2}]}{[\mathrm{C_2H_6}]} \\
3\mathrm{O_2}(g) &\rightleftharpoons 2\mathrm{O_3}(g) & K_c &= \frac{[\mathrm{O_3}]^2}{[\mathrm{O_2}]^3} \\
\mathrm{N_2}(g) + 3\mathrm{H_2}(g) &\rightleftharpoons 2\mathrm{NH_3}(g) & K_c &= \frac{[\mathrm{NH_3}]^2}{[\mathrm{N_2}]\,[\mathrm{H_2}]^3} \\
\mathrm{C_3H_8}(g) + 5\mathrm{O_2}(g) &\rightleftharpoons 3\mathrm{CO_2}(g) + 4\mathrm{H_2O}(g) & K_c &= \frac{[\mathrm{CO_2}]^3\,[\mathrm{H_2O}]^4}{[\mathrm{C_3H_8}]\,[\mathrm{O_2}]^5}
\end{aligned}$$

Para las soluciones en fase gaseosa, la constante de equilibrio puede expresarse en términos de las concentraciones molares(K_c) o de las presiones parciales (K_p) de los reactivos y los productos. La relación entre estos dos valores de K puede deducirse simplemente de la ecuación de los gases ideales y de la definición de molaridad:

$$\begin{aligned}
PV &= nRT \\
P &= \left(\frac{n}{V}\right) RT \\
&= MRT
\end{aligned}$$

donde P es la presión parcial, V es el volumen, n es la cantidad molar, R es la constante de los gases, T es la temperatura y M es la concentración molar.

Para la reacción en fase gaseosa $m\mathrm{A} + n\mathrm{B} \rightleftharpoons x\mathrm{C} + y\mathrm{D}$:

$$\begin{aligned}
K_P &= \frac{(P_C)^x (P_D)^y}{(P_A)^m (P_B)^n} \\
&= \frac{([\mathrm{C}] \times RT)^x ([\mathrm{D}] \times RT)^y}{([\mathrm{A}] \times RT)^m ([\mathrm{B}] \times RT)^n} \\
&= \frac{[\mathrm{C}]^x [\mathrm{D}]^y}{[\mathrm{A}]^m [\mathrm{B}]^n} \times \frac{(RT)^{x+y}}{(RT)^{m+n}} \\
&= K_c (RT)^{(x+y)-(m+n)} \\
&= K_c (RT)^{\Delta n}
\end{aligned}$$

Y así, la relación entre K_c y K_P es

$$K_P = K_c (RT)^{\Delta n}$$

donde Δn es la diferencia de las cantidades molares de los gases del producto y del reactivo, en este caso:

$$\Delta n = (x+y) - (m+n).$$

EJEMPLO 13.4

Cálculo de K_P

Escriba las ecuaciones que relacionan K_c con K_P para cada una de las siguientes reacciones:

(a) $\mathrm{C_2H_6}(g) \rightleftharpoons \mathrm{C_2H_4}(g) + \mathrm{H_2}(g)$

(b) $\mathrm{CO}(g) + \mathrm{H_2O}(g) \rightleftharpoons \mathrm{CO_2}(g) + \mathrm{H_2}(g)$

(c) $\mathrm{N_2}(g) + 3\mathrm{H_2}(g) \rightleftharpoons 2\mathrm{NH_3}(g)$

(d) K_c es igual a 0,28 para la siguiente reacción a 900 °C:

$$CS_2(g) + 4H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + 2H_2S(g)$$

¿Cuál es el valor de K_P a esta temperatura?

Solución

(a) $\Delta n = (2) - (1) = 1$
$K_P = K_c(RT)^{\Delta n} = K_c(RT)^1 = K_c(RT)$

(b) $\Delta n = (2) - (2) = 0$
$K_P = K_c(RT)^{\Delta n} = K_c(RT)^0 = K_c$

(c) $\Delta n = (2) - (1 + 3) = -2$
$K_P = K_c(RT)^{\Delta n} = K_c(RT)^{-2} = \frac{K_c}{(RT)^2}$

(d) $K_P = K_c(\mathrm{RT})^{\Delta n} = (0{,}28)[(0{,}0821)(1173)]^{-2} = 3{,}0 \times 10^{-5}$

Compruebe lo aprendido

Escriba las ecuaciones que relacionan K_c con K_P para cada una de las siguientes reacciones:

(a) $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$

(b) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

(c) $C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons 3CO_2(g) + 4H_2O(g)$

(d) A 227 °C, la siguiente reacción tiene $K_c = 0{,}0952$:

$$CH_3OH(g) \rightleftharpoons CO(g) + 2H_2(g)$$

¿Cuál sería el valor de K_P a esta temperatura?

Respuesta:

(a) $K_P = K_c(RT)^{-1}$; (b) $K_P = K_c(RT)$; (c) $K_P = K_c(RT)$; (d) 160 o $1{,}6 \times 10^2$

Equilibrios heterogéneos

Un **equilibrio heterogéneo** implica reactivos y productos en dos o más fases diferentes, como se ilustra en los siguientes ejemplos:

$$\begin{aligned}
PbCl_2(s) &\rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) & K_c &= [Pb^{2+}][Cl^-]^2 \\
CaO(s) + CO_2(g) &\rightleftharpoons CaCO_3(s) & K_c &= \frac{1}{[CO_2]} \\
C(s) + 2S(g) &\rightleftharpoons CS_2(g) & K_c &= \frac{[CS_2]}{[S]^2} \\
Br_2(l) &\rightleftharpoons Br_2(g) & K_c &= [Br_2(g)]
\end{aligned}$$

Una vez más, hay que tener en cuenta que los términos de concentración solo se incluyen para las especies gaseosas y de solutos, como se ha comentado anteriormente.

Dos de los ejemplos anteriores incluyen términos para las especies gaseosas solo en sus constantes de equilibrio, por lo que las expresiones de K_p también se pueden escribir:

$$\begin{aligned}
CaO(s) + CO_2(g) &\rightleftharpoons CaCO_3(s) & K_P &= \frac{1}{P_{CO_2}} \\
C(s) + 2S(g) &\rightleftharpoons CS_2(g) & K_P &= \frac{P_{CS_2}}{(P_S)^2}
\end{aligned}$$

Equilibrios acoplados

Los sistemas de equilibrio analizados hasta ahora han sido todos relativamente sencillos, con reacciones reversibles únicas. Muchos sistemas, sin embargo, implican dos o más reacciones de equilibrio *acopladas*, las que tienen en

común una o más especies de reactivos o productos. Dado que la ley de acción de masas permite una derivación directa de las expresiones de la constante de equilibrio a partir de las ecuaciones químicas balanceadas, el valor de K para un sistema que implica equilibrios acoplados puede relacionarse con los valores de K de las reacciones individuales. En este enfoque hay tres manipulaciones básicas, que se describen a continuación.

1. Al cambiar el sentido de una ecuación química se intercambian esencialmente las identidades de los "reactivos" y los "productos", por lo que la constante de equilibrio para la ecuación invertida es simplemente la recíproca de la ecuación anterior.

$$\begin{aligned} \mathrm{A} &\rightleftharpoons \mathrm{B} & \mathrm{K_c} &= \frac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{A}]} \\ \mathrm{B} &\rightleftharpoons \mathrm{A} & \mathrm{K_{c'}} &= \frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{B}]} \end{aligned}$$

$$\mathrm{K_{c'}} = \frac{1}{\mathrm{K_c}}$$

2. El cambio de los coeficientes estequiométricos en una ecuación por algún factor *x* resulta en un cambio exponencial en la constante de equilibrio por ese mismo factor:

$$\begin{aligned} \mathrm{A} &\rightleftharpoons \mathrm{B} & \mathrm{K_c} &= \frac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{A}]} \\ \mathrm{xA} &\rightleftharpoons \mathrm{xB} & \mathrm{K_{c'}} &= \frac{[\mathrm{B}]^{\mathrm{x}}}{[\mathrm{A}]^{\mathrm{x}}} \end{aligned}$$

$$\mathrm{K_{c'}} = \mathrm{K_c}^{\mathrm{x}}$$

3. Al sumar dos o más ecuaciones de equilibrio se obtiene una ecuación global cuya constante de equilibrio es el producto matemático de los valores K de cada reacción:

$$\begin{aligned} \mathrm{A} &\rightleftharpoons \mathrm{B} & \mathrm{K_{c1}} &= \frac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{A}]} \\ \mathrm{B} &\rightleftharpoons \mathrm{C} & \mathrm{K_{c2}} &= \frac{[\mathrm{C}]}{[\mathrm{B}]} \end{aligned}$$

La reacción neta para estos equilibrios acoplados se obtiene sumando las dos ecuaciones de equilibrio y cancelando cualquier redundancia:

$$\begin{aligned} &\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{B} + \mathrm{C} \\ &\mathrm{A} + \cancel{\mathrm{B}} \rightleftharpoons \cancel{\mathrm{B}} + \mathrm{C} \\ &\mathrm{A} \rightleftharpoons \mathrm{C} \qquad \mathrm{K_{c'}} = \frac{[\mathrm{C}]}{[\mathrm{A}]} \end{aligned}$$

La comparación de la constante de equilibrio para la reacción neta con las de las dos reacciones de equilibrio acopladas revela la siguiente relación:

$$\mathrm{K_{c1}\,K_{c2}} = \frac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{A}]} \times \frac{[\mathrm{C}]}{[\mathrm{B}]} = \frac{\cancel{[\mathrm{B}]}[\mathrm{C}]}{[\mathrm{A}]\cancel{[\mathrm{B}]}} = \frac{[\mathrm{C}]}{[\mathrm{A}]} = \mathrm{K_{c'}}$$

$$\mathrm{K_{c'}} = \mathrm{K_{c1}\,K_{c2}}$$

El Ejemplo 13.5 demuestra el uso de esta estrategia en la descripción de procesos de equilibrio acoplados.

EJEMPLO 13.5

Constantes de equilibrio para reacciones acopladas

Una mezcla que contiene nitrógeno, hidrógeno y yodo estableció el siguiente equilibrio a 400 °C:

$$2NH_3(g) + 3I_2(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 6HI(g)$$

Utilice la siguiente información para calcular el valor de Kc de esta reacción.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad K_{c1} = 0{,}50 \text{ a } 400\ ^\circ C$$
$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g) \qquad K_{c2} = 50 \text{ a } 400\ ^\circ C$$

Solución

La ecuación de equilibrio de interés y su valor K pueden deducirse de las ecuaciones para las dos reacciones acopladas de la siguiente forma.

Invierta la primera ecuación de reacción acoplada:

$$2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g) \qquad K_{c1'} = \frac{1}{K_{c1}} = \frac{1}{0{,}50} = 2{,}0$$

Multiplique la segunda reacción acoplada por 3:

$$3H_2(g) + 3I_2(g) \rightleftharpoons 6HI(g) \qquad K_{c2'} = K_{c2}^3 = 50^3 = 1{,}2 \times 10^5$$

Por último, sume las dos ecuaciones revisadas:

$$2NH_3(g) + \cancel{3H_2(g)} + 3I_2(g) \rightleftharpoons N_2(g) + \cancel{3H_2(g)} + 6HI(g)$$
$$2NH_3(g) + 3I_2(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 6HI(g)$$
$$K_c = K_{c1'} \quad K_{c2'} = (2{,}0)(1{,}2 \times 10^5) = 2{,}5 \times 10^5$$

Compruebe lo aprendido

Utilice la información proporcionada para calcular el valor de Kc de la siguiente reacción a 550 °C:

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g) \qquad K_c = ?$$
$$CoO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Co(s) + CO_2(g) \qquad K_{c1} = 490$$
$$CoO(s) + H_2(g) \rightleftharpoons Co(s) + H_2O(g) \qquad K_{c1} = 67$$

Respuesta:

$K_c = 0{,}14$

13.3 Equilibrios cambiantes: el principio de Le Châtelier

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir las formas en que un sistema de equilibrio puede sufrir perturbaciones
- Predecir la respuesta de un equilibrio perturbado utilizando el principio de Le Châtelier

Un sistema en equilibrio se encuentra en un estado de equilibrio dinámico, con reacciones directas e inversas que se producen a igual velocidad. Si un sistema en equilibrio se somete a un cambio de condiciones que afecta a estas velocidades de reacción de manera diferente (una *perturbación*), entonces las velocidades ya no son iguales y el sistema no está en equilibrio. A continuación, el sistema experimentará una reacción neta en la dirección de mayor velocidad (un *desplazamiento*) que restablecerá el equilibrio. Este fenómeno se resume en el **principio de Le Châtelier**: *si se presenta una perturbación sobre un sistema en equilibrio, este experimentará un desplazamiento en respuesta a la perturbación que restablecerá el equilibrio.*

Las velocidades de reacción se ven afectadas principalmente por las concentraciones, descritas por la ley de velocidad de la reacción, y la temperatura, descrita por la ecuación de Arrhenius. En consecuencia, los cambios de

concentración y temperatura son las dos perturbaciones que pueden desplazar un equilibrio.

Efecto de un cambio de concentración

Si un sistema de equilibrio se somete a un cambio en la concentración de una especie de reactivo o producto, la velocidad de la reacción directa o inversa cambiará. Como ejemplo, consideremos la reacción en equilibrio

$$\mathrm{H_2}(g) + \mathrm{I_2}(g) \rightleftharpoons 2\mathrm{HI}(g) \qquad K_c = 50{,}0 \text{ a } 400\ ^\circ\mathrm{C}$$

Las leyes de velocidad para las reacciones directa e inversa son

$$\begin{aligned} &\textit{directa}\ \ \mathrm{H_2}(g) + \mathrm{I_2}(g) \rightarrow 2\mathrm{HI}(g) && \text{velocidad}_f = k_f[\mathrm{H_2}]^m[\mathrm{I_2}]^n \\ &\textit{inversa}\ \ 2\mathrm{HI}(g) \rightarrow \mathrm{H_2}(g) + \mathrm{I_2}(g) && \text{velocidad}_r = k_r[\mathrm{HI}]^x \end{aligned}$$

Cuando este sistema está en equilibrio, las velocidades de reacción directa e inversa son iguales.

$$\text{tasa}_f = \text{velocidad}_r$$

Si se perturba el sistema añadiendo reactivo, ya sea $\mathrm{H_2}$ o $\mathrm{I_2}$, el aumento resultante de la concentración hace que la velocidad de la reacción directa aumente, superando la de la reacción inversa:

$$\text{tasa}_f > \text{velocidad}_r$$

El sistema experimentará una reacción neta temporal en la reacción directa para restablecer el equilibrio (*el equilibrio se desplazará hacia la derecha*). Este mismo desplazamiento se producirá si se elimina algún producto HI del sistema, lo que disminuye la velocidad de la reacción inversa, dando lugar de nuevo al mismo desbalance en las velocidades.

La misma lógica se puede utilizar para explicar el desplazamiento hacia la izquierda que resulta de la eliminación del reactivo o de la adición del producto a un sistema de equilibrio. Estas tensiones provocan un aumento de la velocidad de la reacción inversa

$$\text{tasa}_f < \text{velocidad}_r$$

y una reacción neta temporal en sentido inverso para restablecer el equilibrio.

Como alternativa a esta interpretación cinética, el efecto de los cambios de concentración en los equilibrios se puede racionalizar en términos de cocientes de reacción. Cuando el sistema está en equilibrio,

$$Q_c = \frac{[\mathrm{HI}]^2}{[\mathrm{H_2}][\mathrm{I_2}]} = K_c$$

Si se añade reactivo (aumentando el denominador del cociente de reacción) o se elimina producto (disminuyendo el numerador), entonces $Q_c < K_c$ y el equilibrio se desplazará hacia la derecha. Observe que las tres formas diferentes de inducir esta perturbación dan lugar a tres cambios diferentes en la composición de la mezcla de equilibrio. Si se añade $\mathrm{H_2}$, el desplazamiento hacia la derecha consumirá $\mathrm{I_2}$ y producirá HI al restablecerse el equilibrio, formando una mezcla con una mayor concentración de $\mathrm{H_2}$ y HI y una menor concentración de $\mathrm{I_2}$ que la que había antes. Si se añade $\mathrm{I_2}$, la nueva mezcla de equilibrio tendrá mayores concentraciones de $\mathrm{I_2}$ y HI y una menor concentración de $\mathrm{H_2}$. Por último, si se elimina el HI, las concentraciones de las tres especies serán menores cuando se restablezca el equilibrio. A pesar de estas diferencias de composición, el *valor de la constante de equilibrio será el mismo después de la perturbación que antes* (según la ley de acción de masas). La misma lógica puede aplicarse para las perturbaciones que implican la eliminación de reactivos o la adición de producto, en cuyo caso $Q_c > K_c$ y el equilibrio se desplazará hacia la izquierda.

En el caso de los equilibrios en fase gaseosa como este, cabe mencionar algunas perspectivas adicionales sobre la modificación de las concentraciones de los reactivos y los productos. La presión parcial P de un gas ideal es proporcional a su concentración molar M,

$$M = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

por lo que los cambios en las presiones parciales de cualquier reactivo o producto son esencialmente cambios en

las concentraciones y, por tanto, producen los mismos efectos en los equilibrios. Además de añadir o eliminar reactivo o producto, las presiones (concentraciones) de las especies en un equilibrio en fase gaseosa también pueden modificarse *cambiando el volumen ocupado por el sistema*. Dado que todas las especies de un equilibrio en fase gaseosa ocupan el mismo volumen, un cambio dado en el volumen provocará el mismo cambio en la concentración tanto de los reactivos como de los productos. Para discernir hacia dónde inducirá el desplazamiento este tipo de perturbación, si es que hay alguno, hay que considerar la estequiometría de la reacción.

En equilibrio, la reacción $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ se describe mediante el cociente de reacción

$$Q_P = \frac{P_{HI}{}^2}{P_{H_2}\ P_{I_2}} = K_p$$

Si el volumen ocupado por una mezcla de equilibrio de estas especies disminuye en un factor de 3, las presiones parciales de las tres especies aumentarán en un factor de 3:

$$Q_p{}' = \frac{(3P_{HI})^2}{3P_{H_2}\ 3P_{I_2}} = \frac{9P_{HI^2}}{9P_{H_2}\ P_{I_2}} = \frac{P_{HI^2}}{P_{H_2}\ P_{I_2}} = Q_P = K_P$$

$$Q_P{}' = Q_P = K_P$$

Por lo tanto, el cambio de volumen de esta mezcla de equilibrio en fase gaseosa no produce un cambio del equilibrio.

Sin embargo, un tratamiento similar de un sistema diferente, $2NO_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) + O_2(g)$, arroja un resultado diferente:

$$Q_P = \frac{P_{NO}{}^2\ P_{O_2}}{P_{NO_2}{}^2}$$

$$Q_P{}' = \frac{(3P_{NO})^2\ 3P_{O_2}}{(3P_{NO_2})^2} = \frac{9P_{NO}{}^2\ 3P_{O_2}}{9P_{NO_2{}^2}} = \frac{27P_{NO}{}^2\ P_{O_2}}{9P_{NO_2}{}^2} = 3Q_P > K_P$$

$$Q_P{}' = 3Q_P > K_P$$

En este caso, el cambio de volumen resulta en un cociente de reacción mayor que la constante de equilibrio, por lo que el equilibrio se desplazará hacia la izquierda.

Estos resultados ilustran la relación entre la estequiometría de un equilibrio en fase gaseosa y el efecto de un cambio de presión (concentración) inducido por el volumen. Si las cantidades molares totales de reactivos y productos son iguales, como en el primer ejemplo, un cambio de volumen no desplaza el equilibrio. Si las cantidades molares de reactivos y productos son diferentes, un cambio en el volumen desplazará el equilibrio en una dirección que se "adapte" mejor al cambio de volumen. En el segundo ejemplo, dos moles de reactivo (NO_2) producen tres moles de producto ($2NO + O_2$), por lo que la disminución del volumen del sistema hace que el equilibrio se desplace hacia la izquierda, ya que la reacción inversa produce menos gas (2 mol) que la reacción directa (3 mol). Contrariamente, el aumento del volumen de este sistema de equilibrio provocaría un desplazamiento hacia los productos.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Consulte este enlace (http://openstax.org/l/16equichange) para ver una espectacular demostración visual de cómo cambia el equilibrio con los cambios de presión.

La química en la vida cotidiana

Equilibrio y refrescos

La conexión entre la química y los refrescos carbonatados se remonta a 1767, cuando Joseph Priestley (1733–1804) desarrolló un método de infusión de agua con dióxido de carbono para hacer agua carbonatada. El enfoque de Priestley consistía en producir dióxido de carbono haciendo reaccionar aceite de vitriolo (ácido sulfúrico) con tiza (carbonato de calcio).

A continuación, el dióxido de carbono se disolvió en agua, reaccionando para producir carbonato de hidrógeno, un ácido débil que posteriormente se ionizó para formar iones de bicarbonato e hidrógeno:

$$\text{disolución } CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq)$$
$$\text{hidrólisis } CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$
$$\text{ionización } H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H^+(aq)$$

Estas mismas reacciones de equilibrio son la base del proceso actual de carbonatación de los refrescos. Las bebidas se exponen a una alta presión de dióxido de carbono gaseoso durante el proceso para desplazar el primer equilibrio anterior hacia la derecha, lo que resulta en concentraciones deseablemente altas de dióxido de carbono disuelto y, por desplazamientos similares en los otros dos equilibrios, sus productos de hidrólisis e ionización. A continuación, se llena casi por completo una botella o lata con la bebida carbonatada, dejando un volumen relativamente pequeño de aire en el envase por encima de la superficie de la bebida (el *espacio de cabeza*) antes de sellarlo. La presión del dióxido de carbono en el espacio de cabeza del recipiente es muy baja inmediatamente después del sellado, pero aumenta a medida que se restablece el equilibrio de disolución al desplazarse hacia la izquierda. Como el volumen de la bebida es significativamente mayor que el volumen del espacio de cabeza, solo se pierde una cantidad relativamente pequeña de dióxido de carbono disuelto en el espacio de cabeza.

Cuando se abre un envase de bebida carbonatada, se oye un siseo cuando el CO_2 presurizado se escapa del espacio de cabeza. Esto hace que el equilibrio de disolución se desplace hacia la izquierda, lo que provoca una disminución de la concentración de CO_2 disuelto y los consiguientes desplazamientos hacia la izquierda de los equilibrios de hidrólisis e ionización. Afortunadamente para el consumidor, el equilibrio de disolución suele restablecerse lentamente, por lo que la bebida puede disfrutarse mientras su concentración de dióxido de carbono disuelto todavía es sabrosa. Una vez que se restablecen los equilibrios, la concentración de $CO_2(aq)$ disminuye considerablemente y la bebida adquiere un sabor característico denominado "soso".

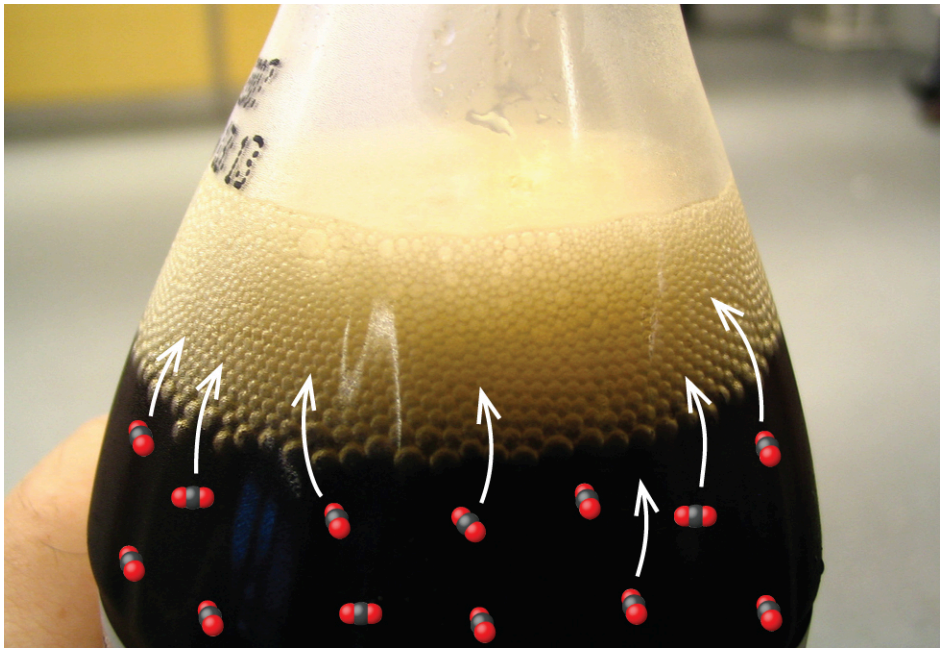


FIGURA 13.7 Al abrir una botella de refresco se reduce la presión del CO_2 por encima de la bebida, con lo que se desplaza el equilibrio de disolución y se libera el CO_2 disuelto en la bebida (créditos: modificación del trabajo de "D Coetzee"/Flickr).

Efecto de un cambio de temperatura

De acuerdo con la ley de acción de masas, un equilibrio sometido a una perturbación por un cambio en la concentración se desplazará para restablecer el equilibrio sin ningún cambio en el valor de la constante de equilibrio, *K*. Sin embargo, cuando un equilibrio se desplaza en respuesta a un cambio de temperatura, se restablece con una composición relativa diferente que presenta un valor diferente para la constante de equilibrio.

Para entender este fenómeno, consideremos la reacción elemental

$$\mathrm{A} \rightleftharpoons \mathrm{B}$$

Como se trata de una reacción elemental, las leyes de velocidad para las reacciones directa e inversa se pueden deducir directamente de la estequiometría de la ecuación balanceada:

$$\text{tasa}_f = k_f[\mathrm{A}]$$
$$\text{velocidad}_r = k_r[\mathrm{B}]$$

Cuando el sistema está en equilibrio,

$$\text{tasa}_r = \text{velocidad}_f$$

Al sustituir las leyes de velocidad, esta igualdad y reordenando produce

$$k_f[\mathrm{A}] = k_r[\mathrm{B}]$$
$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_f}{k_r} = K_c$$

La constante de equilibrio se ve como una función matemática de las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa. Dado que las constantes de velocidad varían con la temperatura, tal y como se describe en la ecuación de Arrhenius, es lógico que la constante de equilibrio también varíe con la temperatura (suponiendo que las constantes de velocidad se vean afectadas en diferente medida por el cambio de temperatura). Para las reacciones más complejas que implican mecanismos de reacción de varios pasos, existe una relación matemática similar pero más compleja entre la constante de equilibrio y las constantes de velocidad de los pasos del mecanismo. Independientemente de la complejidad de la reacción, la dependencia de la temperatura de su constante de equilibrio persiste.

La predicción del desplazamiento que experimentará un equilibrio en respuesta a un cambio de temperatura se

logra de manera más conveniente si consideramos el cambio de entalpía de la reacción. Por ejemplo, la descomposición del tetróxido de dinitrógeno es un proceso endotérmico (que consume calor):

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \qquad \Delta H = +57{,}20\ \text{kJ}$$

Para aplicar el principio de Le Châtelier, el calor (q) puede considerarse como un reactivo:

$$\text{calor} + N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Aumentar la temperatura del sistema equivale a aumentar la cantidad de un reactivo, por lo que el equilibrio se desplazará hacia la derecha. La disminución de la temperatura del sistema también hará que el equilibrio se desplace hacia la izquierda. En el caso de los procesos exotérmicos, el calor se considera un producto de la reacción, por lo que se observa la dependencia opuesta de la temperatura.

Efecto de un catalizador

El capítulo de cinética de este texto identifica un *catalizador* como una sustancia que permite que una reacción proceda a través de un mecanismo diferente con una velocidad acelerada. El mecanismo de la reacción catalizada implica un estado de transición de menor energía que la reacción no catalizada, lo que resulta en una energía de activación menor, E_a, y una constante de velocidad correspondientemente mayor.

Para discernir el efecto de la catálisis en un sistema de equilibrio, considere el diagrama de reacción para una reacción simple de un paso (elemental) que se muestra en la Figura 13.8. La disminución de la energía del estado de transición de la reacción catalizada se traduce en una disminución de las energías de activación tanto para la reacción directa como para la inversa. En consecuencia, se aceleran tanto las reacciones directa como la inversa, y el equilibrio se alcanza más rápidamente, *pero sin que se modifique la constante de equilibrio*.

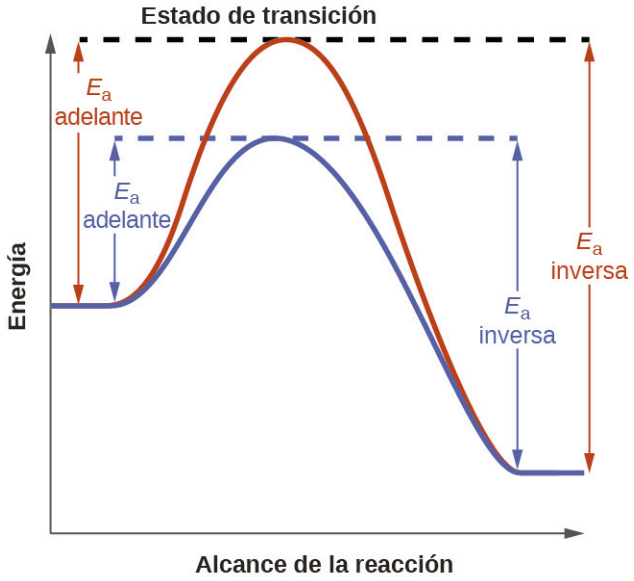


FIGURA 13.8 Diagramas de reacción para un proceso elemental en ausencia (rojo) y presencia (azul) de un catalizador. La presencia del catalizador disminuye las energías de activación de las reacciones directa e inversa, pero no afecta al valor de la constante de equilibrio.

Un caso interesante que pone de manifiesto estos conceptos de equilibrio es la producción industrial de amoníaco, NH_3. Esta sustancia se encuentra entre los "10 principales" productos químicos industriales en cuanto a producción, con aproximadamente dos mil millones de libras producidas anualmente en los EE. UU. El amoníaco se utiliza como materia prima química para sintetizar una amplia gama de compuestos de utilidad comercial, como fertilizantes, plásticos, tintes y explosivos.

La mayor parte de la producción industrial de amoníaco utiliza el *proceso Haber-Bosch*, basado en la siguiente reacción de equilibrio:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad \Delta H = -92{,}2\ \text{kJ}$$

Las características de esta reacción plantean retos para su uso en un proceso industrial eficiente. La constante de

equilibrio es relativamente pequeña (K_p del orden de 10^{-5} a 25 °C), lo que significa que hay muy poco amoníaco en una mezcla en equilibrio. Además, la velocidad de esta reacción es relativamente lenta a bajas temperaturas. Para aumentar el rendimiento del amoníaco, el proceso industrial está diseñado para funcionar en condiciones que favorezcan la formación del producto:

- Se utilizan presiones altas (concentraciones) de reactivos, ~150–250 atm, para desplazar el equilibrio hacia la derecha, favoreciendo la formación de productos.
- El amoníaco se elimina continuamente (se recoge) de la mezcla de equilibrio durante el proceso, lo que reduce su concentración y también desplaza el equilibrio hacia la derecha.
- Aunque las bajas temperaturas favorecen la formación de productos para este proceso exotérmico, la velocidad de reacción a bajas temperaturas es ineficientemente lenta. Se utiliza un catalizador para acelerar la reacción a velocidades razonables a temperaturas relativamente moderadas (400–500 °C).

Se muestra en la Figura 13.9 un diagrama que ilustra una configuración industrial típica para la producción de amoníaco mediante el proceso Haber-Bosch.

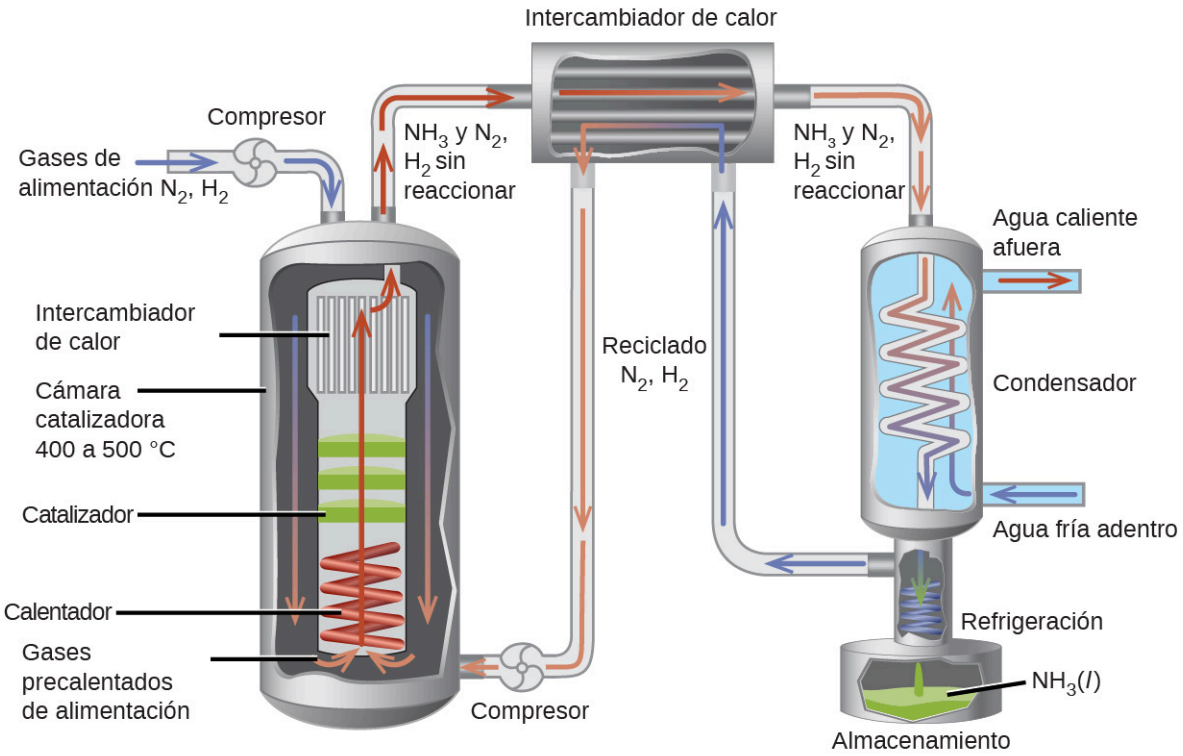


FIGURA 13.9 La figura muestra una instalación industrial típica para la producción comercial de amoníaco mediante el proceso Haber-Bosch. El proceso funciona en condiciones que perturban el equilibrio químico para favorecer la formación de productos.

13.4 Cálculos de equilibrio

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Identificar los cambios de concentración o presión que se producen para las especies químicas en los sistemas de equilibrio
- Calcular las concentraciones o presiones de equilibrio y las constantes de equilibrio, utilizando diversos enfoques algebraicos

Una vez cubiertos los conceptos esenciales del equilibrio químico en las secciones anteriores de este capítulo, esta sección final demostrará el aspecto más práctico de la utilización de estos conceptos y las estrategias matemáticas adecuadas para realizar varios cálculos de equilibrio. Este tipo de cálculos es esencial en muchos ámbitos de la ciencia y la tecnología, por ejemplo, en la formulación y dosificación de productos farmacéuticos. Tras la ingestión o inyección de una droga, esta suele participar en varios equilibrios químicos que afectan a su concentración final en

el sistema corporal de interés. El conocimiento de los aspectos cuantitativos de estos equilibrios es necesario para calcular una cantidad de dosis que induzca el efecto terapéutico deseado.

Muchos de los cálculos de equilibrio útiles que se demostrarán aquí requieren términos que representen cambios en las concentraciones de reactivos y productos. Estos términos se derivan de la estequiometría de la reacción, como se ilustra en la descomposición del amoníaco:

$$2\mathrm{NH_3}(g) \rightleftharpoons \mathrm{N_2}(g) + 3\mathrm{H_2}(g)$$

Como se ha mostrado anteriormente en este capítulo, este equilibrio puede establecerse dentro de un recipiente sellado que inicialmente contenga solo NH_3 o una mezcla de dos de las tres especies químicas implicadas en el equilibrio. Independientemente de su composición inicial, una mezcla de reacción mostrará las mismas relaciones entre los cambios en las concentraciones de las tres especies implicadas, tal y como dicta la estequiometría de la reacción (vea también el contenido relacionado con la expresión de las velocidades de reacción en el capítulo sobre cinética). Por ejemplo, si la concentración de nitrógeno aumenta en una cantidad x:

$$\Delta[\mathrm{N_2}] = +\quad x$$

los cambios correspondientes en las concentraciones de otras especies son

$$\Delta[\mathrm{H_2}] = \Delta[\mathrm{N_2}]\left(\frac{3\ \mathrm{mol\ H_2}}{1\ \mathrm{mol\ N_2}}\right) = +3x$$

$$\Delta[\mathrm{NH_3}] = -\Delta[\mathrm{N_2}]\left(\frac{2\ \mathrm{mol\ NH_3}}{1\ \mathrm{mol\ N_2}}\right) = -2x$$

donde el signo negativo indica una disminución de la concentración.

EJEMPLO 13.6

Determinación de los cambios relativos en la concentración

Deduzca los términos que faltan para representar los cambios de concentración en cada una de las siguientes reacciones.

(a)
$$\underset{x}{\mathrm{C_2H_2}(g)} + \underset{____}{2\mathrm{Br_2}(g)} \rightleftharpoons \underset{____}{\mathrm{C_2H_2Br_4}(g)}$$

(b)
$$\underset{____}{\mathrm{I_2}(aq)} + \underset{____}{\mathrm{I^-}(aq)} \rightleftharpoons \underset{x}{\mathrm{I_3^-}(aq)}$$

(c)
$$\underset{x}{\mathrm{C_3H_8}(g)} + \underset{____}{5\mathrm{O_2}(g)} \rightleftharpoons \underset{____}{3\mathrm{CO_2}(g)} + \underset{____}{4\mathrm{H_2O}(g)}$$

Solución

(a)
$$\underset{x}{\mathrm{C_2H_2}(g)} + \underset{2x}{2\mathrm{Br_2}(g)} \rightleftharpoons \underset{-x}{\mathrm{C_2H_2Br_4}(g)}$$

(b)
$$\underset{-x}{\mathrm{I_2}(aq)} + \underset{-x}{\mathrm{I^-}(aq)} \rightleftharpoons \underset{x}{\mathrm{I_3^-}(aq)}$$

(c)
$$\underset{x}{\mathrm{C_3H_8}(g)} + \underset{5x}{5\mathrm{O_2}(g)} \rightleftharpoons \underset{-3x}{3\mathrm{CO_2}(g)} + \underset{-4x}{4\mathrm{H_2O}(g)}$$

Compruebe sus conocimientos

Complete los cambios en las concentraciones para cada una de las siguientes reacciones:

(a)
$$\underset{____}{2\mathrm{SO_2}(g)} + \underset{x}{\mathrm{O_2}(g)} \rightleftharpoons \underset{____}{2\mathrm{SO_3}(g)}$$

(b)
$$\begin{array}{ccc} C_4H_8(g) & \rightleftharpoons & 2C_2H_4(g) \\ \underline{\quad\quad} & & -2x \end{array}$$

(c)
$$\begin{array}{cccc} 4NH_3(g) + & 7O_2(g) & \rightleftharpoons & 4NO_2(g) + & 6H_2O(g) \\ \underline{\quad\quad} & \underline{\quad\quad} & & \underline{\quad\quad} & \underline{\quad\quad} \end{array}$$

Respuesta:
(a) $2x$, x, $-2x$; (b) x, $-2x$; (c) $4x$, $7x$, $-4x$, $-6x$ o $-4x$, $-7x$, $4x$, $6x$

Cálculo de una constante de equilibrio

La constante de equilibrio de una reacción se calcula a partir de las concentraciones (o presiones) de equilibrio de sus reactivos y productos. Si se conocen estas concentraciones, el cálculo consiste simplemente en su sustitución en la expresión K, como se ha ilustrado en el Ejemplo 13.2. A continuación se ofrece un ejemplo un poco más difícil, en el que se utiliza la estequiometría de la reacción para deducir las concentraciones de equilibrio a partir de la información proporcionada. La estrategia básica de este cálculo es útil para muchos tipos de cálculos de equilibrio y se basa en el uso de términos para las concentraciones de reactivo y producto presentes *inicialmente*, para cómo *cambian* a medida que la reacción avanza, y para lo que son cuando el sistema alcanza el *equilibrio*. El acrónimo ICE se utiliza comúnmente para referirse a este enfoque matemático, y los términos de las concentraciones se suelen reunir en un formato tabular llamado tabla ICE.

EJEMPLO 13.7

Cálculo de una constante de equilibrio

Las moléculas de yodo reaccionan de forma reversible con los iones de yoduro para producir iones de triyoduro.

$$I_2(aq) + I^-(aq) \rightleftharpoons I_3^-(aq)$$

Si una solución con las concentraciones de I_2 e I^- ambas iguales a $1{,}000 \times 10^{-3}$ *M* antes de la reacción da una concentración de equilibrio de I_2 de $6{,}61 \times 10^{-4}$ *M*, ¿cuál es la constante de equilibrio para la reacción?

Solución

Para calcular las constantes de equilibrio, se necesitan las concentraciones de equilibrio de todos los reactivos y productos:

$$K_C = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]}$$

Se proporcionan las concentraciones iniciales de los reactivos y la concentración de equilibrio del producto. Utilice esta información para deducir los términos de las concentraciones de equilibrio de los reactivos, presentando toda la información en una tabla ICE.

	I_2 +	I^- ⇌	I_3^-
Concentración inicial (*M*)	$1{,}000 \times 10^{-3}$	$1{,}000 \times 10^{-3}$	0
Cambio (*M*)	$-x$	$-x$	$+x$
Concentración de equilibrio (*M*)	$1{,}000 \times 10^{-3} - x$	$1{,}000 \times 10^{-3} - x$	x

En equilibrio, la concentración de I_2 es de $6{,}61 \times 10^{-4}$ *M* de modo que

$$1{,}000 \times 10^{-3} - x = 6{,}61 \times 10^{-4}$$
$$x = 1{,}000 \times 10^{-3} - 6{,}61 \times 10^{-4}$$

$$= 3{,}39 \times 10^{-4}\ M$$

La tabla ICE ahora se puede actualizar con valores numéricos para todas sus concentraciones:

	I_2 + I^- ⇌ I_3^-		
Concentración inicial (*M*)	$1{,}000 \times 10^{-3}$	$1{,}000 \times 10^{-3}$	0
Cambio (*M*)	$-3{,}39 \times 10^{-4}$	$-3{,}39 \times 10^{-4}$	$+3{,}39 \times 10^{-4}$
Concentración de equilibrio (*M*)	$6{,}61 \times 10^{-4}$	$6{,}61 \times 10^{-4}$	$3{,}39 \times 10^{-4}$

Finalmente, sustituya las concentraciones de equilibrio en la expresión *K* y resuelva:

$$K_c = \frac{[I_3^-]}{[I_2]\,[I^-]}$$

$$= \frac{3{,}39 \times 10^{-4}\ M}{(6{,}61 \times 10^{-4}\ M)(6{,}61 \times 10^{-4}\ M)} = 776$$

Compruebe sus conocimientos

El etanol y el ácido acético reaccionan y forman agua y acetato de etilo, el solvente responsable del olor de algunos quitaesmaltes.

$$C_2H_5OH + CH_3CO_2H \rightleftharpoons CH_3CO_2C_2H_5 + H_2O$$

Cuando se deja reaccionar 1 mol de C_2H_5OH y CH_3CO_2H en 1 L del solvente dioxano, el equilibrio se establece cuando queda $\frac{1}{3}$ mol de cada uno de los reactivos. Calcule la constante de equilibrio de la reacción. (Nota: El agua es un soluto en esta reacción).

Respuesta:

$K_c = 4$

Cálculo de una concentración de equilibrio faltante

Cuando se proporciona la constante de equilibrio y todas las concentraciones de equilibrio menos una, se pueden calcular las otras concentraciones de equilibrio. En el siguiente ejercicio de ejemplo se ilustra un cálculo de este tipo.

EJEMPLO 13.8

Cálculo de una concentración de equilibrio faltante

Los óxidos de nitrógeno son contaminantes atmosféricos producidos por la reacción del nitrógeno y el oxígeno a altas temperaturas. A 2.000 °C, el valor de K_c para la reacción, $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$, es $4{,}1 \times 10^{-4}$. Calcule la concentración de equilibrio de NO(*g*) en el aire a 1 atm de presión y 2.000 °C. Las concentraciones de equilibrio de N_2 y O_2 a esta presión y temperatura son 0,036 M y 0,0089 M, respectivamente.

Solución

Sustituya las cantidades proporcionadas en la expresión de la constante de equilibrio y resuelva para [NO]:

$$K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2]\,[O_2]}$$

$$[NO]^2 = K_c\,[N_2]\,[O_2]$$

$$[NO] = \sqrt{K_c\,[N_2]\,[O_2]}$$

$$= \sqrt{(4{,}1 \times 10^{-4})\,(0{,}036)\,(0{,}0089)}$$

$$= \sqrt{1{,}31 \times 10^{-7}}$$

$$= 3{,}6 \times 10^{-4}$$

Por lo tanto, [NO] es $3{,}6 \times 10^{-4}$ mol/L en equilibrio bajo estas condiciones.

Para confirmar este resultado, se puede utilizar junto con las concentraciones de equilibrio proporcionadas para calcular un valor de *K*:

$$K_c = \frac{[\mathrm{NO}]^2}{[\mathrm{N_2}]\,[\mathrm{O_2}]}$$

$$= \frac{(3{,}6 \times 10^{-4})^2}{(0{,}036)\,(0{,}0089)}$$

$$= 4{,}0 \times 10^{-4}$$

Este resultado es coherente con el valor proporcionado para *K* dentro de la incertidumbre nominal, con una diferencia de solo 1 en el lugar del dígito menos significativo.

Compruebe lo aprendido

La constante de equilibrio K_c para la reacción del nitrógeno y el hidrógeno para producir amoníaco a una determinada temperatura es $6{,}00 \times 10^{-2}$. Calcule la concentración de equilibrio del amoníaco si las concentraciones de equilibrio del nitrógeno y del hidrógeno son 4,26 *M* y 2,09 *M*, respectivamente.

Respuesta:
1,53 mol/L

Cálculo de las concentraciones de equilibrio a partir de las concentraciones iniciales

Quizás el tipo de cálculo de equilibrio más complicado puede ser aquel en el que las concentraciones de equilibrio se derivan de las concentraciones iniciales y de una constante de equilibrio. Para estos cálculos, suele ser útil un enfoque de cuatro pasos:

1. Identifique la dirección en la que procederá la reacción para alcanzar el equilibrio.
2. Elabore una tabla ICE.
3. Calcule los cambios de concentración y, posteriormente, las concentraciones de equilibrio.
4. Confirme las concentraciones de equilibrio calculadas.

Los dos últimos ejercicios de ejemplo de este capítulo demuestran la aplicación de esta estrategia.

EJEMPLO 13.9

Cálculo de las concentraciones de equilibrio

En determinadas condiciones, la constante de equilibrio K_c para la descomposición de $PCl_5(g)$ en $PCl_3(g)$ y $Cl_2(g)$ es 0,0211. ¿Cuáles son las concentraciones de equilibrio de PCl_5, PCl_3 y Cl_2 en una mezcla que inicialmente solo contenía PCl_5 a una concentración de 1,00 *M*?

Solución

Utilice el proceso gradual descrito anteriormente.

Paso 1.
Determine el sentido de la reacción.

La ecuación balanceada para la descomposición del PCl_5 es

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Debido a que solo el reactivo está presente inicialmente $Q_c = 0$ y la reacción procederá hacia la derecha.

Paso 2.
Elabore una tabla ICE.

	$PCl_5 \rightleftharpoons$	PCl_3	+ Cl_2
Concentración inicial (*M*)	1,00	0	0
Cambio (*M*)	$-x$	$+x$	$+x$
Concentración de equilibrio (*M*)	$1,00 - x$	x	x

Paso 3.
Calcule el cambio y las concentraciones de equilibrio.

Sustituyendo las concentraciones de equilibrio en la ecuación de la constante de equilibrio se obtiene

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = 0,0211$$

$$= \frac{(x)(x)}{(1,00-x)}$$

$$0,0211 = \frac{(x)(x)}{(1,00-x)}$$

$$0,0211(1,00-x) = x^2$$

$$x^2 + 0,0211x - 0,0211 = 0$$

El Apéndice B muestra que una ecuación de la forma $ax^2 + bx + c = 0$ puede reordenarse para calcular x:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2-4ac}}{2a}$$

En este caso, $a = 1$, $b = 0,0211$ y $c = -0,0211$. Sustituyendo los valores adecuados de a, b y c se obtiene:

$$x = \frac{-0,0211 \pm \sqrt{(0,0211)^2 - 4(1)(-0,0211)}}{2(1)}$$

$$= \frac{-0,0211 \pm \sqrt{(4,45 \times 10^{-4}) + (8,44 \times 10^{-2})}}{2}$$

$$= \frac{-0,0211 \pm 0,291}{2}$$

Las dos raíces del cuadrático son, por tanto,

$$x = \frac{-0,0211 + 0,291}{2} = 0,135$$

y

$$x = \frac{-0,0211 - 0,291}{2} = -0,156$$

Para este escenario, solo la raíz positiva es físicamente significativa (las concentraciones son cero o positivas), por lo que $x = 0,135$ *M*.

Las concentraciones de equilibrio son

$$[PCl_5] = 1{,}00 - 0{,}135 = 0{,}87\ M$$
$$[PCl_3] = x = 0{,}135\ M$$
$$[Cl_2] = x = 0{,}135\ M$$

Paso 4.
Confirme las concentraciones de equilibrio calculadas.

La sustitución en la expresión de K_c (para comprobar el cálculo) da como resultado

$$K_c = \frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{(0{,}135)\,(0{,}135)}{0{,}87} = 0{,}021$$

La constante de equilibrio calculada a partir de las concentraciones de equilibrio es igual al valor de K_c dado en el problema (cuando se redondea al número adecuado de cifras significativas).

Compruebe sus conocimientos

El ácido acético, CH_3CO_2H, reacciona con el etanol, C_2H_5OH, para formar agua y acetato de etilo, $CH_3CO_2C_2H_5$.

$$CH_3CO_2H + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3CO_2C_2H_5 + H_2O$$

La constante de equilibrio para esta reacción con dioxano como solvente es de 4,0. ¿Cuáles son las concentraciones de equilibrio para una mezcla que inicialmente es 0,15 *M* en CH_3CO_2H, 0,15 *M* en C_2H_5OH, 0,40 *M* en $CH_3CO_2C_2H_5$ y 0,40 *M* en H_2O?

Respuesta:
$[CH_3CO_2H] = 0{,}18\ M$, $[C_2H_5OH] = 0{,}18\ M$, $[CH_3CO_2C_2H_5] = 0{,}37\ M$, $[H_2O] = 0{,}37\ M$

Compruebe lo aprendido

Un matraz de 1,00 L se llena con 1,00 mol de H_2 y 2,00 mol de I_2. El valor de la constante de equilibrio para la reacción del hidrógeno y el yodo que reaccionan para formar yoduro de hidrógeno es 50,5 en las condiciones dadas. ¿Cuáles son las concentraciones de equilibrio de H_2, I_2 y HI en mol/L?

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

Respuesta:
$[H_2] = 0{,}06\ M$, $[I_2] = 1{,}06\ M$, $[HI] = 1{,}88\ M$

EJEMPLO 13.10

Cálculo de las concentraciones de equilibrio mediante una suposición simplificadora del álgebra

¿Cuáles son las concentraciones de equilibrio de una solución 0,15 *M* de HCN?

$$HCN(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CN^-(aq) \qquad K_c = 4{,}9 \times 10^{-10}$$

Solución

Utilizando "*x*" para representar la concentración de cada producto en equilibrio se obtiene esta tabla ICE.

	$HCN(aq) \rightleftharpoons$	$H^+(aq)$	+ $CN^-(aq)$
Concentración inicial (*M*)	0,15	0	0
Cambio (*M*)	$-x$	$+x$	$+x$
Concentración de equilibrio (*M*)	$0{,}15 - x$	x	x

Sustituya los términos de concentración de equilibrio en la expresión K_c

$$K_c = \frac{(x)(x)}{0{,}15 - x}$$

reordene a la forma cuadrática y calcule x

$$x^2 + 4{,}9 \times 10^{-10} - 7{,}35 \times 10^{-11} = 0$$

$$x = 8{,}56 \times 10^{-6}\ M\ (\text{3 cifras significativas}) = 8{,}6 \times 10^{-6}\ M\ (\text{2 cifras significativas})$$

Por tanto, $[H^+] = [CN^-] = x = 8{,}6 \times 10^{-6}\ M$ y $[HCN] = 0{,}15 - x = 0{,}15\ M$.

Observe en este caso que el cambio en la concentración es significativamente menor que la concentración inicial (consecuencia del valor pequeño de K), por lo que la concentración inicial experimenta un cambio despreciable:

$$\text{si } x \ll 0{,}15\ \text{M, entonces } (0{,}15 - x) \approx 0{,}15$$

Esta aproximación permite un enfoque matemático más expeditivo del cálculo que evita la necesidad de resolver las raíces de una ecuación cuadrática:

$$K_c = \frac{(x)(x)}{0{,}15 - x} \approx \frac{x^2}{0{,}15}$$

$$4{,}9 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0{,}15}$$

$$x^2 = (0{,}15)(4{,}9 \times 10^{-10}) = 7{,}4 \times 10^{-11}$$

$$x = \sqrt{7{,}4 \times 10^{-11}} = 8{,}6 \times 10^{-6}\ M$$

El valor de x calculado es, efectivamente, mucho menor que la concentración inicial

$$8{,}6 \times 10^{-6} \ll 0{,}15$$

por lo que la aproximación estaba justificada. Si este enfoque simplificado diera un valor de x que *no* justificara la aproximación, habría que repetir el cálculo sin hacer la aproximación.

Compruebe lo aprendido

¿Cuáles son las concentraciones de equilibrio en una solución de 0,25 M de NH_3?

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_c = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Respuesta:

$[OH^-] = [NH_4^+] = 0{,}0021\ M$; $[NH_3] = 0{,}25\ M$

Términos clave

cociente de reacción (*Q*) función matemática que describe las cantidades relativas de reactivos y productos en una mezcla de reacción; puede expresarse en términos de concentraciones (Q_c) o presiones (Q_p)

constante de equilibrio (*K*) valor del cociente de reacción para un sistema en equilibrio; puede expresarse mediante concentraciones (K_c) o presiones parciales (K_p)

equilibrio estado de una reacción reversible en la que los procesos directo e inverso ocurren a igual velocidad

equilibrios heterogéneos equilibrios en los que los reactivos y los productos ocupan dos o más fases diferentes

equilibrios homogéneos equilibrios en los que todos los reactivos y productos ocupan la misma fase

ley de acción de masas cuando una reacción reversible ha alcanzado el equilibrio a una temperatura determinada, el cociente de reacción permanece constante

Principio de Le Châtelier equilibrio sometido a una perturbación se desplaza para contrarrestar la perturbación y restablecer el equilibrio

reacción reversible reacción química que puede proceder en ambas direcciones, directa e inversa, en determinadas condiciones

Ecuaciones clave

$$Q_c = \frac{[\mathrm{C}]^x[\mathrm{D}]^y}{[\mathrm{A}]^m[\mathrm{B}]^n} \qquad \text{para la reacción } m\mathrm{A} + n\mathrm{B} \rightleftharpoons x\mathrm{C} + y\mathrm{D}$$

$$Q_P = \frac{(P_C)^x(P_D)^y}{(P_A)^m(P_B)^n} \qquad \text{para la reacción } m\mathrm{A} + n\mathrm{B} \rightleftharpoons x\mathrm{C} + y\mathrm{D}$$

$P = MRT$

$K_c = Q_c$ en equilibrio

$K_p = Q_p$ en equilibrio

$K_P = K_c(RT)^{\Delta n}$

Resumen

13.1 Equilibrio químico

Una reacción reversible se encuentra en equilibrio cuando los procesos directo e inverso ocurren a igual velocidad. Los equilibrios químicos son procesos dinámicos caracterizados por cantidades constantes de especies de reactivos y productos.

13.2 Constantes de equilibrio

La composición de una mezcla de reacción puede representarse mediante una función matemática conocida como cociente de reacción, *Q*. Para una reacción en equilibrio, la composición es constante, y *Q* se denomina constante de equilibrio, *K*.

Un equilibrio homogéneo es un equilibrio en el que todos los componentes están en la misma fase. Un equilibrio heterogéneo es un equilibrio en el que los componentes se encuentran en dos o más fases.

13.3 Equilibrios cambiantes: el principio de Le Châtelier

Los sistemas en equilibrio pueden verse perturbados por cambios de temperatura, concentración y, en algunos casos, volumen y presión. La respuesta del sistema a estas perturbaciones se describe mediante el principio de Le Châtelier: un sistema en equilibrio sometido a una perturbación se desplazará de forma que contrarreste la perturbación y restablezca el equilibrio. Un catalizador aumentará la velocidad de las reacciones directa e inversa de un proceso reversible, aumentando la velocidad a la que se alcanza el equilibrio, pero sin alterar la composición de la mezcla de equilibrio (*K* no cambia).

13.4 Cálculos de equilibrio

El cálculo de los valores de las constantes en equilibrio o de las concentraciones de equilibrio es un beneficio práctico para muchas aplicaciones. Una estrategia matemática que utiliza las concentraciones iniciales, los cambios en las concentraciones y las concentraciones de equilibrio (y que se conoce con el acrónimo ICE) es útil para varios tipos de cálculos de equilibrio.

Ejercicios

13.1 Equilibrio químico

1. ¿Qué significa describir una reacción como "reversible"?
2. Al escribir una ecuación, ¿cómo se distingue una reacción reversible de una reacción no reversible?
3. Si una reacción es reversible, ¿cuándo se puede decir que ha alcanzado el equilibrio?
4. ¿Un sistema está en equilibrio si las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa son iguales?
5. Si las concentraciones de productos y reactivos son iguales, ¿el sistema está en equilibrio?

13.2 Constantes de equilibrio

6. Explique por qué puede haber un número infinito de valores para el cociente de reacción de una reacción a una temperatura determinada, pero solo puede haber un valor para la constante de equilibrio a esa temperatura.
7. Explique por qué no se establecería un equilibrio entre el $Br_2(l)$ y el $Br_2(g)$ si el recipiente no fuera un recipiente cerrado como el que se muestra en la Figura 13.4.
8. Si observa la siguiente reacción en equilibrio, ¿es posible saber si la reacción comenzó con NO_2 puro o con N_2O_4 puro?
   $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$
9. Entre las reglas de solubilidad que se han comentado anteriormente se encuentra la afirmación: Todos los cloruros son solubles, excepto Hg_2Cl_2, AgCl, $PbCl_2$ y CuCl.
   (a) Escriba la expresión de la constante de equilibrio para la reacción representada por la ecuación $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$. ¿Es $K_c > 1$, < 1, o ≈ 1? Explique su respuesta.
   (b) Escriba la expresión de la constante de equilibrio para la reacción representada por la ecuación $Pb^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) \rightleftharpoons PbCl_2(s)$. ¿Es $K_c > 1$, < 1, o ≈ 1? Explique su respuesta.
10. Entre las reglas de solubilidad que se comentaron anteriormente se encuentre la afirmación: Los carbonatos, fosfatos, boratos y arseniatos (excepto los del ion de amonio y los metales alcalinos) son insolubles.
    (a) Escriba la expresión de la constante de equilibrio para la reacción representada por la ecuación $CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3{}^{2-}(aq)$. ¿Es $K_c > 1$, < 1, o ≈ 1? Explique su respuesta.
    (b) Escriba la expresión de la constante de equilibrio para la reacción representada por la ecuación $3Ba^{2+}(aq) + 2PO_4{}^{3-}(aq) \rightleftharpoons Ba_3(PO_4)_2(s)$. ¿Es $K_c > 1$, < 1, o ≈ 1? Explique su respuesta.
11. El benceno es uno de los compuestos utilizados como potenciadores del octanaje en la gasolina sin plomo. Se fabrica mediante la conversión catalítica del acetileno en benceno: $3C_2H_2(g) \rightleftharpoons C_6H_6(g)$. ¿Qué valor de K_c haría que esta reacción fuera más útil comercialmente? $K_c \approx 0{,}01$, $K_c \approx 1$ o $K_c \approx 10$. Explique su respuesta.
12. Demuestre que la ecuación química completa, la ecuación iónica total y la ecuación iónica neta para la reacción representada por la ecuación $KI(aq) + I_2(aq) \rightleftharpoons KI_3(aq)$ dan la misma expresión para el cociente de reacción. El KI_3 está compuesto por los iones de K^+ e $I_3{}^-$.
13. Para que una titulación sea eficaz, la reacción debe ser rápida y el rendimiento de la reacción debe ser esencialmente del 100%. ¿Es $K_c > 1$, < 1, o ≈ 1 para una reacción de titulación?
14. Para que una reacción de precipitación sea útil en un análisis gravimétrico, el producto de la reacción debe ser insoluble. ¿Es $K_c > 1$, < 1, o ≈ 1 para una reacción de precipitación útil?
15. Escriba la expresión matemática del cociente de reacción, Q_c, para cada una de las siguientes reacciones:
    (a) $CH_4(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons CH_3Cl(g) + HCl(g)$
    (b) $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$
    (c) $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$
    (d) $BaSO_3(s) \rightleftharpoons BaO(s) + SO_2(g)$
    (e) $P_4(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons P_4O_{10}(s)$
    (f) $Br_2(g) \rightleftharpoons 2Br(g)$
    (g) $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 2H_2O(l)$
    (h) $CuSO_4.5H_2O(s) \rightleftharpoons CuSO_4(s) + 5H_2O(g)$

16. Escriba la expresión matemática del cociente de reacción, Q_c, en cada una de las siguientes reacciones:
(a) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$
(b) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons 4NO(g) + 6H_2O(g)$
(c) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$
(d) $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$
(e) $NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$
(f) $2Pb(NO_3)_2(s) \rightleftharpoons 2PbO(s) + 4NO_2(g) + O_2(g)$
(g) $2H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(l)$
(h) $S_8(g) \rightleftharpoons 8S(g)$

17. Se dan las concentraciones o presiones iniciales de los reactivos y productos para cada uno de los siguientes sistemas. Calcule el cociente de reacción y determine la dirección en la que cada sistema procederá para alcanzar el equilibrio.
(a) $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$ $K_c = 17$; [NH_3] = 0,20 *M*, [N_2] = 1,00 *M*, [H_2] = 1,00 *M*
(b) $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$ $K_P = 6{,}8 \times 10^4$; NH_3 = 3,0 atm, N_2 = 2,0 atm, H_2 = 1,0 atm
(c) $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$ $K_c = 0{,}230$; [SO_3] = 0,00 *M*, [SO_2] = 1,00 *M*, [O_2] = 1,00 *M*
(d) $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$ $K_P = 16{,}5$; SO_3 = 1,00 atm, SO_2 = 1,00 atm, O_2 = 1,00 atm
(e) $2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NOCl(g)$ $K_c = 4{,}6 \times 10^4$; [NO] = 1,00 *M*, [Cl_2] = 1,00 *M*, [NOCl] = 0 *M*
(f) $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$ $K_P = 0{,}050$; NO = 10,0 atm, N_2 = O_2 = 5 atm

18. Se dan las concentraciones o presiones iniciales de los reactivos y productos para cada uno de los siguientes sistemas. Calcule el cociente de reacción y determine la dirección en la que cada sistema procederá para alcanzar el equilibrio.
(a) $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$ $K_c = 17$; [NH_3] = 0,50 *M*, [N_2] = 0,15 *M*, [H_2] = 0,12 *M*
(b) $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$ $K_P = 6{,}8 \times 10^4$; NH_3 = 2,00 atm, N_2 = 10,00 atm, H_2 = 10,00 atm
(c) $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$ $K_c = 0{,}230$; [SO_3] = 2,00 *M*, [SO_2] = 2,00 *M*, [O_2] = 2,00 *M*
(d) $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$ $K_P = 6{,}5$ atm; SO_2 = 1,00 atm, O_2 = 1,130 atm, SO_3 = 0 atm
(e) $2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NOCl(g)$ $K_P = 2{,}5 \times 10^3$; NO = 1,00 atm, Cl_2 = 1,00 atm, NOCl = 0 atm
(f) $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$ $K_c = 0{,}050$; [N_2] = 0,100 *M*, [O_2] = 0,200 *M*, [NO] = 1,00 *M*

19. La siguiente reacción tiene un valor $K_P = 4{,}50 \times 10^{-5}$ a 720 K.
$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$
Si se llena un recipiente de reacción con cada gas a las presiones parciales indicadas, ¿en qué dirección se desplazará para alcanzar el equilibrio? $P(NH_3)$ = 93 atm, $P(N_2)$ = 48 atm y $P(H_2)$ = 52 atm

20. Determine si el siguiente sistema está en equilibrio. Si no es así, ¿en qué dirección deberá desplazarse el sistema para alcanzar el equilibrio?
$SO_2Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + Cl_2(g)$
[SO_2Cl_2] = 0,12 *M*, [Cl_2] = 0,16 *M* y [SO_2] = 0,050 *M*. K_c para la reacción es 0,078.

21. ¿Cuál de los sistemas descritos en el Ejercicio 13.15 son equilibrios homogéneos? ¿Cuáles son equilibrios heterogéneos?

22. ¿Cuál de los sistemas descritos en el Ejercicio 13.16 son equilibrios homogéneos? ¿Cuáles son equilibrios heterogéneos?

23. ¿Para cuál de las reacciones del Ejercicio 13.15 el valor de K_c (calculado mediante concentraciones) es igual al valor de K_P (calculado mediante presiones)?

24. ¿Para cuál de las reacciones del Ejercicio 13.16 el valor de K_c (calculado mediante concentraciones) es igual al valor de K_P (calculado mediante presiones)?

25. Convierta los valores de K_c en valores de K_P o los valores de K_P en valores de K_c.
(a) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ $K_c = 0{,}50$ a 400 °C
(b) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ $K_c = 50{,}2$ a 448 °C
(c) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O(s) \rightleftharpoons Na_2SO_4(s) + 10H_2O(g)$ $K_P = 4{,}08 \times 10^{-25}$ a 25 °C
(d) $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$ $K_P = 0{,}122$ a 50 °C

26. Convierta los valores de K_c en valores de K_P o los valores de K_P en valores de K_c.
(a) $\mathrm{Cl_2}(g) + \mathrm{Br_2}(g) \rightleftharpoons 2\mathrm{BrCl}(g)$ $\quad K_c = 4{,}7 \times 10^{-2}$ a 25 °C
(b) $2\mathrm{SO_2}(g) + \mathrm{O_2}(g) \rightleftharpoons 2\mathrm{SO_3}(g)$ $\quad K_P = 48{,}2$ a 500 °C
(c) $\mathrm{CaCl_2 \cdot 6H_2O}(s) \rightleftharpoons \mathrm{CaCl_2}(s) + 6\mathrm{H_2O}(g)$ $\quad K_P = 5{,}09 \times 10^{-44}$ a 25 °C
(d) $\mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_2O}(g)$ $\quad K_P = 0{,}196$ a 60 °C

27. ¿Cuál es el valor de la expresión de la constante de equilibrio para el cambio $\mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_2O}(g)$ a 30 °C? (Vea el Apéndice E).

28. Escriba la expresión del cociente de reacción para la ionización del HOCN en agua.

29. Escribe la expresión del cociente de reacción para la ionización del NH_3 en el agua.

30. ¿Cuál es el valor aproximado de la constante de equilibrio K_P para el cambio $\mathrm{C_2H_5OC_2H_5}(l) \rightleftharpoons \mathrm{C_2H_5OC_2H_5}(g)$ a 25 °C. (La presión de vapor de equilibrio para esta sustancia es de 570 torr a 25 °C).

13.3 Equilibrios cambiantes: el principio de Le Châtelier

31. La siguiente ecuación representa una descomposición reversible:
$\mathrm{CaCO_3}(s) \rightleftharpoons \mathrm{CaO}(s) + \mathrm{CO_2}(g)$
¿En qué condiciones se completará la descomposición en un recipiente cerrado para que no quede $CaCO_3$?

32. Explique cómo reconocer las condiciones en las que los cambios de volumen afectarán a los sistemas en fase gaseosa en equilibrio.

33. ¿Qué propiedad de una reacción podemos utilizar para predecir el efecto de un cambio de temperatura en el valor de una constante de equilibrio?

34. La siguiente reacción se produce cuando se enciende un quemador de una estufa de gas:
$\mathrm{CH_4}(g) + 2\mathrm{O_2}(g) \rightleftharpoons \mathrm{CO_2}(g) + 2\mathrm{H_2O}(g)$
¿Se establece un equilibrio entre CH_4, O_2, CO_2 y H_2O en estas condiciones? Explique su respuesta.

35. Un paso necesario en la fabricación de ácido sulfúrico es la formación de trióxido de azufre, SO_3, a partir de dióxido de azufre, SO_2, y oxígeno, O_2, como se muestra aquí. A altas temperaturas, la tasa de formación de SO_3 es mayor, pero la cantidad de equilibrio (concentración o presión parcial) de SO_3 es menor de lo que sería a temperaturas más bajas.
$2\mathrm{SO_2}(g) + \mathrm{O_2}(g) \rightleftharpoons 2\mathrm{SO_3}(g)$
(a) ¿La constante de equilibrio de la reacción aumenta, disminuye o permanece casi igual a medida que aumenta la temperatura?
(b) ¿Es la reacción endotérmica o exotérmica?

36. Proponga cuatro formas de aumentar la concentración de hidracina, N_2H_4, en un equilibrio descrito por la siguiente ecuación:
$\mathrm{N_2}(g) + 2\mathrm{H_2}(g) \rightleftharpoons \mathrm{N_2H_4}(g)$ $\quad \Delta H = 95$ kJ

37. Proponga cuatro formas de aumentar la concentración de PH_3 en un equilibrio descrito por la siguiente ecuación:
$\mathrm{P_4}(g) + 6\mathrm{H_2}(g) \rightleftharpoons 4\mathrm{PH_3}(g)$ $\quad \Delta H = 110{,}5$ kJ

38. ¿Cómo afectará un aumento de la temperatura a cada uno de los siguientes equilibrios? ¿Cómo afectará la disminución del volumen del recipiente de reacción a cada uno de ellos?
(a) $2\mathrm{NH_3}(g) \rightleftharpoons \mathrm{N_2}(g) + 3\mathrm{H_2}(g)$ $\quad \Delta H = 92$ kJ
(b) $\mathrm{N_2}(g) + \mathrm{O_2}(g) \rightleftharpoons 2\mathrm{NO}(g)$ $\quad \Delta H = 181$ kJ
(c) $2\mathrm{O_3}(g) \rightleftharpoons 3\mathrm{O_2}(g)$ $\quad \Delta H = -285$ kJ
(d) $\mathrm{CaO}(s) + \mathrm{CO_2}(g) \rightleftharpoons \mathrm{CaCO_3}(s)$ $\quad \Delta H = -176$ kJ

39. ¿Cómo afectará un aumento de la temperatura a cada uno de los siguientes equilibrios? ¿Cómo afectará la disminución del volumen del recipiente de reacción a cada uno de ellos?
(a) $2\mathrm{H_2O}(g) \rightleftharpoons 2\mathrm{H_2}(g) + \mathrm{O_2}(g)$ $\quad \Delta H = 484$ kJ
(b) $\mathrm{N_2}(g) + 3\mathrm{H_2}(g) \rightleftharpoons 2\mathrm{NH_3}(g)$ $\quad \Delta H = -92{,}2$ kJ
(c) $2\mathrm{Br}(g) \rightleftharpoons \mathrm{Br_2}(g)$ $\quad \Delta H = -224$ kJ
(d) $\mathrm{H_2}(g) + \mathrm{I_2}(s) \rightleftharpoons 2\mathrm{HI}(g)$ $\quad \Delta H = 53$ kJ

40. El metanol puede prepararse a partir de monóxido de carbono e hidrógeno a alta temperatura y presión en presencia de un catalizador adecuado.
(a) Escriba la expresión de la constante de equilibrio (K_c) para la reacción reversible
$2H_2(g) + CO(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g) \qquad \Delta H = -90{,}2\ \text{kJ}$
(b) ¿Qué ocurrirá con las concentraciones de H_2, CO y CH_3OH en equilibrio si se añade más H_2?
(c) ¿Qué ocurrirá con las concentraciones de H_2, CO y CH_3OH en equilibrio si se elimina el CO?
(d) ¿Qué ocurrirá con las concentraciones de H_2, CO y CH_3OH en equilibrio si se añade CH_3OH?
(e) ¿Qué ocurrirá con las concentraciones de H_2, CO y CH_3OH en equilibrio si se aumenta la temperatura del sistema?
(f) ¿Qué ocurrirá con las concentraciones de H_2, CO y CH_3OH en equilibrio si se añade más catalizador?

41. El nitrógeno y el oxígeno reaccionan a altas temperaturas.
(a) Escriba la expresión de la constante de equilibrio (K_c) para la reacción reversible
$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) \qquad \Delta H = 181\ \text{kJ}$
(b) ¿Qué ocurrirá con las concentraciones de N_2, O_2 y NO en equilibrio si se añade más O_2?
(c) ¿Qué ocurrirá con las concentraciones de N_2, O_2 y NO en equilibrio si se elimina el N_2?
(d) ¿Qué ocurrirá con las concentraciones de N_2, O_2 y NO en equilibrio si se añade NO?
(e) ¿Qué ocurrirá con las concentraciones de N_2, O_2 y NO en equilibrio si se disminuye el volumen del recipiente de reacción?
(f) ¿Qué ocurrirá con las concentraciones de N_2, O_2 y NO en equilibrio si se aumenta la temperatura del sistema?
(g) ¿Qué ocurrirá con las concentraciones de N_2, O_2 y NO en equilibrio si se añade un catalizador?

42. El gas de agua, una mezcla de H_2 y CO, es un importante combustible industrial producido por la reacción del vapor con el coque al rojo vivo, esencialmente carbono puro.
(a) Escriba la expresión de la constante de equilibrio para la reacción reversible
$C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g) \qquad \Delta H = 131{,}30\ \text{kJ}$
(b) ¿Qué ocurrirá con la concentración de cada reactivo y producto en equilibrio si se añade más C?
(c) ¿Qué ocurrirá con la concentración de cada reactivo y producto en equilibrio si se elimina el H_2O?
(d) ¿Qué ocurrirá con la concentración de cada reactivo y producto en el equilibrio si se añade CO?
(e) ¿Qué ocurrirá con la concentración de cada reactivo y producto en el equilibrio si se aumenta la temperatura del sistema?

43. El hierro metálico puro puede producirse mediante la reducción del óxido de hierro(III) con gas hidrógeno.
(a) Escriba la expresión de la constante de equilibrio (K_c) para la reacción reversible
$Fe_2O_3(s) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2Fe(s) + 3H_2O(g) \qquad \Delta H = 98{,}7\ \text{kJ}$
(b) ¿Qué ocurrirá con la concentración de cada reactivo y producto en equilibrio si se añade más Fe?
(c) ¿Qué ocurrirá con la concentración de cada reactante y producto en equilibrio si se elimina el H_2O?
(d) ¿Qué ocurrirá con la concentración de cada reactivo y producto en el equilibrio si se añade H_2?
(e) ¿Qué ocurrirá con la concentración de cada reactivo y producto en el equilibrio si se disminuye el volumen del recipiente de reacción?
(f) ¿Qué ocurrirá con la concentración de cada reactivo y producto en el equilibrio si se aumenta la temperatura del sistema?

44. El amoníaco es una base débil que reacciona con el agua según esta ecuación:
$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$
¿Alguno de los siguientes elementos aumentará el porcentaje de amoníaco que se convierte en ion de amonio en el agua?
(a) Adición de NaOH
(b) Adición de HCl
(c) Adición de NH_4Cl

45. El ácido acético es un ácido débil que reacciona con el agua según esta ecuación:
$CH_3CO_2H(aq) + H_2O(aq) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2{}^-(aq)$
¿Alguno de los siguientes elementos aumentará el porcentaje de ácido acético que reacciona y produce un ion de $CH_3CO_2{}^-$?
(a) Adición de HCl
(b) Adición de NaOH
(c) Adición de $NaCH_3CO_2$

46. Proponga dos formas de reducir la concentración de equilibrio de Ag^+ en una solución de Na^+, Cl^-, Ag^+ y $NO_3{}^-$, en contacto con el AgCl sólido
$Na^+(aq) + Cl^-(aq) + Ag^+(aq) + NO_3{}^-(aq) \rightleftharpoons AgCl(s) + Na^+(aq) + NO_3{}^-(aq)$
$\Delta H = -65{,}9\ \text{kJ}$

47. ¿Cómo puede aumentar la presión del vapor de agua en el siguiente equilibrio?
$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g) \qquad \Delta H = 41\ \text{kJ}$

48. Una solución está saturada de sulfato de plata y contiene un exceso de sulfato de plata sólido:
$Ag_2SO_4(s) \rightleftharpoons 2Ag^+(aq) + SO_4{}^{2-}(aq)$
A esta solución se le añade una pequeña cantidad de sulfato de plata sólido que contiene un isótopo radiactivo de la plata. Al cabo de unos minutos, se toma una muestra de la fase de la solución y el resultado es positivo para los iones de Ag^+ radiactivos. Explique esta observación.

49. Cuando se disuelven cantidades molares iguales de HCl y HOCl por separado en cantidades iguales de agua, la solución de HCl se congela a una temperatura más baja. ¿Qué compuesto tiene la mayor constante de equilibrio para la ionización de ácidos?
(a) HCl
(b) $H^+ + Cl^-$
(c) HOCl
(d) $H^+ + OCl^-$

13.4 Cálculos de equilibrio

50. Una reacción se representa con esta ecuación: $A(aq) + 2B(aq) \rightleftharpoons 2C(aq) \qquad K_c = 1 \times 10^3$
(a) Escriba la expresión matemática de la constante de equilibrio.
(b) Utilizando concentraciones ≤1 *M*, identifique dos conjuntos de concentraciones que describan una mezcla de A, B y C en equilibrio.

51. Una reacción se representa con esta ecuación: $2W(aq) \rightleftharpoons X(aq) + 2Y(aq) \qquad K_c = 5 \times 10^{-4}$
(a) Escriba la expresión matemática de la constante de equilibrio.
(b) Utilizando concentraciones de ≤1 *M*, identifique dos conjuntos de concentraciones que describan una mezcla de W, X e Y en equilibrio.

52. ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio a 500 °C para la formación de NH_3 según la siguiente ecuación?
$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$
Se halló que una mezcla en equilibrio de $NH_3(g)$, $H_2(g)$ y $N_2(g)$ a 500 °C contenía 1,35 *M* de H_2, 1,15 *M* de N_2 y $4{,}12 \times 10^{-1}$ *M* de NH_3.

53. El hidrógeno se prepara comercialmente mediante la reacción del metano y el vapor de agua a temperaturas elevadas.
$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons 3H_2(g) + CO(g)$
¿Cuál es la constante de equilibrio para la reacción si una mezcla en equilibrio contiene gases con las siguientes concentraciones? CH_4, 0,126 *M*; H_2O, 0,242 *M*; CO, 0,126 *M*; H_2 1,15 *M* a una temperatura de 760 °C?

54. Una muestra de 0,72 mol de PCl_5 se introduce en un recipiente de 1,00 L y se calienta. En equilibrio, el recipiente contiene 0,40 mol de $PCl_3(g)$ y 0,40 mol de $Cl_2(g)$. Calcule el valor de la constante de equilibrio para la descomposición de PCl_5 en PCl_3 y Cl_2 a esta temperatura.

55. A 1 atm y 25 °C, el NO_2 con una concentración inicial de 1,00 *M* se descompone en 0,0033% en NO y O_2. Calcule el valor de la constante de equilibrio para la reacción.
$2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + O_2(g)$

56. Calcule el valor de la constante de equilibrio K_P para la reacción $2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NOCl(g)$ de estas presiones de equilibrio: NO, 0,050 atm; Cl_2, 0,30 atm; NOCl, 1,2 atm.

57. Cuando se calienta, el vapor de yodo se disocia según esta ecuación:
$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$
A 1274 K, una muestra presenta una presión parcial de I_2 de 0,1122 atm y una presión parcial debida a los átomos de I de 0,1378 atm. Determine el valor de la constante de equilibrio, K_P, para la descomposición a 1274 K.

58. Una muestra de cloruro de amonio se calentó en un recipiente cerrado.
$NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$
En equilibrio, la presión del $NH_3(g)$ resultó ser de 1,75 atm. ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio K_P para la descomposición a esta temperatura?

59. A una temperatura de 60 °C, la presión de vapor del agua es de 0,196 atm. ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio K_P para el equilibrio de vaporización a 60 °C?
$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$

60. Complete las siguientes tablas ICE parciales.

(a)

	$2SO_3(g)$	$\rightleftharpoons$	$2SO_2(g)+$	$O_2(g)$
cambio	___		___	$+x$

(b)

	$4NH_3(g)$	$+3O_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2N_2(g)+$	$6H_2O(g)$
cambio	___	$+x$		___	___

(c)

	$2CH_4(g)$	$\rightleftharpoons$	$C_2H_2(g)+$	$3H_2(g)$
cambio	___		$+x$	___

(d)

	$CH_4(g)+$	$H_2O(g)$	$\rightleftharpoons$	$CO(g)+$	$3H_2(g)$
cambio	___	$+x$		___	___

(e)

$NH_4Cl(s)$	$\rightleftharpoons$	$NH_3(g)+$	$HCl(g)$
cambio		$+x$	___

(f)

$Ni(s)+$	$4CO(g)$	$\rightleftharpoons$	$Ni(CO)_4(g)$
cambio	$+x$		___

61. Complete las siguientes tablas ICE parciales.

(a)

	$2H_2(g)+$	$O_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2H_2O(g)$
cambio	___	___		$+x$

(b)

	$CS_2(g)+$	$4H_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$CH_4(g)+$	$2H_2S(g)$
cambio	$+x$	___		___	___

(c)

	$H_2(g)+$	$Cl_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2HCl(g)$
cambio	$+x$	___		___

(d)

	$2NH_3(g)$	$+2O_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$N_2O(g)+$	$3H_2O(g)$
cambio	___	___		___	$+x$

(e)

$NH_4HS(s)$	$\rightleftharpoons$	$NH_3(g)+$	$H_2S(g)$
cambio		$+x$	___

(f)

$Fe(s)+$	$5CO(g)$	$\rightleftharpoons$	$Fe(CO)_5(g)$
cambio	___		$+x$

62. ¿Por qué no se especifican cambios para el Ni en la parte (f) del Ejercicio 13.60? ¿Qué propiedad de Ni cambia?

63. ¿Por qué no se especifican cambios para el NH_4HS en la parte (e) del Ejercicio 13.61? ¿Qué propiedad del NH_4HS cambia?

64. El análisis de los gases en un recipiente de reacción sellado que contiene NH_3, N_2 y H_2 en equilibrio a 400 °C estableció que la concentración de N_2 era de 1,2 *M* y la de H_2 de 0,24 *M*.

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad K_c = 0{,}50 \text{ a } 400\ ^\circ\text{C}$

Calcule la concentración molar en equilibrio del NH_3.

65. Calcule el número de moles de HI que están en equilibrio con 1,25 mol de H_2 y 1,25 mol de I_2 en un matraz de 5,00 L a 448 °C.

$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI \qquad K_c = 50{,}2 \text{ a } 448\ ^\circ\text{C}$

66. ¿Cuál es la presión del BrCl en una mezcla en equilibrio de Cl_2, Br_2 y BrCl si la presión del Cl_2 en la mezcla es de 0,115 atm y la presión del Br_2 en la mezcla es de 0,450 atm?

$Cl_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2BrCl(g) \qquad K_P = 4{,}7 \times 10^{-2}$

67. ¿Cuál es la presión del CO_2 en una mezcla en equilibrio que contiene 0,50 atm de H_2, 2,0 atm de H_2O y 1,0 atm de CO a 990 °C?

$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g) \qquad K_P = 1{,}6 \text{ a } 990\ ^\circ\text{C}$

68. El cobalto metálico puede prepararse reduciendo el óxido de cobalto(II) con monóxido de carbono.

$CoO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Co(s) + CO_2(g) \qquad K_c = 4{,}90 \times 10^2 \text{ a } 550\ ^\circ\text{C}$

¿Qué concentración de CO queda en una mezcla en equilibrio con $[CO_2]$ = 0,100 *M*?

69. El carbono reacciona con el vapor de agua a temperaturas elevadas.

$C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g) \qquad K_c = 0{,}2 \text{ a } 1.000\ ^\circ\text{C}$

Suponiendo que una mezcla de reacción contiene inicialmente solo reactivos, ¿cuál es la concentración de CO en una mezcla en equilibrio con $[H_2O]$ = 0,500 *M* a 1.000 °C?

70. El sulfato de sodio 10-hidratado, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, se deshidrata según la ecuación

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O(s) \rightleftharpoons Na_2SO_4(s) + 10H_2O(g) \qquad K_P = 4{,}08 \times 10^{-25} \text{ a } 25\ ^\circ\text{C}$

¿Cuál es la presión del vapor de agua en equilibrio con una mezcla de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ y $NaSO_4$?

71. El cloruro de calcio hexahidrato, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, se deshidrata según la ecuación

$CaCl_2 \cdot 6H_2O(s) \rightleftharpoons CaCl_2(s) + 6H_2O(g) \qquad K_P = 5{,}09 \times 10^{-44} \text{ a } 25\ ^\circ\text{C}$

¿Cuál es la presión del vapor de agua en equilibrio con una mezcla de $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ y $CaCl_2$ a 25 °C?

72. Un estudiante ha resuelto el siguiente problema y ha calculado que las concentraciones de equilibrio son $[SO_2]$ = 0,590 *M*, $[O_2]$ = 0,0450 *M* y $[SO_3]$ = 0,260 *M*. ¿Cómo podría este estudiante comprobar el trabajo sin volver a resolver el problema? El problema era: Para la siguiente reacción a 600 °C:

$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \qquad K_c = 4{,}32$

73. Un estudiante resolvió el siguiente problema y calculó que $[N_2O_4]$ = 0,16 *M* en equilibrio. ¿Cómo pudo este estudiante reconocer que la respuesta era incorrecta sin volver a resolver el problema? El problema era: ¿Cuál es la concentración de equilibrio de N_2O_4 en una mezcla formada por una muestra de NO_2 con una concentración de 0,10 *M*?

$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) \qquad K_c = 160$

74. Supongamos que el cambio en la concentración de N_2O_4 es lo suficientemente pequeño como para despreciarlo en el siguiente problema.

(a) Calcule la concentración de equilibrio de ambas especies en 1,00 L de una solución preparada a partir de 0,129 mol de N_2O_4 con cloroformo como solvente.

$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \qquad K_c = 1{,}07 \times 10^{-5}$ en cloroformo

(b) Confirme que el cambio es lo suficientemente pequeño como para ser despreciado.

75. Supongamos que el cambio en la concentración de $COCl_2$ es lo suficientemente pequeño como para despreciarlo en el siguiente problema.

(a) Calcule la concentración de equilibrio de todas las especies en una mezcla de equilibrio que resulta de la descomposición del $COCl_2$ con una concentración inicial de 0,3166 *M*.

$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g) \qquad K_c = 2{,}2 \times 10^{-10}$

(b) Confirme que el cambio es lo suficientemente pequeño como para ser despreciado.

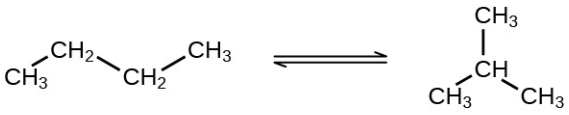
76. Supongamos que el cambio de presión del H_2S es lo suficientemente pequeño como para despreciarlo en el siguiente problema.
(a) Calcule las presiones de equilibrio de todas las especies en una mezcla en equilibrio que resulta de la descomposición del H_2S con una presión inicial de 0,824 atm.
$2H_2S(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + S_2(g) \qquad K_P = 2{,}2 \times 10^{-6}$
(b) Confirme que el cambio es lo suficientemente pequeño como para ser despreciado.

77. ¿Cuáles son todas las concentraciones después de que una mezcla que contiene $[H_2O]$ = 1,00 *M* y $[Cl_2O]$ = 1,00 *M* llegue al equilibrio a 25 °C?
$H_2O(g) + Cl_2O(g) \rightleftharpoons 2HOCl(g) \qquad K_c = 0{,}0900$

78. ¿Cuáles son las concentraciones de PCl_5, PCl_3 y Cl_2 en una mezcla en equilibrio producida por la descomposición de una muestra de PCl_5 puro con $[PCl_5]$ = 2,00 *M*?
$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g) \qquad K_c = 0{,}0211$

79. Calcula el número de gramos de HI que están en equilibrio con 1,25 mol de H_2 y 63,5 g de yodo a 448 °C.
$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI \qquad K_c = 50{,}2 \text{ a } 448\ ^\circ C$

80. El butano existe en dos isómeros, el *n*–butano y el isobutano.



n-butano isobutano

K_P = 2,5 a 25 °C
¿Cuál es la presión del isobutano en un recipiente de los dos isómeros en equilibrio con una presión total de 1,22 atm?

81. ¿Cuál es la masa mínima de $CaCO_3$ necesaria para establecer el equilibrio a una determinada temperatura en un recipiente de 6,50 L si la constante de equilibrio (K_c) es 0,50 para la reacción de descomposición del $CaCO_3$ a esa temperatura?
$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$

82. La constante de equilibrio (K_c) para esta reacción es de 1,60 a 990 °C:
$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$
Calcule el número de moles de cada componente en la mezcla final en equilibrio obtenida al añadir 1,00 mol de H_2, 2,00 mol de CO_2, 0,750 mol de H_2O y 1,00 mol de CO a un recipiente de 5,00 L a 990 °C.

83. En un recipiente de 3,0 L, se miden las siguientes presiones parciales de equilibrio: N_2, 190 torr; H_2, 317 torr; NH_3, $1{,}00 \times 10^3$ torr.
$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$
(a) ¿Cómo cambiarán las presiones parciales de H_2, N_2 y NH_3 si se elimina el H_2 del sistema? ¿Aumentarán, disminuirán o permanecerán igual?
b) Se retira el hidrógeno del recipiente hasta que la presión parcial del nitrógeno, en equilibrio, sea de 250 torr. Calcule las presiones parciales de las otras sustancias en las nuevas condiciones.

84. La constante de equilibrio (K_c) para esta reacción es 5,0 a una temperatura determinada.
$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$
(a) En el análisis, se determinó que una mezcla en equilibrio de las sustancias presentes a la temperatura dada contiene 0,20 mol de CO, 0,30 mol de vapor de agua y 0,90 mol de H_2 en un litro. ¿Cuántos moles de CO_2 había en la mezcla en equilibrio?
(b) Manteniendo la misma temperatura, se añadió más H_2 al sistema y se eliminó parte del vapor de agua por secado. De este modo, se estableció una nueva mezcla en equilibrio que contenía 0,40 mol de CO, 0,30 mol de vapor de agua y 1,2 mol de H_2 en un litro. ¿Cuántos moles de CO_2 había en la nueva mezcla de equilibrio? Compárelo con la cantidad de la parte (a) y discuta si el segundo valor es razonable. Explique cómo es posible que la concentración de vapor de agua sea la misma en las dos soluciones de equilibrio aunque se haya eliminado parte del vapor antes de establecer el segundo equilibrio.

85. El pentacloruro de antimonio se descompone según esta ecuación:
$$\mathrm{SbCl_5}(g) \rightleftharpoons \mathrm{SbCl_3}(g) + \mathrm{Cl_2}(g)$$
Una mezcla en equilibrio en un matraz de 5,00 L a 448 °C contiene 3,85 g de $SbCl_5$, 9,14 g de $SbCl_3$ y 2,84 g de Cl_2. ¿Cuántos gramos de cada uno se encontrarán si la mezcla se transfiere a un matraz de 2,00 L a la misma temperatura?

86. Considere el equilibrio
$$4\mathrm{NO_2}(g) + 6\mathrm{H_2O}(g) \rightleftharpoons 4\mathrm{NH_3}(g) + 7\mathrm{O_2}(g)$$
(a) ¿Cuál es la expresión de la constante de equilibrio (K_c) de la reacción?
(b) ¿Cómo debe cambiar la concentración de NH_3 para alcanzar el equilibrio si el cociente de reacción es menor que la constante de equilibrio?
(c) Si la reacción estuviera en equilibrio, ¿cómo afectaría un aumento del volumen del recipiente de reacción a la presión del NO_2?
(d) Si el cambio en la presión del NO_2 es de 28 torr cuando la mezcla de los cuatro gases alcanza el equilibrio, ¿cuánto cambiará la presión del O_2?

87. La unión del oxígeno por parte de la hemoglobina (Hb), que produce oxihemoglobina (HbO_2), está parcialmente regulada por la concentración de H_3O^+ y CO_2 disuelto en la sangre. Aunque el equilibrio es complicado, se puede resumir como
$$\mathrm{HbO_2}(aq) + \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{CO_2}(g) \rightleftharpoons \mathrm{CO_2{-}Hb{-}H^+} + \mathrm{O_2}(g) + \mathrm{H_2O}(l)$$
(a) Escriba la expresión de la constante de equilibrio para esta reacción.
(b) Explique por qué la producción de ácido láctico y CO_2 en un músculo durante el esfuerzo estimula la liberación de O_2 de la oxihemoglobina en la sangre que pasa por el músculo.

88. El N_2O_3 líquido es de color azul oscuro a bajas temperaturas, pero el color se desvanece y se vuelve verdoso a temperaturas más altas a medida que el compuesto se descompone en NO y NO_2. A 25 °C, se ha establecido un valor de $K_P = 1{,}91$ para esta descomposición. Si se colocan 0,236 mol de N_2O_3 en un recipiente de 1,52 L a 25 °C, calcule las presiones parciales en equilibrio de $N_2O_3(g)$, $NO_2(g)$ y $NO(g)$.

89. Un recipiente de 1,00 L a 400 °C contiene las siguientes concentraciones de equilibrio: N_2, 1,00 *M*; H_2, 0,50 *M*; y NH_3, 0,25 *M*. ¿Cuántos moles de hidrógeno deben retirarse del recipiente para aumentar la concentración de nitrógeno a 1,1 *M*? La reacción en equilibrio es
$$\mathrm{N_2}(g) + 3\mathrm{H_2}(g) \rightleftharpoons 2\mathrm{NH_3}(g)$$

CAPÍTULO 14
Equilibrios ácido-base



FIGURA 14.1 Los sumideros como este son el resultado de las reacciones entre las aguas subterráneas ácidas y las formaciones rocosas básicas, como la piedra caliza (créditos: modificación del trabajo de Emil Kehnel).

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

14.1 Ácidos y Bases de Brønsted-Lowry
14.2 pH y pOH
14.3 Fuerza relativa de los ácidos y las bases
14.4 Hidrólisis de sales
14.5 Ácidos polipróticos
14.6 Tampones
14.7 Titulaciones ácido-base

INTRODUCCIÓN El agua líquida es esencial para la vida en nuestro planeta y la química en la que intervienen los iones característicos del agua, H^+ y OH^-, se encuentra ampliamente en la naturaleza y en la sociedad. Como se introdujo en otro capítulo de este texto, la química ácido-base implica la transferencia de iones de hidrógeno desde los donantes (ácidos) a los aceptores (bases). Estas reacciones de transferencia de H+ son reversibles, y los equilibrios establecidos por los sistemas ácido-base son aspectos esenciales de fenómenos que van desde la formación de sumideros (Figura 14.1) hasta el transporte de oxígeno en el cuerpo humano. En este capítulo se profundizará en la química ácido-base haciendo hincapié en los aspectos de equilibrio de esta importante clase de reacciones.

14.1 Ácidos y Bases de Brønsted-Lowry

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

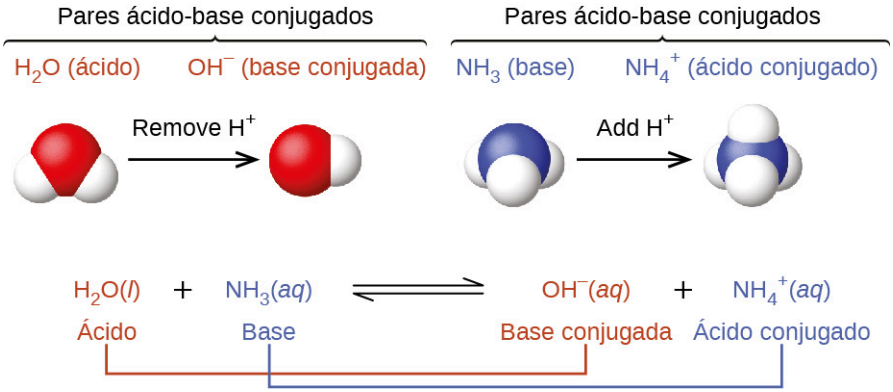
Al final de esta sección, podrá:

- Identificar los ácidos, las bases y los pares ácido-base conjugados según la definición de Brønsted-Lowry
- Escribir ecuaciones para reacciones de ionización de ácidos y bases
- Utilizar la constante de producto iónico del agua para calcular las concentraciones de iones de hidronio e hidróxido
- Describir el comportamiento ácido-base de las sustancias anfipróticas

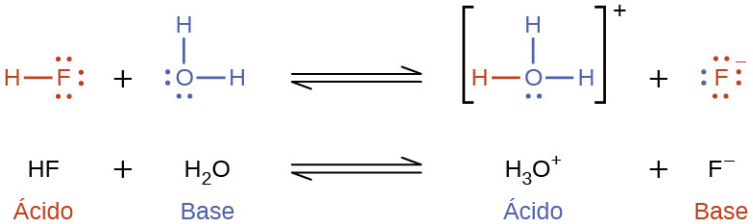
La clase de reacción ácido-base se ha estudiado durante bastante tiempo. En 1680, Robert Boyle informó sobre las características de las soluciones ácidas, entre ellas su capacidad de disolver muchas sustancias, cambiar los colores de ciertos tintes naturales y perder estas características tras entrar en contacto con soluciones alcalinas (básicas). En el siglo XVIII se reconoció que los ácidos tienen un sabor agrio, reaccionan con la piedra caliza para liberar una sustancia gaseosa (que ahora se conoce como CO_2) e interactúan con los álcalis para formar sustancias neutras. En 1815, Humphry Davy contribuyó en gran medida al desarrollo del concepto moderno de ácido-base al demostrar que el hidrógeno es el constituyente esencial de los ácidos. Por esa misma época, Joseph Louis Gay-Lussac llegó a la conclusión de que los ácidos son sustancias que pueden neutralizar las bases y que estas dos clases de sustancias solo pueden definirse entre sí. La importancia del hidrógeno se reafirmó en 1884, cuando Svante Arrhenius definió un ácido como un compuesto que se disuelve en el agua para producir cationes de hidrógeno (ahora reconocidos como iones de hidronio) y una base como un compuesto que se disuelve en el agua para producir aniones de hidróxido.

Johannes Brønsted y Thomas Lowry propusieron en 1923 una descripción más general en la que los ácidos y las bases se definían en términos de transferencia de iones de hidrógeno, H^+. (Observe que estos iones de hidrógeno suelen denominarse simplemente *protones*, ya que esa partícula subatómica es el único componente de los cationes derivados del isótopo más abundante del hidrógeno, ^1H.) Un compuesto que dona un protón a otro compuesto se llama **ácido de Brønsted-Lowry**, y un compuesto que acepta un protón se llama **base de Brønsted-Lowry**. Una reacción ácido-base es, por tanto, la transferencia de un protón de un donante (ácido) a un aceptor (base).

El concepto de *pares conjugados* es útil para describir las reacciones ácido-base de Brønsted-Lowry (y también otras reacciones reversibles). Cuando un ácido dona H^+, la especie que queda se llama **base conjugada** del ácido porque reacciona como aceptor de protones en la reacción inversa. Así mismo, cuando una base acepta H^+, se convierte en su **ácido conjugado**. La reacción entre el agua y el amoníaco ilustra esta idea. En la reacción directa, el agua actúa como un ácido donando un protón al amoníaco y convirtiéndose posteriormente en un ion de hidróxido, OH^-, la base conjugada del agua. El amoníaco actúa como una base al aceptar este protón, convirtiéndose en un ion de amonio, NH_4^+, el ácido conjugado del amoníaco. En sentido inverso, un ion de hidróxido actúa como base al aceptar un protón del ion de amonio, que actúa como ácido.

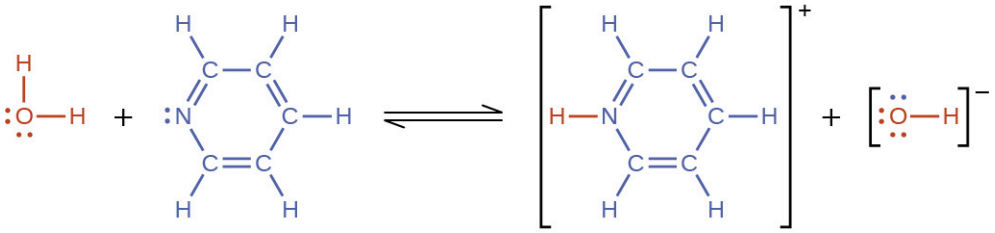


La reacción entre un ácido de Brønsted-Lowry y el agua se denomina **ionización de ácidos**. Por ejemplo, cuando el fluoruro de hidrógeno se disuelve en el agua y se ioniza, los protones se transfieren de las moléculas de fluoruro de hidrógeno a las moléculas de agua, formando iones de hidronio e iones de fluoruro:



La **ionización de la base** de una especie se produce cuando acepta protones de las moléculas de agua. En el siguiente ejemplo, las moléculas de piridina, C_5NH_5, sufren una ionización de la base cuando se disuelven en agua,

formando iones de hidróxido y piridinio:



H_2O + C_5NH_5 ⇌ $C_5NH_6^+$ + OH^-

Ácido Base Ácido Base

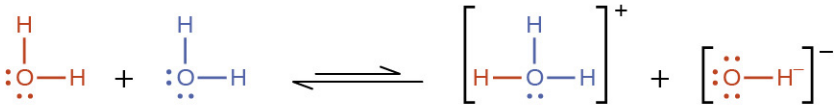
Las reacciones de ionización anteriores sugieren que el agua puede funcionar como base (como en su reacción con el fluoruro de hidrógeno) y como ácido (como en su reacción con el amoníaco). Las especies capaces de donar o aceptar protones se denominan **anfipáticas** o, más generalmente, **anfóteras**, término que puede utilizarse para los ácidos y las bases según definiciones distintas a la de Brønsted-Lowry. Las siguientes ecuaciones muestran las dos posibles reacciones ácido-base para dos especies anfipróticas, el ion de bicarbonato y el agua:

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \qquad CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \qquad H_2CO_3(aq) + OH^-(aq)$$

La primera ecuación representa la reacción del bicarbonato como ácido con el agua como base, mientras que la segunda representa la reacción del bicarbonato como base con el agua como ácido. Cuando se añade bicarbonato al agua, estos dos equilibrios se establecen simultáneamente y la composición de la solución resultante puede determinarse mediante cálculos de equilibrio adecuados, como se describe más adelante en este capítulo.

En estado líquido, las moléculas de una sustancia anfiprótica pueden reaccionar entre sí, como se ilustra para el agua en las siguientes ecuaciones:



H_2O + H_2O ⇌ H_3O^+ + OH^-

Ácido Base Ácido Base

El proceso en el que moléculas similares reaccionan para formar iones se denomina **autoionización**. El agua líquida sufre una autoionización muy leve; a 25 °C, aproximadamente dos de cada mil millones de moléculas de agua están ionizadas. El alcance del proceso de autoionización del agua se refleja en el valor de su constante de equilibrio, el **producto iónico del agua, K_w**:

$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

La ligera ionización del agua pura se refleja en el valor pequeño de la constante de equilibrio; a 25 °C, K_w tiene un valor de $1{,}0 \times 10^{-14}$. El proceso es endotérmico, por lo que el grado de ionización y las concentraciones resultantes de iones de hidronio e iones de hidróxido aumentan con la temperatura. Por ejemplo, a 100 °C, el valor de K_w es de aproximadamente $5{,}6 \times 10^{-13}$, aproximadamente 50 veces mayor que el valor a 25 °C.

EJEMPLO 14.1

Concentraciones de iones en el agua pura

¿Cuál es la concentración de iones de hidronio y de iones de hidróxido en el agua pura a 25 °C?

Solución

La autoionización del agua produce el mismo número de iones de hidronio e hidróxido. Por lo tanto, en el agua pura,

$[H_3O^+] = [OH^-] = x$. A 25 °C:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = (x)(x) = x^2 = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

Así que:

$$x = [H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{1{,}0 \times 10^{-14}} = 1{,}0 \times 10^{-7}\ M$$

La concentración de iones de hidronio y de iones de hidróxido es la misma, $1{,}0 \times 10^{-7}$ *M*.

Compruebe lo aprendido

El producto iónico del agua a 80 °C es de $2{,}4 \times 10^{-13}$. ¿Cuáles son las concentraciones de los iones de hidronio e hidróxido en el agua pura a 80 °C?

Respuesta:

$[H_3O^+] = [OH^-] = 4{,}9 \times 10^{-7}\ M$

EJEMPLO 14.2

La relación inversa entre $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$

Una solución de un ácido en agua tiene una concentración de iones de hidronio de $2{,}0 \times 10^{-6}$ *M*. ¿Cuál es la concentración del ion de hidróxido a 25 °C?

Solución

Utilice el valor del producto iónico del agua a 25 °C

$$2H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

para calcular la concentración de equilibrio que falta.

El reordenamiento de la expresión de K_w muestra que $[OH^-]$ es inversamente proporcional a $[H_3O^+]$:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{2{,}0 \times 10^{-6}} = 5{,}0 \times 10^{-9}$$

En comparación con el agua pura, una solución de ácido presenta una mayor concentración de iones de hidronio (debido a la ionización del ácido) y una concentración proporcionalmente menor de iones de hidróxido. Esto puede explicarse a través del principio de Le Châtelier como un desplazamiento a la izquierda del equilibrio de autoionización del agua resultante de la perturbación por el aumento de la concentración de iones de hidronio.

La sustitución de las concentraciones de iones en la expresión K_w confirma este cálculo, dando como resultado el valor esperado:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = (2{,}0 \times 10^{-6})(5{,}0 \times 10^{-9}) = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es la concentración de iones de hidronio en una solución acuosa con una concentración de iones de hidróxido de 0,001 *M* a 25 °C?

Respuesta:

$[H_3O^+] = 1 \times 10^{-11}\ M$

EJEMPLO 14.3

Representación del comportamiento ácido-base de una sustancia anfotérica

Escriba ecuaciones separadas que representen la reacción de HSO_3^-

(a) como un ácido con OH^-

(b) como base con HI

Solución

(a) $HSO_3^-(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons SO_3^{2-}(aq) + H_2O(l)$

(b) $HSO_3^-(aq) + HI(aq) \rightleftharpoons H_2SO_3(aq) + I^-(aq)$

Compruebe lo aprendido

Escriba ecuaciones separadas que representen la reacción de $H_2PO_4^-$

(a) como base con HBr

(b) como un ácido con OH^-

Respuesta:

(a) $H_2PO_4^-(aq) + HBr(aq) \rightleftharpoons H_3PO_4(aq) + Br^-(aq)$; (b) $H_2PO_4^-(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l)$

14.2 pH y pOH

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Explicar la caracterización de las soluciones acuosas como ácidas, básicas o neutras
- Expresar las concentraciones de iones de hidronio e hidróxido en las escalas de pH y pOH
- Realizar cálculos que relacionen el pH y el pOH

Como se ha comentado anteriormente, los iones de hidronio e hidróxido están presentes tanto en el agua pura como en todas las soluciones acuosas, y sus concentraciones son inversamente proporcionales, tal y como determina el producto iónico del agua (K_w). Las concentraciones de estos iones en una solución suelen ser determinantes para las propiedades de esta y el comportamiento químico de sus otros solutos, y se ha desarrollado un vocabulario específico para describir estas concentraciones en términos relativos. Una solución es **neutra** si contiene concentraciones iguales de iones de hidronio e hidróxido; **ácida** si contiene una mayor concentración de iones de hidronio que de hidróxido; y **básica** si contiene una menor concentración de iones de hidronio que de hidróxido.

Un medio habitual para expresar cantidades que pueden abarcar muchos órdenes de magnitud es utilizar una escala logarítmica. Una de estas escalas, muy popular para las concentraciones químicas y las constantes de equilibrio, se basa en la función p, definida como se muestra, donde "X" es la cantidad de interés y "log" es el logaritmo de base 10:

$$\text{pX} = -\log \text{X}$$

Por lo tanto, el **pH** de una solución se define como se muestra aquí, donde $[H_3O^+]$ es la concentración molar del ion de hidronio en la solución:

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+]$$

Reordenando esta ecuación para aislar la molaridad del ion de hidronio se obtiene la expresión equivalente:

$$[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Así mismo, la molaridad del ion de hidróxido puede expresarse como una función p, o **pOH**:

$$\text{pOH} = -\log [OH^-]$$

o

$$[OH^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

Finalmente, la relación entre estas dos concentraciones de iones expresadas como funciones p se deduce fácilmente de la expresión K_w:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

$$-\log K_w = -\log\left([H_3O^+][OH^-]\right) = -\log[H_3O^+] + -\log[OH^-]$$

$$pK_w = pH + pOH$$

A 25 °C, el valor de K_w es de $1,0 \times 10^{-14}$, y por tanto:

$$14,00 = pH + pOH$$

Como se mostró en el Ejemplo 14.1, la molaridad del ion de hidronio en el agua pura (o en cualquier solución neutra) es de $1,0 \times 10^{-7}$ *M* a 25 °C. Por tanto, el pH y el pOH de una solución neutra a esta temperatura son:

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(1,0 \times 10^{-7}) = 7,00$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(1,0 \times 10^{-7}) = 7,00$$

Así pues, *a esta temperatura*, las soluciones ácidas son las que tienen molaridades de iones de hidronio superiores a $1,0 \times 10^{-7}$ *M* y molaridades de iones de hidróxido inferiores a $1,0 \times 10^{-7}$ *M* (correspondiente a valores de pH inferiores a 7,00 y de pOH superiores a 7,00). Las soluciones básicas son las que tienen moléculas de iones de hidronio inferiores a $1,0 \times 10^{-7}$ *M* y molaridades de iones de hidróxido superiores a $1,0 \times 10^{-7}$ *M* (correspondiente a valores de pH superiores a 7,00 y de pOH inferiores a 7,00).

Dado que la constante de autoionización K_w depende de la temperatura, estas correlaciones entre los valores de pH y los adjetivos ácido/neutral/básico serán diferentes a temperaturas distintas de 25 °C. Por ejemplo, el ejercicio "Compruebe su aprendizaje" que acompaña al Ejemplo 14.1 mostró que la molaridad de hidronio del agua pura a 80 °C es de $4,9 \times 10^{-7}$ *M*, lo que corresponde a valores de pH y pOH de:

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(4,9 \times 10^{-7}) = 6,31$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(4,9 \times 10^{-7}) = 6,31$$

A esta temperatura, entonces, las soluciones neutras presentan un pH = pOH = 6,31, las soluciones ácidas presentan un pH inferior a 6,31 y un pOH superior a 6,31, mientras que las soluciones básicas presentan un pH superior a 6,31 y un pOH inferior a 6,31. Esta distinción puede ser importante a la hora de estudiar ciertos procesos que ocurren a otras temperaturas, como las reacciones enzimáticas en organismos de sangre caliente a una temperatura en torno a los 36–40 °C. A menos que se indique lo contrario, se supone que las referencias a los valores de pH son los de 25 °C (Tabla 14.1).

Resumen de las relaciones para las soluciones ácidas, básicas y neutras

Clasificación	Concentraciones relativas de iones	pH a 25 °C
ácida	$[H_3O^+] > [OH^-]$	pH < 7
neutra	$[H_3O^+] = [OH^-]$	pH = 7
básica	$[H_3O^+] < [OH^-]$	pH > 7

TABLA 14.1

La Figura 14.2 muestra las relaciones entre $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, pH y pOH para soluciones clasificadas como ácidas, básicas y neutras.

$[H_3O^+]$ (M)	$[OH^-]$ (M)	pH	pOH	Solución de muestra
10^1	10^{-15}	–1	15	
10^0 or 1	10^{-14}	0	14	1 M HCl
10^{-1}	10^{-13}	1	13	
10^{-2}	10^{-12}	2	12	jugo gástrico; zumo de lima; 1 M CH_3CO_2H (vinagre)
10^{-3}	10^{-11}	3	11	ácido estomacal
10^{-4}	10^{-10}	4	10	vino; zumo de naranja
10^{-5}	10^{-9}	5	9	café
10^{-6}	10^{-8}	6	8	agua de lluvia
10^{-7}	10^{-7}	7	7	agua pura
10^{-8}	10^{-6}	8	6	sangre; agua del océano; bicarbonato de sodio
10^{-9}	10^{-5}	9	5	
10^{-10}	10^{-4}	10	4	leche de magnesia
10^{-11}	10^{-3}	11	3	
10^{-12}	10^{-2}	12	2	amoníaco doméstico, NH_3
10^{-13}	10^{-1}	13	1	lejía
10^{-14}	10^0 or 1	14	0	1 M NaOH
10^{-15}	10^1	15	–1	

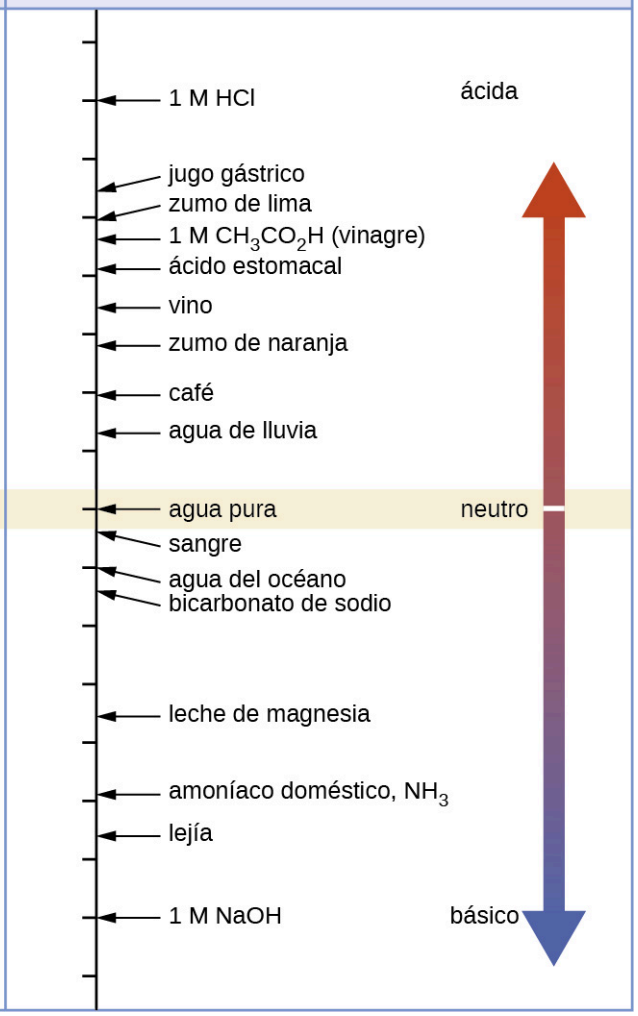


FIGURA 14.2 Las escalas de pH y pOH representan las concentraciones de H_3O^+ y OH^-, respectivamente. Los valores de pH y pOH de algunas sustancias comunes a 25 °C se muestran en este gráfico.

EJEMPLO 14.4

Cálculo del pH a partir de $[H_3O^+]$

¿Cuál es el pH del ácido del estómago, una solución de HCl con una concentración de iones de hidronio de $1,2 \times 10^{-3}$ *M*?

Solución

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log\left[H_3O^+\right] \\ &= -\log(1,2 \times 10^{-3}). \\ &= -(-2,92) = 2,92 \end{aligned}$$

(El uso de los logaritmos se explica en el Apéndice B. Al tomar el logaritmo de un valor, mantenga tantos decimales en el resultado como cifras significativas tenga el valor).

Compruebe lo aprendido

El agua expuesta al aire contiene ácido carbónico, H_2CO_3, debido a la reacción entre el dióxido de carbono y el agua:

$$CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

El agua saturada de aire tiene una concentración de iones de hidronio causada por el CO_2 disuelto de $2{,}0 \times 10^{-6}$ *M*, unas 20 veces mayor que la del agua pura. Calcule el pH de la solución a 25 °C.

Respuesta:
5,70

EJEMPLO 14.5

Cálculo de la concentración de iones de hidronio a partir del pH

Calcule la concentración de iones de hidronio de la sangre, cuyo pH es de 7,3.

Solución

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = 7{,}3$$

$$\log[H_3O^+] = -7{,}3$$

$$[H_3O^+] = 10^{-7{,}3} \text{ o } [H_3O^+] = \text{antilog de } -7{,}3$$

$$[H_3O^+] = 5 \times 10^{-8}\ M$$

(En una calculadora tome el antilog, o el log "inverso", de −7,3, o calcule $10^{-7{,}3}$.)

Compruebe su aprendizaje

Calcule la concentración de iones de hidronio de una solución con un pH de -1,07.

Respuesta:
12 *M*

CÓMO SE INTERCONECTAN LAS CIENCIAS

Ciencias ambientales

El agua de lluvia normal tiene un pH entre 5 y 6 debido a la presencia de CO_2 disuelto que forma ácido carbónico:

$$H_2O(l) + CO_2(g) \longrightarrow H_2CO_3(aq)$$

$$H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HCO_3^-(aq)$$

La lluvia ácida es el agua de lluvia que tiene un pH inferior a 5, debido a que diversos óxidos no metálicos, como CO_2, SO_2, SO_3, NO y NO_2, se disuelven en el agua y reaccionan con ella para formar no solo ácido carbónico, sino también ácido sulfúrico y ácido nítrico. Aquí se muestra la formación y posterior ionización del ácido sulfúrico:

$$H_2O(l) + SO_3(g) \longrightarrow H_2SO_4(aq)$$

$$H_2SO_4(aq) \longrightarrow H^+(aq) + HSO_4^-(aq)$$

El dióxido de carbono está presente de forma natural en la atmósfera porque la mayoría de los organismos lo producen como producto de desecho del metabolismo. El dióxido de carbono también se forma cuando los incendios liberan el carbono almacenado en la vegetación o en los combustibles fósiles. El trióxido de azufre en la atmósfera se produce de forma natural por la actividad volcánica, pero también se origina por la quema de combustibles fósiles, que tienen trazas de azufre, y por el proceso de "calcinación" de minerales de sulfuros metálicos en los procesos de refinado de metales. Los óxidos de nitrógeno se forman en los motores de combustión interna, donde las altas temperaturas hacen posible que el nitrógeno y el oxígeno del aire se combinen químicamente.

La lluvia ácida es un problema particular en las zonas industriales, donde los productos de la combustión y la

fundición se liberan en el aire sin ser despojados de los óxidos de azufre y nitrógeno. En Norteamérica y Europa, hasta la década de 1980, fue responsable de la destrucción de los bosques y los lagos de agua dulce, cuando la acidez de la lluvia acabó con los árboles, dañó el suelo e hizo que los lagos fueran inhabitables para todas las especies, excepto las más tolerantes al ácido. La lluvia ácida también corroe las estatuas y las fachadas de los edificios de mármol y piedra caliza (Figura 14.3). Las normativas que limitan la cantidad de óxidos de azufre y nitrógeno que pueden emitir a la atmósfera la industria y los automóviles han reducido la gravedad de los daños causados por el ácido en los entornos naturales y artificiales de Norteamérica y Europa. Actualmente es un problema creciente en las zonas industriales de China e India.

Para obtener más información sobre la lluvia ácida, visite este sitio web (http://openstax.org/l/16EPA) de la Agencia de Protección Ambiental de los EE. UU.



(a) (b)

FIGURA 14.3 (a) La lluvia ácida hace que los árboles sean más susceptibles a la sequía y a las plagas de insectos, y agota los nutrientes del suelo. (b) También corroe las estatuas talladas en mármol o piedra caliza (créditos: a: modificación del trabajo de Chris M Morris; b: modificación del trabajo de "Eden, Janine and Jim"/Flickr).

EJEMPLO 14.6

Cálculo del pOH

¿Cuáles son el pOH y el pH de una solución de 0,0125-*M* de hidróxido de potasio, KOH?

Solución

El hidróxido de potasio es un compuesto iónico muy soluble y se disocia completamente cuando se disuelve en una solución diluida, formando $[OH^-] = 0{,}0125\ M$:

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log\,[\text{OH}^-] = -\log 0{,}0125 \\ &= -(-1{,}903) = 1{,}903 \end{aligned}$$

El pH se puede hallar a partir del pOH:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14{,}00$$

$$\text{pH} = 14{,}00 - \text{pOH} = 14{,}00 - 1{,}903 = 12{,}10$$

Compruebe lo aprendido

La concentración de iones de hidronio del vinagre es de aproximadamente $4 \times 10^{-3}\ M$. ¿Cuáles son los valores correspondientes de pOH y pH?

Respuesta:

pOH = 11,6, pH = 2,4

La acidez de una solución suele evaluarse experimentalmente mediante la medición de su pH. El pOH de una solución no suele medirse, ya que se calcula fácilmente a partir de un valor de pH determinado experimentalmente. El pH de una solución puede medirse directamente con un medidor de pH (Figura 14.4).



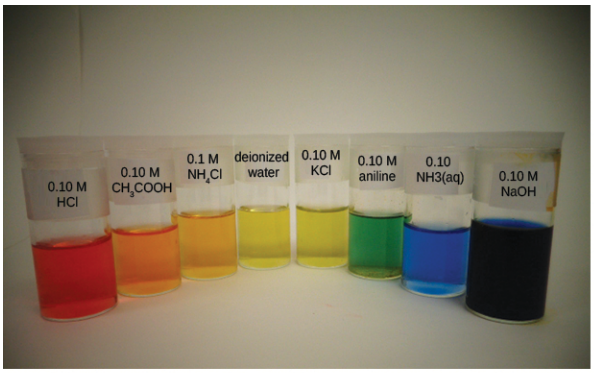
(a)



(b)

FIGURA 14.4 (a) Un medidor de pH de nivel científico utilizado en un laboratorio puede tener una resolución de 0,001 unidades de pH, una exactitud de ± 0,002 unidades de pH y puede costar más de 1.000 dólares. (b) Un medidor de pH portátil tiene una resolución menor (0,01 unidades de pH), una precisión menor (± 0,2 unidades de pH) y un precio mucho menor (créditos b: modificación del trabajo de Jacopo Werther).

El pH de una solución también puede estimarse visualmente utilizando indicadores de color (Figura 14.5). Los equilibrios ácido-base que permiten el uso de estos colorantes indicadores para las mediciones de pH se describen en una sección posterior de este capítulo.



(a)



(b)

FIGURA 14.5 (a) Una solución que contiene una mezcla de colorantes, denominada indicador universal, adquiere diferentes colores en función de su pH. (b) Unas cómodas tiras reactivas, llamadas papel de pH, contienen colorantes indicadores incrustados que producen cambios de color en función del pH cuando entran en contacto con soluciones acuosas (créditos: modificación del trabajo de Sahar Atwa).

14.3 Fuerza relativa de los ácidos y las bases

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Evaluar las fuerzas relativas de los ácidos y las bases según sus constantes de ionización
- Racionalizar las tendencias de la fuerza ácido-base en relación con la estructura molecular
- Realizar cálculos de equilibrio para sistemas ácido-base débiles

Constantes de ionización de ácidos y bases

La fuerza relativa de un ácido o de una base es la medida en que se ioniza cuando se disuelve en agua. Si la reacción

de ionización es esencialmente completa, el ácido o la base se denomina *fuerte*; si se produce relativamente poca ionización, el ácido o la base es débil. Como se verá a lo largo de este capítulo, hay muchos más ácidos y bases débiles que fuertes. Los ácidos y las bases fuertes más comunes se enumeran en la Figura 14.6.

Seis ácidos fuertes		Seis bases fuertes	
$HClO_4$	ácido perclórico	LiOH	hidróxido de litio
HCl	ácido clorhídrico	NaOH	hidróxido de sodio
HBr	ácido bromhídrico	KOH	hidróxido de potasio
HI	ácido hidroyódico	$Ca(OH)_2$	hidróxido de calcio
HNO_3	ácido nítrico	$Sr(OH)_2$	hidróxido de estroncio
H_2SO_4	ácido sulfúrico	$Ba(OH)_2$	hidróxido de bario

FIGURA 14.6 Aquí se enumeran algunos de los ácidos y bases fuertes más comunes.

La fuerza relativa de los ácidos puede cuantificarse midiendo sus constantes de equilibrio en soluciones acuosas. En soluciones de la misma concentración, los ácidos más fuertes se ionizan en mayor medida, por lo que producen mayores concentraciones de iones de hidronio que los ácidos más débiles. La constante de equilibrio de un ácido se denomina **constante de ionización ácida, K_a**. Para la reacción de un ácido HA:

$$\mathrm{HA}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{A^-}(aq),$$

la constante de ionización ácida se escribe

$$K_\mathrm{a} = \frac{[\mathrm{H_3O^+}][\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}$$

donde las concentraciones son aquellas en equilibrio. Aunque el agua es un reactivo en la reacción, también es el solvente, por lo que no incluimos $[H_2O]$ en la ecuación. Cuanto mayor sea el valor K_a de un ácido, mayor será la concentración de $\mathrm{H_3O^+}$ y A^- en relación con la concentración del ácido no ionizado, HA, en una mezcla de equilibrio, y cuanto más fuerte sea el ácido. Un ácido se clasifica como "fuerte" cuando sufre una ionización completa, en cuyo caso la concentración de HA es nula y la constante de ionización ácida es inconmensurablemente grande ($K_a \approx \infty$). Los ácidos que están parcialmente ionizados se denominan "débiles" y sus constantes de ionización ácida pueden medirse experimentalmente. En el Apéndice H se incluye una tabla de constantes de ionización para ácidos débiles.

Para ilustrar esta idea, a continuación se muestran tres ecuaciones de ionización ácida y los valores de K_a. Las constantes de ionización aumentan de la primera a la última de las ecuaciones enumeradas, lo que indica que la fuerza ácida relativa aumenta en el orden $CH_3CO_2H < HNO_2 < \mathrm{HSO_4^-}$:

$$\mathrm{CH_3CO_2H}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{CH_3CO_2^-}(aq) \qquad K_\mathrm{a} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$\mathrm{HNO_2}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{NO_2^-}(aq) \qquad K_\mathrm{a} = 4{,}6 \times 10^{-4}$$

$$\mathrm{HSO_4^-}(aq) + \mathrm{H_2O}(aq) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{SO_4^{2-}}(aq) \qquad K_\mathrm{a} = 1{,}2 \times 10^{-2}$$

Otra medida de la fuerza de un ácido es su porcentaje de ionización. El **porcentaje de ionización** de un ácido débil se define en términos de la composición de una mezcla de equilibrio:

$$\%\text{ de ionización} = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]_\mathrm{eq}}{[\mathrm{HA}]_0} \times 100$$

donde el numerador equivale a la concentración de la base conjugada del ácido (por estequiometría, $[A^-] = [H_3O^+]$). A diferencia del valor K_a, el porcentaje de ionización de un ácido débil varía con la concentración inicial de ácido, disminuyendo normalmente a medida que aumenta la concentración. Los cálculos de equilibrio del tipo que se describe más adelante en este capítulo pueden utilizarse para confirmar este comportamiento.

EJEMPLO 14.7

Cálculo del porcentaje de ionización a partir del pH

Calcule el porcentaje de ionización de una solución 0,125-*M* de ácido nitroso (un ácido débil), con un pH de 2,09.

Solución

El porcentaje de ionización de un ácido es:

$$\frac{[H_3O^+]_{eq}}{[HNO_2]_0} \times 100$$

Al convertir el pH proporcionado a la molaridad del ion de hidronio se obtiene

$$[H_3O^+] = 10^{-2,09} = 0,0081\ M$$

Sustituyendo este valor y la concentración inicial de ácido proporcionada en la ecuación del porcentaje de ionización se obtiene

$$\frac{8,1 \times 10^{-3}}{0,125} \times 100 = 6,5\%$$

(Recordemos que el valor de pH proporcionado de 2,09 es logarítmico, por lo que contiene solo dos dígitos significativos, lo que limita la certeza del porcentaje de ionización calculado).

Compruebe lo aprendido

Calcule el porcentaje de ionización de una solución 0,10-*M* de ácido acético con un pH de 2,89.

Respuesta:

1,3% ionizado

ENLACE AL APRENDIZAJE

Vea la simulación (http://openstax.org/l/16AcidBase) de ácidos y bases fuertes y débiles a nivel molecular.

Al igual que en el caso de los ácidos, la fuerza relativa de una base se refleja en la magnitud de su **constante de ionización básica (K_b)** en soluciones acuosas. En soluciones de la misma concentración, las bases más fuertes se ionizan en mayor medida y, por tanto, producen mayores concentraciones de iones de hidróxido que las bases más débiles. Una base más fuerte tiene una constante de ionización mayor que una base más débil. Para la reacción de una base, B:

$$B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HB^+(aq) + OH^-(aq),$$

la constante de ionización se escribe como

$$K_b = \frac{[HB^+]\,[OH^-]}{[B]}$$

La inspección de los datos de tres bases débiles que se presentan a continuación muestra que la resistencia de la base aumenta en el orden $NO_2^- < CH_2CO_2^- < NH_3$.

$$NO_2^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HNO_2(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = 2,17 \times 10^{-11}$$
$$CH_3CO_2^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3CO_2H(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = 5,6 \times 10^{-10}$$
$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = 1,8 \times 10^{-5}$$

En el Apéndice I aparece una tabla de constantes de ionización para las bases débiles. Al igual que en el caso de los ácidos, la fuerza relativa de una base también se refleja en su porcentaje de ionización, calculado como

$$\%\ \text{ionización} = [OH^-]_{eq}/[B]_0 \times 100\ \%$$

pero variará en función de la constante de ionización de la base y de la concentración inicial de la solución.

Fuerza relativa de los pares ácido-base conjugados

La química ácido-base de Brønsted-Lowry consiste en la transferencia de protones; así, la lógica sugiere una relación entre las fuerzas relativas de los pares ácido-base conjugados. La fuerza de un ácido o una base se cuantifica en su constante de ionización, K_a o K_b, que representa el alcance de la reacción de ionización del ácido o la base. Para el par ácido-base conjugado HA/A^-, las ecuaciones de equilibrio de ionización y las expresiones de la constante de ionización son

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]}$$

$$A^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons OH^-(aq) + HA(aq) \qquad K_b = \frac{[HA]\,[OH^-]}{[A^-]}$$

Sumando estas dos ecuaciones químicas se obtiene la ecuación de la autoionización para el agua:

$$\cancel{HA(aq)} + H_2O(l) + \cancel{A^-(aq)} + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + \cancel{A^-(aq)} + OH^-(aq) + \cancel{HA(aq)}$$

$$2H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

Como se ha comentado en otro capítulo sobre el equilibrio, la constante de equilibrio de una reacción sumada es igual al producto matemático de las constantes de equilibrio de las reacciones sumadas, por lo que

$$K_a \times K_b = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \times \frac{[HA]\,[OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+]\,[OH^-] = K_w$$

Esta ecuación establece la relación entre las constantes de ionización para cualquier par ácido-base conjugado, es decir, su producto matemático es igual al producto iónico del agua, K_w. Al reordenar esta ecuación, se hace evidente una relación recíproca entre las fuerzas de un par ácido-base conjugado:

$$K_a = K_w/K_b \text{ o } K_b = K_w/K_a$$

La relación inversamente proporcional entre K_a y K_b significa que *cuanto más fuerte es el ácido o la base, más débil es su pareja conjugada*. La Figura 14.7 ilustra esta relación para varios pares ácido-base conjugados.

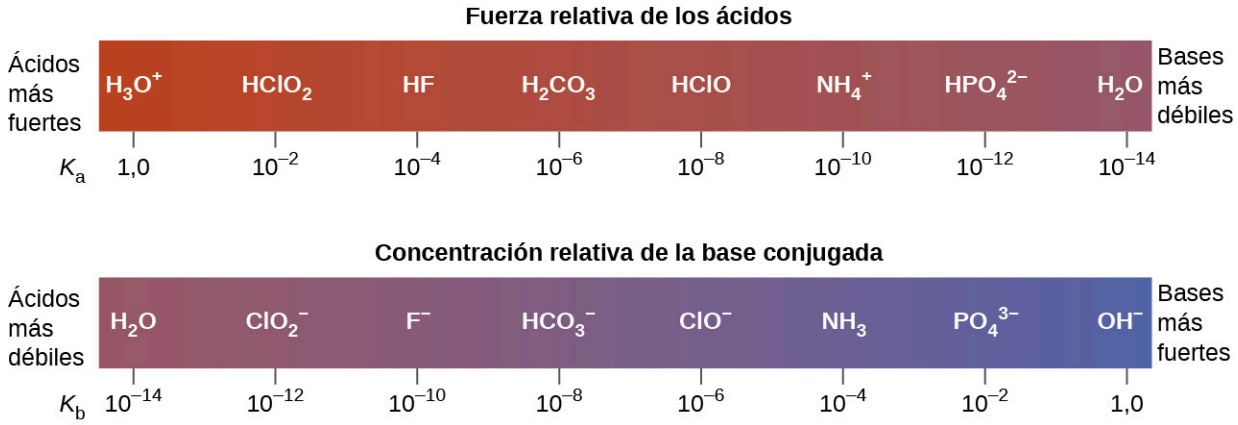


FIGURA 14.7 Se muestran las fuerzas relativas de varios pares ácido-base conjugados.

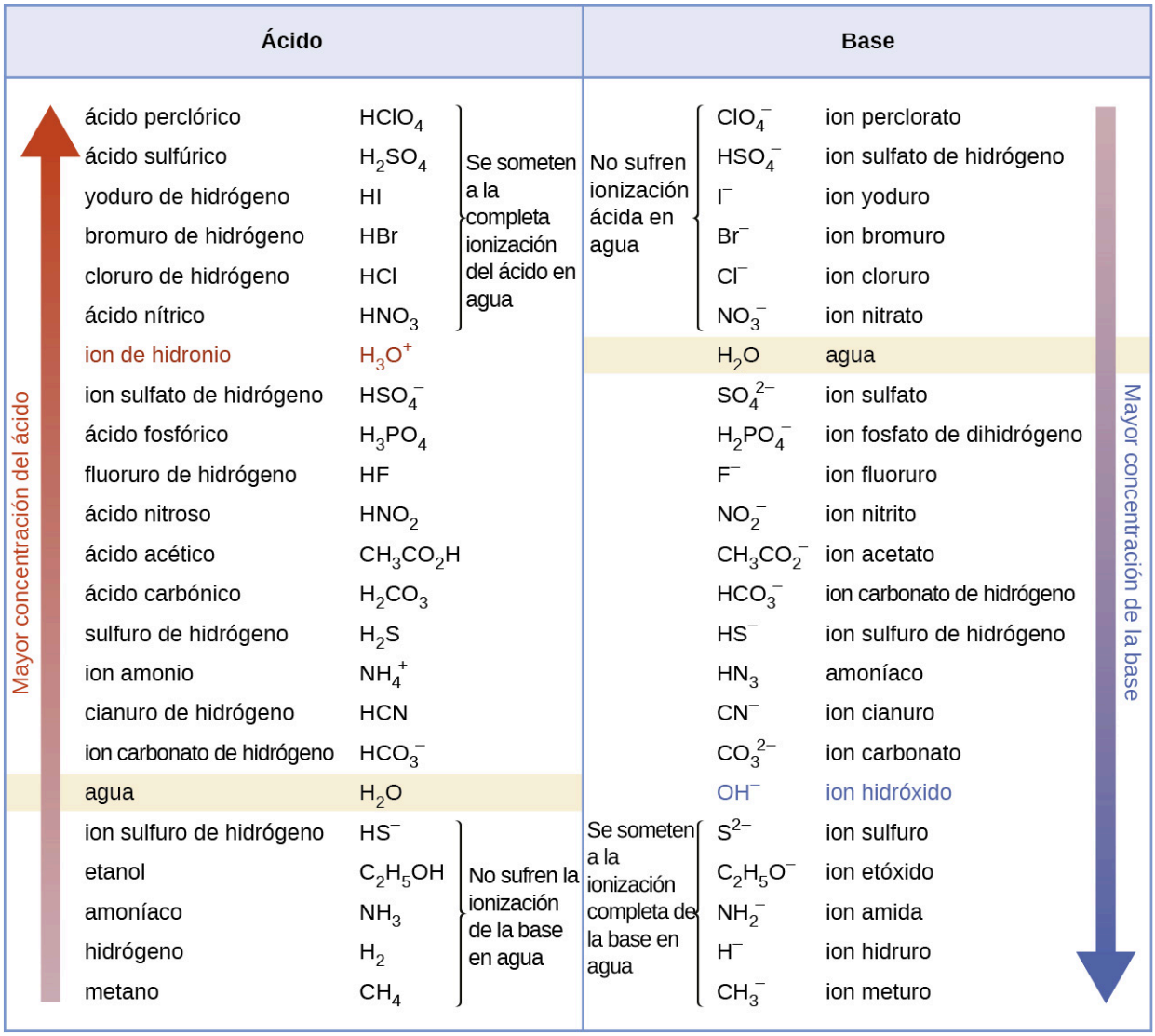


FIGURA 14.8 Esta figura muestra las fuerzas de los pares ácido-base conjugados en relación con la fuerza del agua como sustancia de referencia.

El listado de pares ácido-base conjugados que se muestra en la Figura 14.8 está ordenado para mostrar la fuerza relativa de cada especie en comparación con el agua, cuyas entradas están resaltadas en cada una de las columnas de la tabla. En la columna de los ácidos, las especies que aparecen por debajo del agua son ácidos más débiles que este. Estas especies no sufren ionización ácida en el agua; no son ácidos de Bronsted-Lowry. Todas las especies enumeradas por encima del agua son ácidos más fuertes, que transfieren protones al agua en cierta medida cuando se disuelven en una solución acuosa para generar iones de hidronio. Las especies que están por encima del agua, pero por debajo del ion de hidronio, son *ácidos débiles*, que sufren una ionización ácida parcial, mientras que las que están por encima del ion de hidronio son *ácidos fuertes* que se ionizan completamente en solución acuosa.

Si todos estos ácidos fuertes están completamente ionizados en el agua, ¿por qué la columna indica que varían en fuerza, siendo el ácido nítrico el más débil y el perclórico el más fuerte? Observe que la única especie ácida presente en una solución acuosa de cualquier ácido fuerte es $H_3O^+(aq)$, lo que significa que el ion de hidronio es el ácido más fuerte que puede existir en el agua; cualquier ácido más fuerte reaccionará completamente con el agua para generar iones de hidronio. Este límite en la fuerza ácida de los solutos en una solución se llama **efecto de nivelación**. Para medir las diferencias en la fuerza de los ácidos "fuertes", los ácidos deben disolverse en un solvente que sea *menos básico* que el agua. En estos solventes, los ácidos serán "débiles", por lo que se pueden determinar las diferencias en el grado de su ionización. Por ejemplo, los halogenuros de hidrógeno binarios, HCl, HBr y HI, son ácidos fuertes en el agua, pero ácidos débiles en el etanol (fuerza creciente HCl < HBr < HI).

La columna de la derecha de la Figura 14.8 una serie de sustancias en orden creciente de fuerza de la base de arriba a abajo. Siguiendo la misma lógica que en la columna de la izquierda, las especies que aparecen por encima del agua son bases más débiles y, por tanto, no sufren la ionización de la base cuando se disuelven en el agua. Las especies que figuran entre el agua y su base conjugada, el ion de hidróxido, son bases débiles que se ionizan parcialmente. Las especies que aparecen debajo del ion de hidróxido son bases fuertes que se ionizan completamente en el agua para formar a iones de hidróxido (es decir, se *nivelan* a hidróxido). Una comparación de las columnas de ácidos y bases en esta tabla apoya la relación recíproca entre las fuerzas de los pares ácido-base conjugados. Por ejemplo, las bases conjugadas de los ácidos fuertes (parte superior de la tabla) son todas de fuerza insignificante. Un ácido fuerte exhibe una K_a inconmensurablemente grande, por lo que su base conjugada exhibirá una K_b que es esencialmente cero:

$$\text{ácido fuerte}: \qquad K_a \approx \infty$$

$$\text{base conjugada}: \quad K_b = K_w/K_a = K_w/\infty \approx 0$$

Se puede utilizar un enfoque similar para apoyar la observación de que los ácidos conjugados de las bases fuertes ($K_b \approx \infty$) son de fuerza insignificante ($K_a \approx 0$).

EJEMPLO 14.8

Cálculo de las constantes de ionización de los pares ácido-base conjugados

Utilice la K_b para el ion de nitrito, NO_2^-, para calcular la K_a de su ácido conjugado.

Solución

La K_b para NO_2^- se indica en esta sección como $2{,}17 \times 10^{-11}$. El ácido conjugado de NO_2^- es HNO_2; la K_a para HNO_2 puede calcularse utilizando la relación:

$$K_a \times K_b = 1{,}0 \times 10^{-14} = K_w$$

Si se resuelve para K_a, se obtiene

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{2{,}17 \times 10^{-11}} = 4{,}6 \times 10^{-4}$$

Esta respuesta puede verificarse encontrando al K_a para el HNO_2 en el Apéndice H.

Compruebe su aprendizaje

Determine las fuerzas ácidas relativas de NH_4^+ y HCN comparando sus constantes de ionización. La constante de ionización del HCN se indica en el Apéndice H como $4{,}9 \times 10^{-10}$. La constante de ionización de NH_4^+ no aparece en la lista, pero la constante de ionización de su base conjugada, el NH_3, aparece como $1{,}8 \times 10^{-5}$.

Respuesta:

NH_4^+ es el ácido ligeramente más fuerte (K_a para $NH_4^+ = 5{,}6 \times 10^{-10}$).

Cálculos de equilibrio ácido-base

El capítulo sobre los equilibrios químicos introdujo varios tipos de cálculos de equilibrio y las diversas estrategias matemáticas que son útiles para realizarlos. Estas estrategias son generalmente útiles para los sistemas de equilibrio independientemente de la clase de reacción química, por lo que pueden aplicarse eficazmente a los problemas de equilibrio ácido-base. Esta sección presenta varios ejercicios de ejemplo que implican cálculos de equilibrio para sistemas ácido-base.





EJEMPLO 14.9

Determinación de K_a a partir de las concentraciones de equilibrio

El ácido acético es el principal ingrediente del vinagre (Figura 14.9) que le proporciona su sabor agrio. En equilibrio, una solución contiene $[CH_3CO_2H]$ = 0,0787 *M* y $[H_3O^+] = [CH_3CO_2^-] = 0{,}00118\ M$. ¿Cuál es el valor de K_a para el ácido acético?



FIGURA 14.9 El vinagre contiene ácido acético, un ácido débil (créditos: modificación del trabajo de "HomeSpot HQ"/Flickr).

Solución

La ecuación de equilibrio correspondiente y su expresión de la constante de equilibrio se muestran a continuación. La sustitución de las concentraciones de equilibrio proporcionadas permite un cálculo directo de la K_a para el ácido acético.

$$CH_3CO_2H(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]} = \frac{(0{,}00118)(0{,}00118)}{0{,}0787} = 1{,}77 \times 10^{-5}$$

Compruebe lo aprendido

El ion de HSO_4^-, ácido débil utilizado en algunos limpiadores domésticos:

$$HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

¿Cuál es la constante de ionización ácida de este ácido débil si una mezcla en equilibrio tiene la siguiente composición: $[H_3O^+] = 0{,}027\ M$; $[HSO_4^-] = 0{,}29\ M$; y $[SO_4^{2-}] = 0{,}13\ M$?

Respuesta:

K_a para HSO_4^- = $1{,}2 \times 10^{-2}$

EJEMPLO 14.10

Determinación de K_b a partir de concentraciones de equilibrio

La cafeína, $C_8H_{10}N_4O_2$ es una base débil. ¿Cuál es el valor de K_b para la cafeína si una solución en equilibrio tiene $[C_8H_{10}N_4O_2] = 0{,}050\ M$, $[C_8H_{10}N_4O_2H^+] = 5{,}0 \times 10^{-3}\ M$ y $[OH^-] = 2{,}5 \times 10^{-3}\ M$?

Solución

La ecuación de equilibrio correspondiente y su expresión de la constante de equilibrio se muestran a continuación. La sustitución de las concentraciones de equilibrio proporcionadas permite un cálculo directo de la K_b para la cafeína.

$$C_8H_{10}N_4O_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_8H_{10}N_4O_2H^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_b = \frac{[C_8H_{10}N_4O_2H^+][OH^-]}{[C_8H_{10}N_4O_2]} = \frac{(5{,}0 \times 10^{-3})(2{,}5 \times 10^{-3})}{0{,}050} = 2{,}5 \times 10^{-4}$$

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es la constante de equilibrio para la ionización del ion de HPO_4^{2-}, una base débil

$$HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2PO_4^{-}(aq) + OH^{-}(aq)$$

si la composición de una mezcla en equilibrio es la siguiente: $[OH^-] = 1{,}3 \times 10^{-6}\ M$; $[H_2PO_4^-] = 0{,}042\ M$; y $[HPO_4^{2-}] = 0{,}341\ M$?

Respuesta:

La K_b para $HPO_4^{2-} = 1{,}6 \times 10^{-7}$

EJEMPLO 14.11

Determinación de K_a o K_b a partir del pH

El pH de una solución 0,0516-*M* de ácido nitroso, HNO_2, es de 2,34. ¿Cuál es su K_a?

$$HNO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^{+}(aq) + NO_2^{-}(aq)$$

Solución

La concentración de ácido nitroso proporcionada es una concentración *formal*, que no tiene en cuenta los equilibrios químicos que puedan establecerse en la solución. Estas concentraciones se tratan como valores "iniciales" para los cálculos de equilibrio cuando se utiliza el enfoque de la tabla ICE. Observe que el valor inicial del ion de hidronio figura como *aproximadamente* cero porque hay una pequeña concentración de H_3O^+ ($1 \times 10^{-7}\ M$) debido a la autoprotólisis del agua. En muchos casos, como todos los presentados en este capítulo, esta concentración es mucho menor que la generada por la ionización del ácido (o base) en cuestión y puede ignorarse.

El pH proporcionado es una medida logarítmica de la concentración de iones de hidronio resultante de la ionización ácida del ácido nitroso, por lo que representa un valor de "equilibrio" para la tabla ICE:

$$[H_3O^+] = 10^{-2{,}34} = 0{,}0046\ M$$

La tabla ICE para este sistema es entonces

	HNO_2 + H_2O $\rightleftharpoons$	H_3O^+	+ NO_2^-
Concentración inicial (*M*)	0,0516	~0	0
Cambio (*M*)	−0,0046	+0,0046	+0,0046
Concentración de equilibrio (*M*)	0,0470	0,0046	0,046

Finalmente, calcule el valor de la constante de equilibrio utilizando los datos de la tabla:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[NO_2^-]}{[HNO_2]} = \frac{(0{,}0046)(0{,}0046)}{(0{,}0470)} = 4{,}6 \times 10^{-4}$$

Compruebe su aprendizaje

El pH de una solución de amoníaco doméstico, una solución 0,950-*M* de NH_3, es de 11,612. ¿Cuál es el valor de K_b para el NH_3.

Respuesta:

$K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$

EJEMPLO 14.12

Cálculo de las concentraciones de equilibrio en una solución de ácido débil

El ácido fórmico, HCO_2, es uno de los irritantes que provoca la reacción del organismo a algunas mordeduras y picaduras de hormigas (Figura 14.10).



FIGURA 14.10 El dolor de algunas mordeduras y picaduras de hormigas es causado por el ácido fórmico (créditos: John Tann).

¿Cuál es la concentración de iones de hidronio y el pH de una solución 0,534-*M* de ácido fórmico?

$$HCO_2H(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_2^-(aq) \qquad K_a = 1{,}8 \times 10^{-4}$$

Solución

La tabla ICE para este sistema es

	HCO_2H	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	HCO_2^-
Concentración inicial (*M*)	0,534				~0		0
Cambio (*M*)					$+x$		$+x$
Concentración de equilibrio (*M*)	$0{,}534 - x$				x		x

Sustituyendo los términos de concentración de equilibrio en la expresión K_a se obtiene

$$K_a = 1{,}8 \times 10^{-4} = \frac{[H_3O^+]\,[HCO_2^-]}{[HCO_2H]}$$

$$= \frac{(x)\,(x)}{0{,}534 - x} = 1{,}8 \times 10^{-4}$$

La concentración inicial relativamente grande y la constante de equilibrio pequeña permiten la suposición simplificadora de que x será mucho menor que 0,534, por lo que la ecuación se convierte en

$$K_a = 1{,}8 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0{,}534}$$

Resolviendo la ecuación para x se obtiene

$$x^2 = 0{,}534 \times \left(1{,}8 \times 10^{-4}\right) = 9{,}6 \times 10^{-5}$$

$$x = \sqrt{9{,}6 \times 10^{-5}}$$

$$= 9{,}8 \times 10^{-3}\ M$$

Para comprobar la suposición de que *x* es pequeña en comparación con 0,534, se puede estimar su magnitud relativa:

$$\frac{x}{0{,}534} = \frac{9{,}8 \times 10^{-3}}{0{,}534} = 1{,}8 \times 10^{-2}\ (1{,}8\%\ \text{de}\ 0{,}534)$$

Como *x* es inferior al 5% de la concentración inicial, la suposición es válida.

Tal y como se define en la tabla ICE, *x* es igual a la concentración de equilibrio del ion de hidronio:

$$x = [H_3O^+] = 0{,}0098\ M$$

Finalmente, se calcula que el pH que es

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log(0{,}0098) = 2{,}01$$

Compruebe lo aprendido

Solo una pequeña fracción de un ácido débil se ioniza en solución acuosa. ¿Cuál es el porcentaje de ionización de una solución 0,100-*M* de ácido acético, CH_3CO_2H?

$$CH_3CO_2H(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq) \qquad K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Respuesta:

porcentaje de ionización = 1,3%

EJEMPLO 14.13

Cálculo de las concentraciones de equilibrio en una solución de base débil

Calcule la concentración de iones de hidróxido, el pOH y el pH de una solución 0,25-*M* de trimetilamina, una base débil:

$$(CH_3)_3N(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons (CH_3)_3NH^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = 6{,}3 \times 10^{-5}$$

Solución

La tabla ICE para este sistema es

	$(CH_3)_3N$	$+ H_2O \rightleftharpoons$	$(CH_3)_3NH^+$	$+ OH^-$
Concentración inicial (*M*)	0,25		0	~0
Cambio (*M*)	$-x$		x	x
Concentración de equilibrio (*M*)	$0{,}25 + (-x)$		$0 + x$	$\sim 0 + x$

Sustituyendo los términos de concentración de equilibrio en la expresión de K_b se obtiene

$$K_b = \frac{[(CH_3)_3NH^+][OH^-]}{[(CH_3)_3N]} = \frac{(x)(x)}{0{,}25 - x} = 6{,}3 \times 10^{-5}$$

Suponiendo que $x << 0{,}25$ y resolviendo para x se obtiene

$$x = 4{,}0 \times 10^{-3}\ M$$

Este valor es inferior al 5% de la concentración inicial (0,25), por lo que la suposición está justificada. Como se define en la tabla ICE, x es igual a la concentración de equilibrio del ion de hidróxido:

$$[\mathrm{OH^-}] = \sim 0 + x = x = 4{,}0 \times 10^{-3}\ M$$

$$= 4{,}0 \times 10^{-3}\ M$$

Se calcula que el pOH es

$$\mathrm{pOH} = -\log\left(4{,}0 \times 10^{-3}\right) = 2{,}40$$

Utilizando la relación introducida en la sección anterior de este capítulo:

$$\mathrm{pH} + \mathrm{pOH} = \mathrm{p}K_\mathrm{w} = 14{,}00$$

permite el cálculo del pH:

$$\mathrm{pH} = 14{,}00 - \mathrm{pOH} = 14{,}00 - 2{,}40 = 11{,}60$$

Compruebe lo aprendido

Calcule la concentración de iones de hidróxido y el porcentaje de ionización de una solución 0,0325-*M* de amoníaco, una base débil con una K_b de $1{,}76 \times 10^{-5}$.

Respuesta:
$7{,}56 \times 10^{-4}$ *M*, 2,33%

En algunos casos, la fuerza del ácido o la base débil y su concentración formal (inicial) dan lugar a una ionización apreciable. Aunque la estrategia ICE sigue siendo eficaz para estos sistemas, el álgebra es un poco más complicada porque no se puede hacer la suposición simplificadora de que x es despreciable. Los cálculos de este tipo se muestran en el Ejemplo 14.14 a continuación.

EJEMPLO 14.14

Cálculo de las concentraciones de equilibrio sin suposiciones simplificadoras

El bisulfato de sodio, $NaHSO_4$, se utiliza en algunos limpiadores domésticos como fuente del ion de $\mathrm{HSO_4^-}$, un ácido débil. ¿Cuál es el pH de una solución 0,50-*M* de $\mathrm{HSO_4^-}$?

$$\mathrm{HSO_4^-}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{SO_4^{2-}}(aq) \qquad K_\mathrm{a} = 1{,}2 \times 10^{-2}$$

Solución

La tabla ICE para este sistema es

	HSO_4^- + H_2O ⇌ H_3O^+		+ SO_4^{2-}
Concentración inicial (*M*)	0,50	~0	0
Cambio (*M*)	$-x$	$+x$	$+x$
Concentración de equilibrio(*M*)	$0,50 - x$	x	x

Sustituyendo los términos de la concentración de equilibrio en la expresión K_a se obtiene

$$K_a = 1,2 \times 10^{-2} = \frac{[H_3O^+]\,[SO_4{}^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{(x)\,(x)}{0,50-x}$$

Si se asume que $x << 0,5$, y se simplifica y resuelve la ecuación anterior se obtiene

$$x = 0,077\ M$$

Este valor de x no es claramente inferior a 0,50 *M*, sino que es aproximadamente el 15% de la concentración inicial: Cuando comprobamos la suposición, calculamos:

$$\frac{x}{[HSO_4^-]_i}$$

$$\frac{x}{0,50} = \frac{7,7 \times 10^{-2}}{0,50} = 0,15\,(15\%)$$

Como la suposición simplificadora no es válida para este sistema, la expresión de la constante de equilibrio se resuelve de la siguiente manera:

$$K_a = 1,2 \times 10^{-2} = \frac{(x)\,(x)}{0,50-x}$$

Reordenando esta ecuación se obtiene

$$6,0 \times 10^{-3} - 1,2 \times 10^{-2}x = x^2$$

Escribiendo la ecuación en forma cuadrática se obtiene

$$x^2 + 1,2 \times 10^{-2}x - 6,0 \times 10^{-3} = 0$$

La resolución de las dos raíces de esta ecuación cuadrática da como resultado un valor negativo que puede ser descartado por ser físicamente irrelevante y un valor positivo igual a x. Tal y como se define en la tabla ICE, x es igual a la concentración de hidronio.

$$x = [H_3O^+] = 0,072\ M$$
$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log(0,072) = 1,14$$

Compruebe lo aprendido

Calcule el pH en una solución 0,010-*M* de cafeína, una base débil:

$$C_8H_{10}N_4O_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_8H_{10}N_4O_2H^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = 2{,}5 \times 10^{-4}$$

Respuesta:
pH 11,16

Efecto de la estructura molecular en la resistencia ácido-base

Ácidos y bases binarios

En ausencia de cualquier efecto de nivelación, la fuerza ácida de los compuestos binarios de hidrógeno con no metales (A) aumenta a medida que la fuerza del enlace H-A disminuye hacia abajo un grupo de la tabla periódica. Para el grupo 17, el orden de acidez creciente es HF < HCl < HBr < HI. Así mismo, para el grupo 16, el orden creciente de la fuerza del ácido es $H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te$.

En una fila de la tabla periódica, la fuerza ácida de los compuestos binarios de hidrógeno aumenta con el incremento de la electronegatividad del átomo no metálico porque la polaridad del enlace H-A aumenta. Así, el orden de acidez creciente (para la eliminación de un protón) a través de la segunda fila es $CH_4 < NH_3 < H_2O < HF$; a través de la tercera fila, es $SiH_4 < PH_3 < H_2S < HCl$ (vea la Figura 14.11).

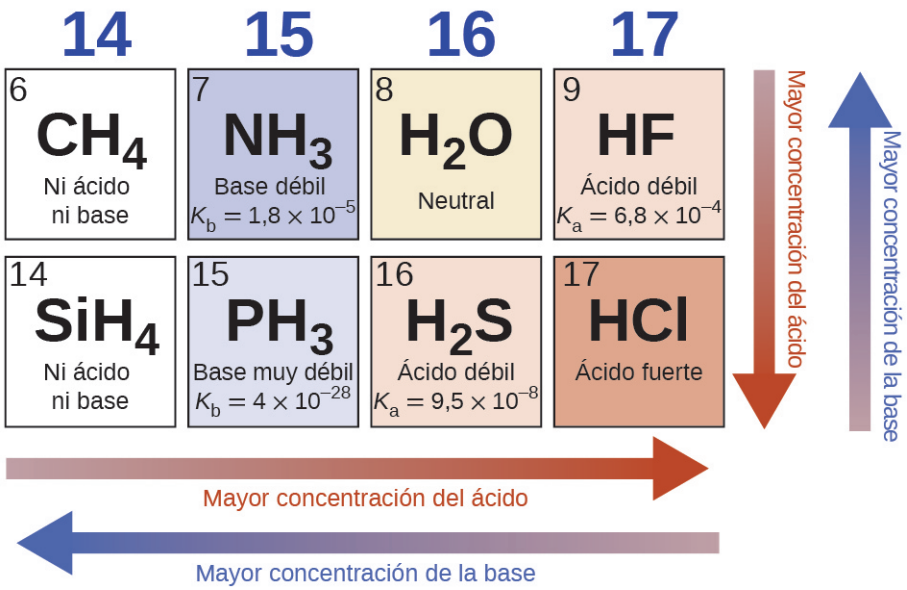
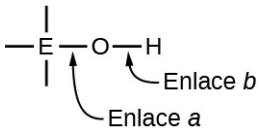


FIGURA 14.11 La figura muestra las tendencias de las fuerzas de los ácidos y las bases binarias.

Ácidos y bases ternarios

Los compuestos ternarios formados por hidrógeno, oxígeno y algún tercer elemento ("E") pueden estructurarse como se muestra en la siguiente imagen. En estos compuestos, el átomo central de E tiene un enlace con uno o más átomos de O, y al menos uno de los átomos de O tiene también un enlace con a un átomo de H, lo que corresponde a la fórmula molecular general $O_mE(OH)_n$. Estos compuestos pueden ser ácidos, básicos o anfóteros en función de las propiedades del átomo central E. Algunos ejemplos de estos compuestos son el ácido sulfúrico, $O_2S(OH)_2$, el ácido sulfuroso, $OS(OH)_2$, el ácido nítrico, O_2NOH, el ácido perclórico, O_3ClOH, el hidróxido de aluminio, $Al(OH)_3$, el hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$, y el hidróxido de potasio, KOH:



Si el átomo central, E, tiene una electronegatividad baja, su atracción por los electrones es baja. Existe poca tendencia a que el átomo central forme un enlace covalente fuerte con el átomo de oxígeno, y el enlace *a* entre el elemento y el oxígeno se rompe más fácilmente que el enlace *b* entre el oxígeno y el hidrógeno. Por lo tanto, el enlace *a* es iónico, los iones de hidróxido se liberan a la solución, y el material se comporta como una base; este es el caso de $Ca(OH)_2$ y KOH. La menor electronegatividad es característica de los elementos más metálicos; de ahí

que los elementos metálicos formen hidróxidos iónicos que son, por definición, compuestos básicos.

Si, por el contrario, el átomo E tiene una electronegatividad relativamente alta, atrae fuertemente los electrones que comparte con el átomo de oxígeno, haciendo que el enlace *a* sea relativamente covalente. El enlace oxígeno-hidrógeno, el enlace *b*, se debilita porque los electrones se desplazan hacia E. El enlace *b* es polar y libera fácilmente iones de hidrógeno a la solución, por lo que el material se comporta como un ácido. Las altas electronegatividades son características de los elementos más no metálicos. Así, los elementos no metálicos forman compuestos covalentes que contienen grupos –OH ácidos que se denominan **oxiácidos**.

El aumento del número de oxidación del átomo central E también aumenta la acidez de un oxiácido porque esto aumenta la atracción de E por los electrones que comparte con el oxígeno y, por tanto, debilita el enlace O-H. El ácido sulfúrico, H_2SO_4, u $O_2S(OH)_2$ (con un número de oxidación del azufre de +6), es más acídico que el ácido sulfuroso, H_2SO_3, o $OS(OH)_2$ (con un número de oxidación del azufre de +4). Así mismo, el ácido nítrico, HNO_3, u O_2NOH (número de oxidación del N = +5), es más acídico que el ácido nitroso, HNO_2, u ONOH (número de oxidación del N = +3). En cada uno de estos pares, el número de oxidación del átomo central es mayor para el ácido más fuerte (Figura 14.12).

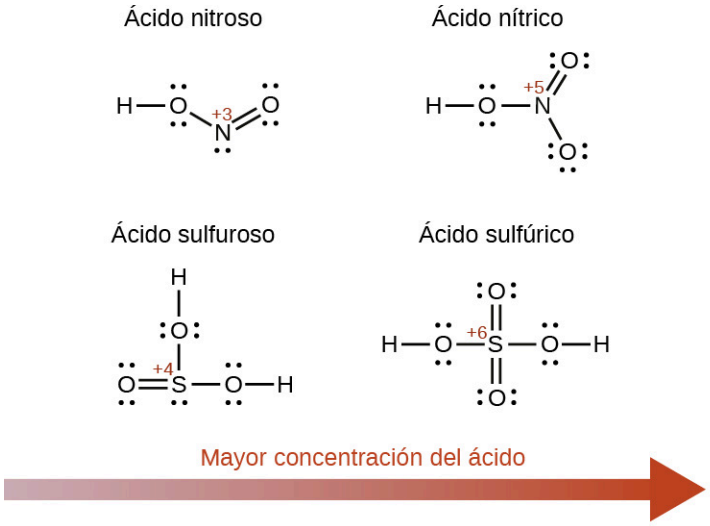


FIGURA 14.12 A medida que aumenta el número de oxidación del átomo central E, también aumenta la acidez.

Los compuestos hidroxilo de elementos con electronegatividades intermedias y números de oxidación relativamente altos (por ejemplo, los elementos cercanos a la línea diagonal que separa los metales de los no metales en la tabla periódica) suelen ser anfóteros. Esto significa que los compuestos hidroxilos actúan como ácidos cuando reaccionan con bases fuertes y como bases cuando reaccionan con ácidos fuertes. El anfoterismo del hidróxido de aluminio, que existe comúnmente como el hidrato $Al(H_2O)_3(OH)_3$, se refleja en su solubilidad tanto en ácidos fuertes como en bases fuertes. En las bases fuertes, el hidróxido de aluminio hidratado relativamente insoluble, $Al(H_2O)_3(OH)_3$, se convierte en el ion soluble, $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$, por reacción con el ion de hidróxido:

$$Al(H_2O)_3(OH)_3(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(l) + [Al(H_2O)_2(OH)_4]^-(aq)$$

En esta reacción, se transfiere un protón desde una de las moléculas de H_2O unidas al aluminio a un ion de hidróxido en solución. Así, el compuesto $Al(H_2O)_3(OH)_3$ actúa como un ácido en estas condiciones. Por otro lado, cuando se disuelve en ácidos fuertes, se convierte en el ion soluble $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ por reacción con el ion de hidronio:

$$3H_3O^+(aq) + Al(H_2O)_3(OH)_3(aq) \rightleftharpoons Al(H_2O)_6{}^{3+}(aq) + 3H_2O(l)$$

En este caso, los protones se transfieren de los iones de hidronio en solución al $Al(H_2O)_3(OH)_3$, y el compuesto funciona como una base.

14.4 Hidrólisis de sales

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Predecir si una solución salina será ácida, básica o neutra
- Calcular las concentraciones de las distintas especies en una solución salina
- Describir la ionización ácida de los iones metálicos hidratados

Sales con iones ácidos

Las sales son compuestos iónicos formados por cationes y aniones, cualquiera de los cuales puede sufrir una reacción de ionización ácida o básica con el agua. Por lo tanto, las soluciones salinas acuosas pueden ser ácidas, básicas o neutras, dependiendo de la fuerza ácido-base relativa de los iones constituyentes de la sal. Por ejemplo, al disolver el cloruro de amonio en agua se produce su disociación, descrita por la ecuación

$$\mathrm{NH_4Cl}(s) \rightleftharpoons \mathrm{NH_4^+}(aq) + \mathrm{Cl^-}(aq)$$

El ion de amonio es el ácido conjugado de la base amoníaco, NH_3; su reacción de ionización ácida (o hidrólisis ácida) está representada por

$$\mathrm{NH_4^+}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{NH_3}(aq) \qquad K_\mathrm{a} = K_\mathrm{w}/K_\mathrm{b}$$

Como el amoníaco es una base débil, K_b es medible y $K_a > 0$ (el ion de amonio es un ácido débil).

El ion de cloruro es la base conjugada del ácido clorhídrico, por lo que su reacción de ionización de la base (o *hidrólisis de la base*) viene representada por

$$\mathrm{Cl^-}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{HCl}(aq) + \mathrm{OH^-}(aq) \qquad K_\mathrm{b} = K_\mathrm{w}/K_\mathrm{a}$$

Como el HCl es un ácido fuerte, K_a es inmensurablemente grande y $K_b \approx 0$ (los iones de cloruro no sufren una hidrólisis apreciable).

Así, al disolver el cloruro de amonio en agua se obtiene una solución de cationes ácidos débiles ($\mathrm{NH_4^+}$) y aniones inertes (Cl^-), dando lugar a una solución ácida.

EJEMPLO 14.15

Cálculo del pH de una solución salina ácida

La anilina es una amina que se utiliza para fabricar tintes. Se aísla como cloruro de anilinio, $[\mathrm{C_6H_5NH_3}]\mathrm{Cl}$, una sal preparada por la reacción de la base débil anilina y el ácido clorhídrico. ¿Cuál es el pH de una solución 0,233 *M* de cloruro de anilinio

$$\mathrm{C_6H_5NH_3^+}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{C_6H_5NH_2}(aq)$$

Solución

La K_a para el ion de anilinio se deduce de la K_b para su base conjugada, la anilina (vea el Apéndice H):

$$K_\mathrm{a} = \frac{K_\mathrm{w}}{K_\mathrm{b}} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{4{,}3 \times 10^{-10}} = 2{,}3 \times 10^{-5}$$

A partir de la información proporcionada, se prepara una tabla ICE para este sistema:

	$C_6H_5NH_3^+$	+ H_2O ⇌	$C_6H_5NH_2$	+ H_3O^+
Concentración inicial (*M*)	0,233		0	~0
Cambio (*M*)	$-x$		$+x$	$+x$
Concentración de equilibrio (*M*)	$0{,}233 - x$		x	x

Sustituyendo estos términos de concentración de equilibrio en la expresión K_a se obtiene

$$\mathrm{K}_a = [\mathrm{C_6H_5NH_2}][\mathrm{H_3O^+}]/[\mathrm{C_6H_5NH_3^+}]$$
$$2{,}3 \times 10^{-5} = (x)(x)/0{,}233 - x)$$

Suponiendo que $x << 0{,}233$, la ecuación se simplifica y se resuelve para x:

$$2{,}3 \times 10^{-5} = x^2/0{,}233$$
$$x = 0{,}0023\ M$$

La tabla ICE define x como la molaridad del ion de hidronio, por lo que el pH se calcula como

$$\mathrm{pH} = -\log[\mathrm{H_3O^+}] = -\log(0{,}0023) = 2{,}64$$

Compruebe su aprendizaje

¿Cuál es la concentración de iones de hidronio en una solución 0,100-*M* de nitrato de amonio, NH_4NO_3, una sal compuesta por los iones de $\mathrm{NH_4^+}$ y $\mathrm{NO_3^-}$. ¿Cuál es el ácido más fuerte $\mathrm{C_6H_5NH_3^+}$ o $\mathrm{NH_4^+}$?

Respuesta:

$[H_3O^+] = 7{,}5 \times 10^{-6}\ M$; $\mathrm{C_6H_5NH_3^+}$ es el ácido más fuerte.

Sales con iones básicos

Otro ejemplo es la disolución de acetato de sodio en agua:

$$\mathrm{NaCH_3CO_2}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Na^+}(aq) + \mathrm{CH_3CO_2^-}(aq)$$

El ion de sodio no sufre una ionización ácida o básica apreciable y no tiene ningún efecto sobre el pH de la solución. Esto puede parecer obvio a partir de la fórmula del ion, que indica que no hay átomos de hidrógeno ni de oxígeno, pero algunos iones metálicos disueltos funcionan como ácidos débiles, como se aborda más adelante en esta sección.

El ion de acetato, $\mathrm{CH_3CO_2^-}$, es la base conjugada del ácido acético, CH_3CO_2H, por lo que su reacción de ionización de la base (o *hidrólisis de la base*) viene representada por

$$\mathrm{CH_3CO_2^-}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{CH_3CO_2H}(aq) + \mathrm{OH-}(aq) \qquad K_\mathrm{b} = K_\mathrm{w}/K_\mathrm{a}$$

Como el ácido acético es un ácido débil, su K_a es medible y $K_b > 0$ (el ion de acetato es una base débil).

La disolución de acetato de sodio en agua produce una solución de cationes inertes (Na^+) y aniones de base débil ($\mathrm{CH_3CO_2^-}$), dando como resultado una solución básica.

EJEMPLO 14.16

Equilibrio en una solución de una sal de un ácido débil y una base fuerte

Determine la concentración de ácido acético en una solución con $[\mathrm{CH_3CO_2^-}] = 0{,}050\ M$ y $[OH^-] = 2{,}5 \times 10^{-6}\ M$ en equilibrio. La reacción es:

$$\mathrm{CH_3CO_2^-}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{CH_3CO_2H}(aq) + \mathrm{OH^-}(aq)$$

Solución

Las concentraciones de equilibrio proporcionadas y un valor para la constante de equilibrio permitirán calcular la concentración de equilibrio que falta. El proceso en cuestión es la ionización de base del ion de acetato, para la cual

$$K_\mathrm{b}\ (\mathrm{para\ CH_3CO_2^-}) = \frac{K_\mathrm{w}}{K_\mathrm{a}\ (\mathrm{para\ CH_3CO_2H})} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}8 \times 10^{-5}} = 5{,}6 \times 10^{-10}$$

Sustituyendo los valores disponibles en la expresión K_b se obtiene

$$K_b = \frac{[CH_3CO_2H][OH^-]}{[CH_3CO_2^-]} = 5{,}6 \times 10^{-10}$$

$$= \frac{[CH_3CO_2H](2{,}5 \times 10^{-6})}{(0{,}050)} = 5{,}6 \times 10^{-10}$$

Al resolver la ecuación anterior para la molaridad del ácido acético se obtiene $[CH_3CO_2H] = 1{,}1 \times 10^{-5}$ *M*.

Compruebe su aprendizaje

¿Cuál es el pH de una solución 0,083-*M* de NaCN?

Respuesta:

11,11

Sales con iones ácidos y básicos

Algunas sales están compuestas por iones ácidos y básicos, por lo que el pH de sus soluciones dependerá de la fuerza relativa de estas dos especies. Así mismo, algunas sales contienen un único ion que es anfiprótico, por lo que las fuerzas relativas del carácter ácido y básico de este ion determinarán su efecto sobre el pH de la solución. Para ambos tipos de sales, la comparación de los valores K_a y K_b permite predecir el estado ácido-base de la solución, como se ilustra en el siguiente ejercicio de ejemplo.

EJEMPLO 14.17

Determinación de la naturaleza ácida o básica de las sales

Determine si las soluciones acuosas de las siguientes sales son ácidas, básicas o neutras:

(a) KBr

(b) $NaHCO_3$

(c) Na_2HPO_4

(d) NH_4F

Solución

Considere cada uno de los iones por separado en términos de su efecto sobre el pH de la solución, como se muestra aquí:

(a) El catión K^+ es inerte y no afecta al pH. El ion de bromuro es la base conjugada de un ácido fuerte, por lo que su fuerza de base es insignificante (no hay ionización de base apreciable). La solución es neutral.

(b) El catión Na^+ es inerte y no afecta al pH de la solución; mientras que el anión HCO_3^- es anfiprótico. El K_a de HCO_3^- es $4{,}7 \times 10^{-11}$, y su K_b es $\frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{4{,}3 \times 10^{-7}} = 2{,}3 \times 10^{-8}$.

Como $K_b >> K_a$, la solución es básica.

(c) El catión Na^+ es inerte y no afecta al pH de la solución, mientras que el anión HPO_4^{2-} es anfiprótico. El K_a de HPO_4^{2-} es $4{,}2 \times 10^{-13}$,

y su K_b es $\frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{6{,}2 \times 10^{-8}} = 1{,}6 \times 10^{-7}$. Como $K_b >> K_a$, la solución es básica.

(d) El ion de NH_4^+ es ácido (vea la discusión anterior) y el ion de F^- es básico (base conjugada del ácido débil HF). Comparación de las dos constantes de ionización: La K_a de NH_4^+ es $5{,}6 \times 10^{-10}$ y la K_b de F^- es $1{,}6 \times 10^{-11}$, por lo que la solución es ácida, ya que $K_a > K_b$.

Compruebe lo aprendido

Determine si las soluciones acuosas de las siguientes sales son ácidas, básicas o neutras:

(a) K_2CO_3

(b) $CaCl_2$

(c) KH_2PO_4

(d) $(NH_4)_2CO_3$

Respuesta:
(a) básico; (b) neutro; (c) ácido; (d) básico

La ionización de los iones metálicos hidratados

A diferencia de los iones metálicos del grupo 1 y 2 de los ejemplos anteriores (Na^+, Ca^{2+}, etc.), algunos iones metálicos funcionan como ácidos en soluciones acuosas. Estos iones no solo son solvatados libremente por las moléculas de agua cuando se disuelven, sino que están unidos covalentemente a un número fijo de moléculas de agua para producir un ion complejo (vea el capítulo sobre química de coordinación). Como ejemplo, la disolución del nitrato de aluminio en agua se representa típicamente como

$$\mathrm{Al(NO_3)}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Al}^3 + (aq) + 3\mathrm{NO_3}^-(aq)$$

Sin embargo, el ion de aluminio(III) reacciona realmente con seis moléculas de agua para formar un ion complejo estable, por lo que la representación más explícita del proceso de disolución es

$$\mathrm{Al(NO_3)_3}(s) + 6\mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{Al(H_2O)_6}^{3+}(aq) + 3\mathrm{NO_3}^-(aq)$$

Como se muestra en la Figura 14.13, los iones de $\mathrm{Al(H_2O)_6}^{3+}$ implican enlaces entre un átomo central de Al y los átomos de O de las seis moléculas de agua. En consecuencia, los enlaces O–H de las moléculas de agua enlazadas son más polares que en las moléculas de agua no enlazadas, lo que hace que las moléculas enlazadas sean más propensas a la donación de un ion de hidrógeno:

$$\mathrm{Al(H_2O)_6}^{3+}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O}^+(aq) + \mathrm{Al(H_2O)_5(OH)}^{2+}(aq) \qquad K_\mathrm{a} = 1{,}4 \times 10^{-5}$$

La base conjugada producida por este proceso contiene otras cinco moléculas de agua enlazadas capaces de actuar como ácidos, por lo que es posible la transferencia secuencial o escalonada de protones, tal y como se representa en algunas ecuaciones a continuación:

$$\mathrm{Al(H_2O)_6}^{3+}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O}^+(aq) + \mathrm{Al(H_2O)_5(OH)}^{2+}(aq)$$

$$\mathrm{Al(H_2O)_5(OH)}^{2+}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O}^+(aq) + \mathrm{Al(H_2O)_4(OH)_2}^{+}(aq)$$

$$\mathrm{Al(H_2O)_4(OH)_2}^{+}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O}^+(aq) + \mathrm{Al(H_2O)_3(OH)_3}(aq)$$

Se trata de un ejemplo de ácido poliprótico, que se abordará en una sección posterior de este capítulo.

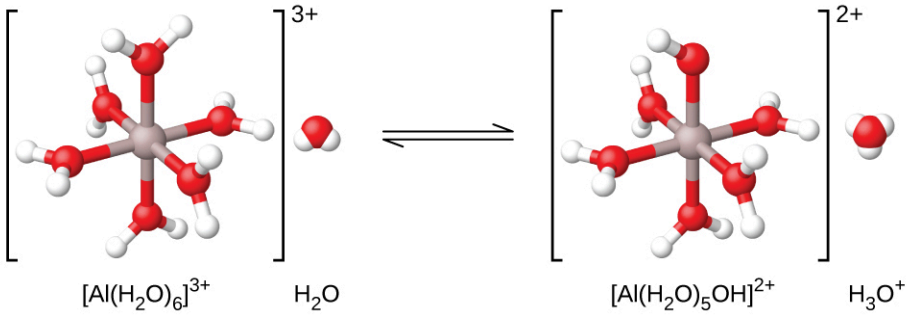


FIGURA 14.13 Cuando un ion de aluminio reacciona con el agua, el ion de aluminio hidratado se convierte en un ácido débil.

Aparte de los metales alcalinos (grupo 1) y de algunos metales alcalinotérreos (grupo 2), la mayoría de los demás iones metálicos sufrirán una cierta ionización ácida cuando se disuelvan en el agua. La fuerza ácida de estos iones complejos suele aumentar con el aumento de la carga y la disminución del tamaño de los iones metálicos. A continuación se muestran las ecuaciones de ionización ácida de primer paso para algunos otros iones metálicos

ácidos:

$$Fe(H_2O)_6^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}(aq) \qquad pK_a = 2{,}74$$

$$Cu(H_2O)_6^{2+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Cu(H_2O)_5(OH)^{+}(aq) \qquad pK_a = \sim 6{,}3$$

$$Zn(H_2O)_4^{2+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Zn(H_2O)_3(OH)^{+}(aq) \qquad pK_a = 9{,}6$$

EJEMPLO 14.18

Hidrólisis de $[Al(H_2O)_6]^{3+}$

Calcule el pH de una solución 0,10-*M* de cloruro de aluminio, que se disuelve completamente para dar el ion de aluminio hidratado $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ en solución.

Solución

La ecuación para la reacción y la K_a son:

$$Al(H_2O)_6^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Al(H_2O)_5(OH)^{2+}(aq) \qquad K_a = 1{,}4 \times 10^{-5}$$

Una tabla ICE con la información proporcionada es

	$Al(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$		
Concentración inicial (*M*)	0,10	~0	0
Cambio (*M*)	$-x$	$+x$	$+x$
Concentración de equilibrio (*M*)	$0{,}10 - x$	x	x

Sustituyendo las expresiones de las concentraciones de equilibrio en la ecuación de la constante de ionización se obtiene

$$K_a = \frac{[H_3O^+][Al(H_2O)_5(OH)^{2+}]}{[Al(H_2O)_6^{3+}]}$$

$$= \frac{(x)(x)}{0{,}10 - x} = 1{,}4 \times 10^{-5}$$

Suponiendo que $x << 0{,}10$ y resolviendo la ecuación simplificada se obtiene:

$$x = 1{,}2 \times 10^{-3}\ M$$

La tabla ICE definió *x* como igual a la concentración de iones de hidronio, por lo que el pH se calcula como

$$[H_3O^+] = 0 + x = 1{,}2 \times 10^{-3}\ M$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = 2{,}92 \text{ (una solución ácida)}$$

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es el valor de $[Al(H_2O)_5(OH)^{2+}]$ en una solución 0,15-*M* de $Al(NO_3)_3$ que contiene suficiente ácido fuerte HNO_3 para llevar $[H_3O^+]$ a 0,10 *M*?

Respuesta:
$2{,}1 \times 10^{-5}\ M$

14.5 Ácidos polipróticos

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

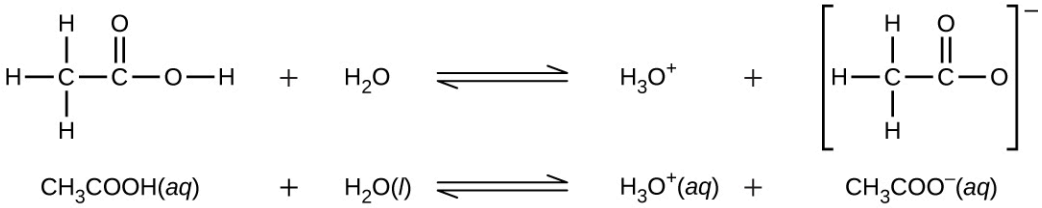
Al final de esta sección, podrá:

- Ampliar los conceptos de equilibrio previamente introducidos a los ácidos y bases que pueden donar o aceptar más de un protón

Los ácidos se clasifican por el número de protones por molécula que pueden ceder en una reacción. Los ácidos como el HCl, el HNO_3 y el HCN que contienen un átomo de hidrógeno ionizable en cada molécula se denominan **ácidos monopróticos**. Sus reacciones con el agua son:

$$\begin{aligned} \mathrm{HCl}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) &\longrightarrow \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{Cl^-}(aq) \\ \mathrm{HNO_3}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) &\longrightarrow \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{NO_3^-}(aq) \\ \mathrm{HCN}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) &\rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{CN^-}(aq) \end{aligned}$$

Aunque contiene cuatro átomos de hidrógeno, el ácido acético, CH_3CO_2H, también es monoprótico porque solo el átomo de hidrógeno del grupo carboxilo (COOH) reacciona con las bases:



Así mismo, las bases monopróticas son bases que aceptan un solo protón.

Los **ácidos dipróticos** contienen dos átomos de hidrógeno ionizables por molécula; la ionización de estos ácidos se produce en dos pasos. La primera ionización siempre se produce en mayor medida que la segunda. Por ejemplo, el ácido sulfúrico, un ácido fuerte, se ioniza de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} &\text{Primera ionización: } \mathrm{H_2SO_4}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{HSO_4^-}(aq) && K_{a1} = \text{más de } 10^2\text{; disociación completa} \\ &\text{Segunda ionización: } \mathrm{HSO_4^-}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{SO_4^{2-}}(aq) && K_{a2} = 1{,}2 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

Este proceso de **ionización secuencial** se produce para todos los ácidos polipróticos. El ácido carbónico, H_2CO_3, es un ejemplo de ácido diprótico débil. La primera ionización del ácido carbónico produce iones de hidronio e iones de bicarbonato en pequeñas cantidades.

Primera ionización:

$$\mathrm{H_2CO_3}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{HCO_3^-}(aq) \qquad K_{\mathrm{H_2CO_3}} = \frac{[\mathrm{H_3O^+}][\mathrm{HCO_3^-}]}{[\mathrm{H_2CO_3}]} = 4{,}3 \times 10^{-7}$$

El ion de bicarbonato también puede actuar como un ácido. Se ioniza y forma iones de hidronio e iones de carbonato en cantidades aún más pequeñas.

Segunda ionización:

$$\mathrm{HCO_3^-}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{CO_3^{2-}}(aq) \qquad K_{\mathrm{HCO_3^-}} = \frac{[\mathrm{H_3O^+}][\mathrm{CO_3^{2-}}]}{[\mathrm{HCO_3^-}]} = 4{,}7 \times 10^{-11}$$

$K_{\mathrm{H_2CO_3}}$ es mayor que $K_{\mathrm{HCO_3^-}}$ por un factor de 10^4, por lo que el H_2CO_3 es el productor dominante de iones de hidronio en la solución. Esto significa que un poco de $\mathrm{HCO_3^-}$ formado por la ionización del H_2CO_3 se ioniza para dar iones de hidronio (e iones de carbonato), y las concentraciones de H_3O^+ y $\mathrm{HCO_3^-}$ son prácticamente iguales en una

solución acuosa pura de H_2CO_3.

Si la primera constante de ionización de un ácido diprótico débil es mayor que la segunda por un factor de al menos 20, es conveniente tratar la primera ionización por separado y calcular las concentraciones resultantes de ella antes de calcular las concentraciones de las especies resultantes de la ionización posterior. Este enfoque se demuestra en el siguiente ejercicio de ejemplo.

EJEMPLO 14.19

Ionización de un ácido diprótico

El "agua carbonatada" contiene una cantidad de dióxido de carbono disuelto sabroso. La solución es ácida porque el CO_2 reacciona con el agua para formar ácido carbónico, H_2CO_3. ¿Cuáles son las concentraciones de $[H_3O^+]$, $[HCO_3^-]$, y $[CO_3^{2-}]$ en una solución saturada de CO_2 con un $[H_2CO_3]$ inicial = 0,033 *M*?

$$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq) \qquad K_{a1} = 4{,}3 \times 10^{-7}$$

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \qquad K_{a2} = 4{,}7 \times 10^{-11}$$

Solución

Como indican las constantes de ionización, el H_2CO_3 es un ácido mucho más fuerte que HCO_3^-, por lo que las reacciones de ionización secuencial se pueden tratar por separado.

La primera reacción de ionización es

$$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq) \qquad K_{a1} = 4{,}3 \times 10^{-7}$$

A partir de la información proporcionada, se prepara una tabla ICE para este primer paso:

	H_2CO_3 + H_2O ⇌	H_3O^+ +	HCO_3^-
Concentración inicial (*M*)	0,033	~0	0
Cambio (*M*)	−*x*	+*x*	+*x*
Concentración de equilibrio (*M*)	0,033 − *x*	*x*	*x*

Sustituyendo las concentraciones de equilibrio en la ecuación de equilibrio se obtiene

$$K_{H_2CO_3} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{(x)(x)}{0{,}033 - x} = 4{,}3 \times 10^{-7}$$

Suponiendo que $x << 0{,}033$ y resolviendo la ecuación simplificada se obtiene

$$x = 1{,}2 \times 10^{-4}$$

La tabla ICE definió *x* como igual a la molaridad del ion de bicarbonato y la molaridad del ion de hidronio:

$$[H_2CO_3] = 0{,}033\ M$$

$$[H_3O^+] = [HCO_3^-] = 1{,}2 \times 10^{-4}\ M$$

Utilizando la concentración de iones de bicarbonato calculada anteriormente, la segunda ionización se somete a un cálculo de equilibrio similar:

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

$$K_{HCO_3^-} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{(1{,}2 \times 10^{-4})[CO_3^{2-}]}{1{,}2 \times 10^{-4}}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{(4{,}7 \times 10^{-11})(1{,}2 \times 10^{-4})}{1{,}2 \times 10^{-4}} = 4{,}7 \times 10^{-11}\ M$$

En resumen: en equilibrio $[H_2CO_3] = 0{,}033\ M$; $[H_3O^+] = 1{,}2 \times 10^{-4}$; $[HCO_3^-] = 1{,}2 \times 10^{-4}\ M$; $[CO_3^{2-}] = 4{,}7 \times 10^{-11}\ M$.

Compruebe lo aprendido

La concentración de H_2S en una solución acuosa saturada a temperatura ambiente es de aproximadamente 0,1 *M*. Calcule las concentraciones de $[H_3O^+]$, $[HS^-]$ y $[S^{2-}]$ en la solución:

$$H_2S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HS^-(aq) \qquad K_{a1} = 8{,}9 \times 10^{-8}$$

$$HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + S^{2-}(aq) \qquad K_{a2} = 1{,}0 \times 10^{-19}$$

Respuesta:

$[H_2S] = 0{,}1\ M$; $[H_3O^+] = [HS^-] = 0{,}000094\ M$; $[S^{2-}] = 1 \times 10^{-19}\ M$

Un **ácido triprótico** es un ácido que tiene tres átomos de H ionizables. El ácido fosfórico es un ejemplo:

$$\text{Primera ionización: } H_3PO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + H_2PO_4^-(aq) \qquad K_{a1} = 7{,}5 \times 10^{-3}$$

$$\text{Segunda ionización: } H_2PO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HPO_4^{2-}(aq) \qquad K_{a2} = 6{,}2 \times 10^{-8}$$

$$\text{Tercera ionización: } HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + PO_4^{3-}(aq) \qquad K_{a3} = 4{,}2 \times 10^{-13}$$

En cuanto a los ejemplos de ácidos dipróticos, cada reacción de ionización sucesiva es menos extensa que la anterior, lo que se refleja en valores decrecientes de las constantes de ionización secuencial de los ácidos. Esta es una característica general de los ácidos polipróticos y las constantes de ionización sucesivas suelen diferir en un factor de aproximadamente 10^5 a 10^6.

Este conjunto de tres reacciones de disociación puede parecer que complica los cálculos de las concentraciones de equilibrio en una solución de H_3PO_4. Sin embargo, como las constantes de ionización sucesivas difieren en un factor de 10^5 a 10^6, existen grandes diferencias en los pequeños cambios de concentración que acompañan a las reacciones de ionización. Esto permite el uso de suposiciones y procesos de simplificación matemática, como se demuestra en los ejemplos anteriores.

Las bases polipróticas son capaces de aceptar más de un ion de hidrógeno. El ion de carbonato es un ejemplo de **base diprótica**, porque puede aceptar dos protones, como se muestra a continuación. Al igual que en el caso de los ácidos polipróticos, hay que tener en cuenta que las constantes de ionización disminuyen con el paso de ionización. Del mismo modo, los cálculos de equilibrio que implican a las bases polipróticas siguen los mismos enfoques que los de los ácidos polipróticos.

$$H_2O(l) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + OH^-(aq) \qquad K_{b1} = 2{,}1 \times 10^{-4}$$

$$H_2O(l) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + OH^-(aq) \qquad K_{b2} = 2{,}3 \times 10^{-8}$$

14.6 Tampones

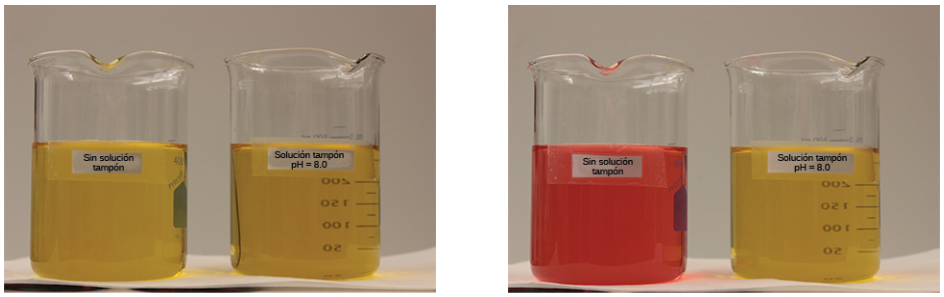
OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir la composición y la función de los tampones ácido-base
- Calcular el pH de un tampón antes y después de la adición de un ácido o una base

Una solución que contiene cantidades apreciables de un par ácido-base débil conjugado se denomina solución

tampón o **tampón**. Estas soluciones resisten un cambio de pH cuando se añaden pequeñas cantidades de un ácido fuerte o una base fuerte (Figura 14.14). Una solución de ácido acético y acetato de sodio (CH_3COOH + CH_3COONa) es un ejemplo de tampón formado por un ácido débil y su sal. Un ejemplo de tampón formado por una base débil y su sal es una solución de amoníaco y cloruro de amonio ($NH_3(aq)$ + $NH_4Cl(aq)$).



(a) (b)

FIGURA 14.14 (a) La solución no tamponada de la izquierda y la solución tamponada de la derecha tienen el mismo pH (pH 8); son básicas, mostrando el color amarillo del indicador naranja de metilo a este pH. (b) Tras la adición de 1 mL de una solución 0,01-*M* de HCl, la solución tamponada no ha cambiado su pH de forma detectable, pero la solución no tamponada se ha vuelto ácida, como indica el cambio de color del naranja de metilo, que se vuelve rojo a un pH de aproximadamente 4 (créditos: modificación del trabajo de Mark Ott).

Cómo funcionan los tampones

Para ilustrar la función de una solución tampón, considere una mezcla de cantidades aproximadamente iguales de ácido acético y acetato de sodio. La presencia de un par ácido-base débil conjugado en la solución imparte la capacidad de neutralizar cantidades modestas de ácido o base fuerte añadida. Por ejemplo, una base fuerte añadida a esta solución neutralizará el ion de hidronio, haciendo que el equilibrio de ionización del ácido acético se desplace hacia la derecha y genere cantidades adicionales de la base conjugada débil (ion de acetato):

$$\mathrm{CH_3CO_2H}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{CH_3CO_2^-}(aq)$$

Del mismo modo, la adición de un ácido fuerte a esta solución tampón desplazará el equilibrio de ionización anterior hacia la izquierda, produciendo cantidades adicionales del ácido conjugado débil (ácido acético). La Figura 14.15 proporciona una ilustración gráfica de los cambios en la concentración de la pareja conjugada que se producen en esta solución tampón cuando se añaden un ácido y una base fuertes. La acción tampón de la solución es esencialmente el resultado de que el ácido y la base fuertes añadidos se conviertan en el ácido y la base débiles que constituyen el par conjugado del tampón. El ácido y la base más débiles solo sufren una ligera ionización, en comparación con la ionización completa del ácido y la base fuertes, y el pH de la solución, por lo tanto, cambia mucho menos drásticamente de lo que lo haría en una solución no tamponada.

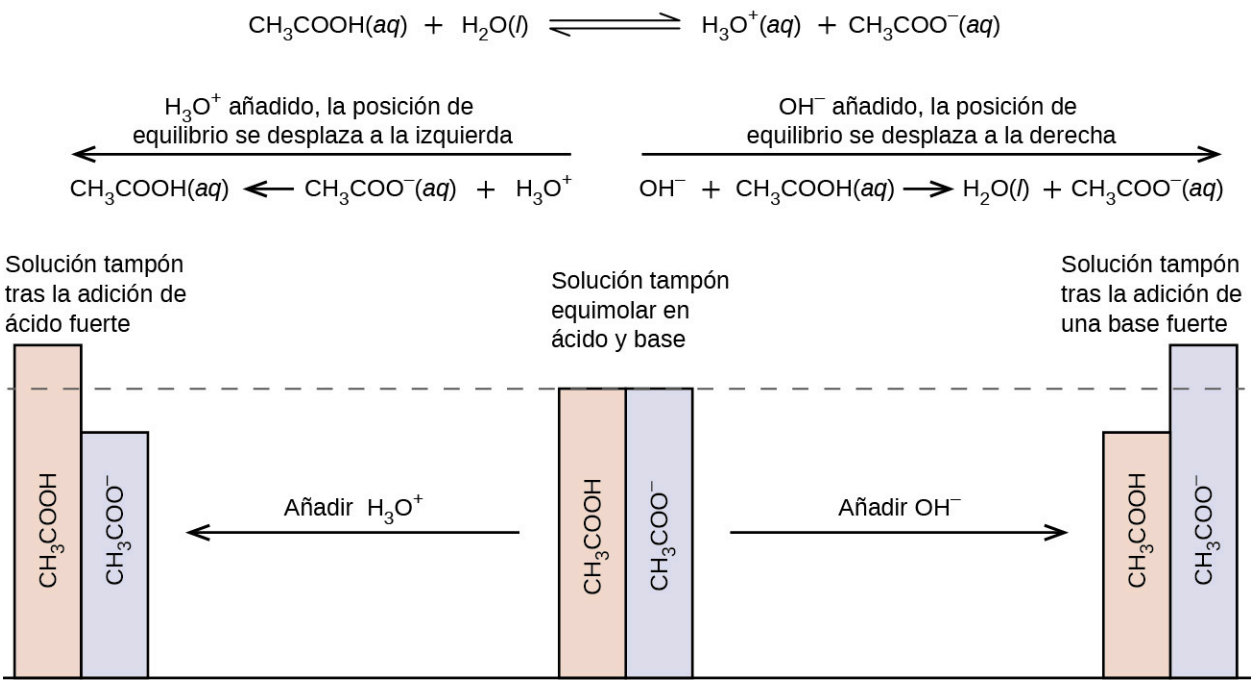


FIGURA 14.15 Acción tampón en una mezcla de ácido acético y sal de acetato.

EJEMPLO 14.20

Cambios de pH en soluciones tamponadas y no tamponadas

Los tampones de acetato se utilizan en los estudios bioquímicos de las enzimas y otros componentes químicos de las células para evitar cambios de pH que puedan afectar a la actividad bioquímica de estos compuestos.

(a) Calcule el pH de un tampón de acetato que es una mezcla con 0,10 *M* de ácido acético y 0,10 *M* de acetato de sodio.

(b) Calcule el pH después de añadir 1,0 mL de 0,10 M de NaOH a 100 mL de este tampón.

(c) Para comparar, calcule el pH después de añadir 1,0 mL de 0,10 *M* de NaOH a 100 mL de una solución no tamponada con un pH de 4,74.

Solución

(a) Siguiendo el enfoque de la tabla ICE para este cálculo de equilibrio se obtiene lo siguiente:

	CH_3CO_2H +	H_2O ⇌	H_3O^+ +	$CH_3CO_2^-$
Concentración inicial (*M*)	0,10		~0	0,10
Cambio (*M*)	$-x$		$+x$	$+x$
Concentración de equilibrio (*M*)	$0,10 - x$		x	$0,10 + x$

Sustituyendo los términos de la concentración de equilibrio en la expresión K_a, suponiendo que $x << 0,10$, y resolviendo la ecuación simplificada para x se obtiene

$$x = 1,8 \times 10^{-5}\,M$$

$$[H_3O^+] = 0 + x = 1,8 \times 10^{-5}\,M$$

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log(1,8 \times 10^{-5})$$

$$= 4{,}74$$

(b) Calcule el pH después de añadir 1,0 mL de 0,10 *M* de NaOH a 100 mL de este tampón.

La adición de una base fuerte neutralizará parte del ácido acético, dando lugar al ion de acetato de la base conjugada. Calcule las nuevas concentraciones de estos dos componentes del tampón, y luego repita el cálculo de equilibrio de la parte (a) utilizando estas nuevas concentraciones.

$$0{,}0010 \cancel{\text{L}} \times \left(\frac{0{,}10 \text{ mol de NaOH}}{1 \cancel{\text{L}}} \right) = 1{,}0 \times 10^{-4} \text{ mol de NaOH}$$

La cantidad molar inicial de ácido acético es

$$0{,}100 \cancel{\text{L}} \times \left(\frac{0{,}100 \text{ mol } CH_3CO_2H}{1 \cancel{\text{L}}} \right) = 1{,}00 \times 10^{-2} \text{ mol } CH_3CO_2H$$

La cantidad de ácido acético que queda después de que una parte sea neutralizada por la base añadida es

$$(1{,}0 \times 10^{-2}) - (0{,}01 \times 10^{-2}) = 0{,}99 \times 10^{-2} \text{ mol } CH_3CO_2H$$

El ion de acetato recién formado, junto con el acetato inicialmente presente, da una concentración final de acetato de

$$(1{,}0 \times 10^{-2}) + (0{,}01 \times 10^{-2}) = 1{,}01 \times 10^{-2} \text{mol } NaCH_3CO_2$$

Calcule las concentraciones molares de los dos componentes del tampón:

$$[CH_3CO_2H] = \frac{9{,}9 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0{,}101 \text{ L}} = 0{,}098 \ M$$

$$[NaCH_3CO_2] = \frac{1{,}01 \times 10^{-2} \text{ mol}}{0{,}101 \text{ L}} = 0{,}100 \ M$$

Utilizando estas concentraciones, el pH de la solución puede calcularse como en la parte (a) anterior, dando como resultado un pH = 4,75 (solo ligeramente diferente del anterior a la adición de la base fuerte).

(c) Para comparar, calcule el pH después de añadir 1,0 mL de 0,10 *M* de NaOH a 100 mL de una solución no tamponada con un pH de 4,74.

La cantidad de ion de hidronio presente inicialmente en la solución es

$$[H_3O^+] = 10^{-4{,}74} = 1{,}8 \times 10^{-5} \ M$$

$$\text{mol } H_3O^+ = (0{,}100 \ L)(1{,}8 \times 10^{-5} \ M) = 1{,}8 \times 10^{-6} \text{ mol } H_3O^+$$

La cantidad de ion de hidróxido que se añade a la solución es

$$\text{mol } OH^- = (0{,}0010 \ L)(0{,}10 \ M) = 1{,}0 \times 10^{-4} \text{ mol } OH^-$$

El hidróxido añadido neutralizará el ion de hidronio mediante la reacción

$$H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons 2H_2O(l)$$

La estequiometría 1:1 de esta reacción muestra que se ha añadido un exceso de hidróxido (mayor cantidad molar que el ion de hidronio inicialmente presente).

La cantidad de ion de hidróxido que queda es

$$1{,}0 \times 10^{-4} \text{ mol} - 1{,}8 \times 10^{-6} \text{mol} = 9{,}8 \times 10^{-5} \text{ mol } OH^-$$

correspondiente a una molaridad de hidróxido de

$$9{,}8 \times 10^{-5} \text{ mol } OH^- / 0{,}101 \ L = 9{,}7 \times 10^{-4} \ M$$

El pH de la solución se calcula entonces como

$$\text{pH} = 14{,}00 - \text{pOH} = 14{,}00 - -\log(9{,}7 \times 10^{-4}) = 10{,}99$$

En esta solución no tamponada, la adición de la base resulta en un aumento significativo del pH (de 4,74 a 10,99) en comparación con el aumento muy ligero observado para la solución tamponada en la parte (b) (de 4,74 a 4,75).

Compruebe lo aprendido

Demuestre que la adición de 1,0 mL de 0,10 *M* de HCl cambia el pH de 100 mL de una solución $1{,}8 \times 10^{-5}$ *M* de HCl de 4,74 a 3,00.

Respuesta:

PH inicial de $1{,}8 \times 10^{-5}$ *M* HCl; pH = $-\log[H_3O^+] = -\log[1{,}8 \times 10^{-5}] = 4{,}74$

Moles de H_3O^+ en 100 mL de $1{,}8 \times 10^{-5}$ *M* de HCl; $1{,}8 \times 10^{-5}$ mol/L × 0,100 L = $1{,}8 \times 10^{-6}$

Moles de H_3O^+ añadidos por adición de 1,0 mL de 0,10 *M* de HCl: 0,10 mol/L × 0,0010 L = $1{,}0 \times 10^{-4}$ mol; pH final tras la adición de 1,0 mL de 0,10 *M* de HCl:

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log\left(\frac{\text{total de moles } H_3O^+}{\text{volumen total}}\right) = -\log\left(\frac{1{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mol} + 1{,}8 \times 10^{-6}\ \text{mol}}{101\ \text{mL}\left(\frac{1\ \text{L}}{1.000\ \text{mL}}\right)}\right) = 3{,}00$$

Capacidad tampón

Las soluciones tampón no tienen una capacidad ilimitada para mantener el pH relativamente constante (Figura 14.16). En cambio, la capacidad de una solución tampón para resistir los cambios de pH depende de la presencia de cantidades apreciables de su par ácido-base débil conjugado. Cuando se añade una cantidad suficiente de ácido o base fuerte para reducir sustancialmente la concentración de cualquiera de los miembros del par tampón, la acción tampón dentro de la solución se ve comprometida.

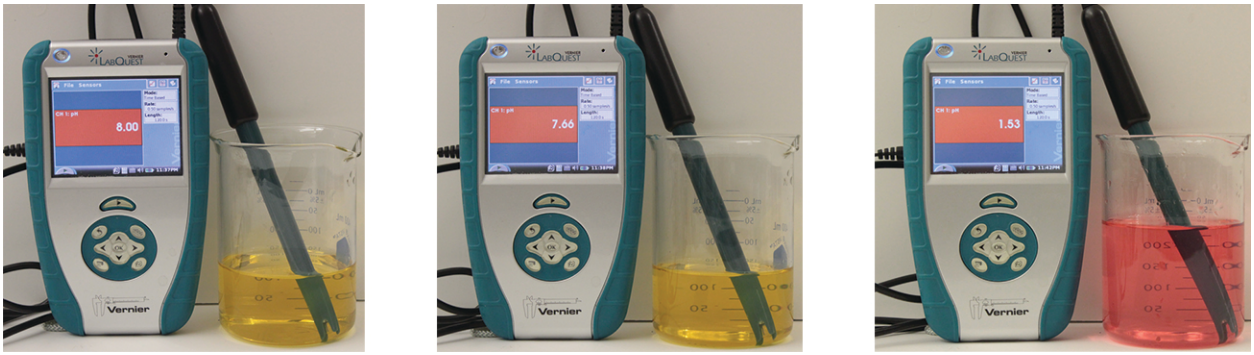


FIGURA 14.16 El color del indicador (naranja de metilo) muestra que una pequeña cantidad de ácido añadida a una solución tamponada de pH 8 (vaso de precipitados de la izquierda) tiene poco efecto en el sistema tamponado (vaso de precipitados del medio). Sin embargo, una gran cantidad de ácido agota la capacidad tampón de la solución y el pH cambia drásticamente (vaso de precipitados de la derecha) (créditos: modificación del trabajo de Mark Ott).

La **capacidad tampón** es la cantidad de ácido o base que puede añadirse a un volumen determinado de una solución tampón antes de que el pH cambie significativamente, normalmente en una unidad. La capacidad tampón depende de las cantidades de ácido débil y de su base conjugada que hay en una mezcla tampón. Por ejemplo, 1 L de una solución que es 1,0 *M* en ácido acético y 1,0 *M* en acetato de sodio tiene una mayor capacidad tampón que 1 L de una solución que es 0,10 *M* en ácido acético y 0,10 *M* en acetato de sodio aunque ambas soluciones tengan el mismo pH. La primera solución tiene más capacidad tampón porque contiene más ácido acético e iones de acetato.

Selección de mezclas tampón adecuadas

Hay dos reglas útiles para seleccionar las mezclas tampones:

1. Una buena mezcla tampón debe tener concentraciones aproximadamente iguales de sus dos componentes. Por lo general, una solución tampón ha perdido su utilidad cuando uno de los componentes del par tampón es inferior a aproximadamente el 10% del otro. La Figura 14.17 muestra cómo cambia el pH de una solución tampón de ácido acético-acetato a medida que se añade la base. El pH inicial es de 4,74. Se produce un cambio de 1 unidad de pH cuando la concentración de ácido acético se reduce al 11% de la concentración de iones de

acetato.

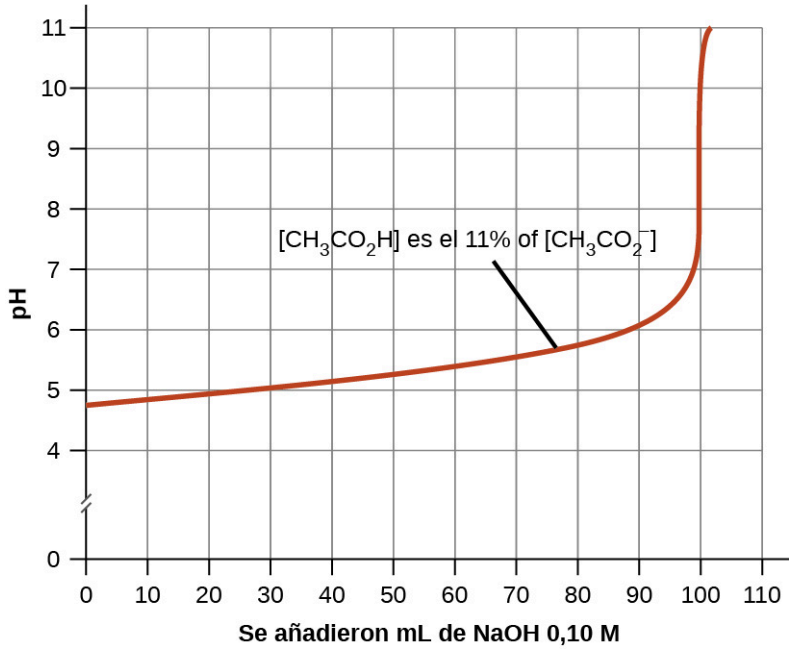


FIGURA 14.17 Cambio de pH al añadir una cantidad creciente de una solución 0,10-*M* de NaOH a 100 mL de una solución tampón en la que, inicialmente, $[CH_3CO_2H]$ = 0,10 *M* y $[CH_3CO_2^-] = 0{,}10\ M$. Observe la gran disminución de la acción tampón que se produce una vez alcanzada la capacidad tampón, lo que provoca aumentos drásticos del pH al añadir más bases fuertes.

2. Los ácidos débiles y sus sales son mejores como tampones para pH inferiores a 7; las bases débiles y sus sales son mejores como tampones para pH superiores a 7.

La sangre es un ejemplo importante de solución tamponada, donde el ácido y el ion principales responsables de la acción tampón son el ácido carbónico, H_2CO_3, y el ion de bicarbonato, HCO_3^-. Cuando se introduce un ion de hidronio en el torrente sanguíneo, se elimina principalmente por la reacción:

$$H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq) \longrightarrow H_2CO_3(aq) + H_2O(l)$$

La reacción elimina un ion de hidróxido añadido:

$$OH^-(aq) + H_2CO_3(aq) \longrightarrow HCO_3^-(aq) + H_2O(l)$$

Así, el ácido o la base fuerte añadidos se convierten efectivamente en el ácido o la base mucho más débiles del par tampón (el H_3O^+ se convierte en H_2CO_3 y el OH^- se convierte en HCO_3^-). El pH de la sangre humana se mantiene así muy cerca del valor determinado por el pKa de los pares tampones, en este caso, 7,35. Las variaciones normales del pH de la sangre suelen ser inferiores a 0,1, y los cambios de pH de 0,4 o más son probablemente mortales.

La ecuación Henderson-Hasselbalch

La expresión de la constante de ionización para una solución de un ácido débil puede escribirse como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]}$$

Reordenando para resolver $[H_3O^+]$ se obtiene:

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Tomando el logaritmo negativo de ambos lados de esta ecuación se obtiene

$$-\log [H_3O^+] = -\log K_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]},$$

que puede escribirse como

$$\text{pH} = \text{p}K_\text{a} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

donde pK_a es el negativo del logaritmo de la constante de ionización del ácido débil (pK_a = −log K_a). Esta ecuación relaciona el pH, la constante de ionización de un ácido débil y las concentraciones del par ácido-base débil conjugado en una solución tamponada. Los científicos suelen utilizar esta expresión, denominada **ecuación de Henderson-Hasselbalch**, para calcular el pH de las soluciones tampón. Es importante señalar que la hipótesis "*x* es pequeña" debe ser válida para utilizar esta ecuación.

Retrato de un químico

Lawrence Joseph Henderson y Karl Albert Hasselbalch

Lawrence Joseph Henderson (1878–1942) fue un médico, bioquímico y fisiólogo estadounidense, por nombrar solo algunas de sus muchas actividades. Obtuvo el título de médico en Harvard y luego pasó dos años estudiando en Estrasburgo, que entonces formaba parte de Alemania, antes de volver a ocupar un puesto de profesor numerario en Harvard. Finalmente, se convirtió en profesor de Harvard y trabajó allí toda su vida. Descubrió que el equilibrio ácido-base de la sangre humana está regulado por un sistema tampón formado por el dióxido de carbono disuelto en la sangre. En 1908 escribió una ecuación para describir el sistema tampón ácido carbónico-carbonato en la sangre. Henderson tenía amplios conocimientos; además de sus importantes investigaciones sobre la fisiología de la sangre, también escribió sobre las adaptaciones de los organismos y su ajuste al entorno, sobre sociología y sobre educación universitaria. También fundó el Laboratorio de Fatiga, en la Escuela de Negocios de Harvard, que examinaba la fisiología humana con especial atención al trabajo en la industria, el ejercicio y la nutrición.

En 1916, Karl Albert Hasselbalch (1874–1962), médico y químico danés, compartió la autoría de un artículo con Christian Bohr en 1904 que describía el efecto Bohr, en el cual se demostraba que la capacidad de la hemoglobina de la sangre para unirse al oxígeno estaba inversamente relacionada con la acidez de la sangre y la concentración de dióxido de carbono. La escala de pH fue introducida en 1909 por otro danés, Sørensen, y en 1912, Hasselbalch publicó las mediciones del pH de la sangre. En 1916, Hasselbalch expresó la ecuación de Henderson en términos logarítmicos, en consonancia con la escala logarítmica del pH, y así nació la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

CÓMO SE INTERCONECTAN LAS CIENCIAS

Medicina: El sistema tampón en la sangre

El pH normal de la sangre humana es de aproximadamente 7,4. El sistema tampón de carbonatos en la sangre utiliza la siguiente reacción de equilibrio:

$$\text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3(aq) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(aq) + \text{H}_3\text{O}^+(aq)$$

La concentración de ácido carbónico, H_2CO_3, es de aproximadamente 0,0012 *M*, y la concentración del ion de hidrógeno carbonato, HCO_3^-, está en torno a 0,024 *M*. Utilizando la ecuación de Henderson-Hasselbalch y el pK_a del ácido carbónico a temperatura corporal, podemos calcular el pH de la sangre:

$$\text{pH} = \text{p}K_\text{a} + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]} = 6{,}4 + \log \frac{0{,}024}{0{,}0012} = 7{,}7$$

El hecho de que la concentración de H_2CO_3 sea significativamente menor que la del ion de HCO_3^- puede parecer inusual, pero este desbalance se debe a que la mayoría de los subproductos de nuestro metabolismo que entran en nuestro torrente sanguíneo son ácidos. Por lo tanto, debe haber una mayor proporción de base que de ácido, para que no se supere la capacidad del tampón.

El ácido láctico se produce en nuestros músculos cuando hacemos ejercicio. Cuando el ácido láctico entra en el torrente sanguíneo, es neutralizado por el ion de HCO_3^- produciendo H_2CO_3. A continuación, una enzima acelera la descomposición del exceso de ácido carbónico en dióxido de carbono y agua, que pueden eliminarse mediante la

respiración. De hecho, además de los efectos reguladores del sistema tampón de carbonatos en el pH de la sangre, el cuerpo utiliza la respiración para regular el pH de la sangre. Si el pH de la sangre disminuye demasiado, un aumento de la respiración elimina el CO_2 de la sangre a través de los pulmones impulsando la reacción de equilibrio de forma que el $[H_3O^+]$ disminuye. Si la sangre es demasiado alcalina, una menor frecuencia respiratoria aumenta la concentración de CO_2 en la sangre, impulsando la reacción de equilibrio en sentido contrario, aumentando el $[H^+]$ y restableciendo un pH adecuado.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Vea la información (http://openstax.org/l/16BufferSystem) sobre el sistema tampón que se encuentra en las aguas naturales.

14.7 Titulaciones ácido-base

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Interpretar las curvas de titulación de los sistemas ácido-base fuertes y débiles
- Calcular el pH de la muestra en etapas importantes de una titulación
- Explicar la función de los indicadores ácido-base

Como se vio en el capítulo sobre la estequiometría de las reacciones químicas, las titulaciones pueden utilizarse para analizar cuantitativamente las soluciones en cuanto a sus concentraciones de ácidos o bases. En esta sección, exploraremos los equilibrios químicos subyacentes que hacen de la titulación ácido-base una técnica analítica útil.

Curvas de titulación

Una **curva de titulación** es un gráfico de alguna propiedad de la solución versus la cantidad de titulante añadido. En el caso de las titulaciones ácido-base, el pH de la solución es una propiedad útil de controlar porque varía de forma predecible con la composición de la solución y, por tanto, se puede utilizar para controlar el progreso de la titulación y detectar su punto final. El siguiente ejercicio de ejemplo demuestra el cálculo del pH para una solución de titulación después de las adiciones de varios volúmenes especificados de titulante. El primer ejemplo consiste en una titulación de un ácido fuerte que solo requiere cálculos estequiométricos para deducir el pH de la solución. El segundo ejemplo aborda una titulación de un ácido débil que requiere cálculos de equilibrio.

EJEMPLO 14.21

Cálculo del pH de las soluciones de titulación: Ácido fuerte/Base fuerte

Se realiza una titulación de 25,00 mL 0,100 *M* de HCl (ácido fuerte) con 0,100 *M* de una base fuerte NaOH (la curva de titulación se muestra en la Figura 14.18). Calcule el pH a estos volúmenes de solución de base añadida:

(a) 0,00 mL

(b) 12,50 mL

(c) 25,00 mL

(d) 37,50 mL

Solución

(a) Volumen de titulante = 0 mL. El pH de la solución se debe a la ionización ácida del HCl. Como se trata de un ácido fuerte, la ionización es completa y la molaridad del ion de hidronio es de 0,100 *M*. El pH de la solución es entonces

$$\text{pH} = -\log\ (0{,}100) = 1{,}000$$

(b) Volumen de titulante = 12,50 mL. Dado que la muestra de ácido y el titulante de base son ambos monopróticos y de igual concentración, esta adición de titulante implica menos de una cantidad estequiométrica de base, por lo que

se consume completamente por reacción con el exceso de ácido en la muestra. La concentración de ácido sobrante se calcula restando la cantidad consumida de la cantidad inicial y dividiendo entre el volumen de la solución:

$$[H_3O^+] = \frac{n(H^+)}{V} = \frac{0{,}002500 \text{ mol} \times \left(\frac{1.000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}\right) - 0{,}100\ M \times 12{,}50 \text{ mL}}{25{,}00 \text{ mL} + 12{,}50 \text{ mL}} = 0{,}0333\ M$$

(c) Volumen de titulante = 25,00 mL. Esta adición de titulante implica una cantidad estequiométrica de base (el *punto de equivalencia*), por lo que solo los productos de la reacción de neutralización están en solución (agua y NaCl). Ni el catión ni el anión de esta sal sufren una ionización ácido-base; el único proceso que genera iones de hidronio es la autoprotólisis del agua. La solución es neutra, con un pH = 7,00.

(d) Volumen de titulante = 37,50 mL. Esto implica la adición de titulante por encima del punto de equivalencia. A continuación, se calcula el pH de la solución mediante la concentración de iones de hidróxido:

$$n(OH^-)_0 > n(H^+)_0$$

$$[OH^-] = \frac{n(OH^-)}{V} = \frac{0{,}100\ M \times 37{,}50 \text{ mL} - 0{,}002500 \text{ mol} \times \left(\frac{1.000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}\right)}{25{,}00 \text{ mL} + 37{,}50 \text{ mL}} = 0{,}0200\ M$$

pH = 14 − pOH = 14 + log([OH^-]) = 14 + log(0,0200) = 12,30

Compruebe lo aprendido

Calcule el pH para la titulación de ácido fuerte/base fuerte entre 50,0 mL de 0,100 *M* de HNO_3(*aq*) y 0,200 *M* de NaOH (titulante) a los volúmenes indicados de base añadida: 0,00 mL, 15,0 mL, 25,0 mL y 40,0 mL.

Respuesta:
0,00: 1,000; 15,0: 1,5111; 25,0: 7; 40,0: 12,523

EJEMPLO 14.22

Titulación de un ácido débil con una base fuerte

Considere la titulación de 25,00 mL de 0,100 *M* de CH_3CO_2H con 0,100 *M* de NaOH. La reacción puede representarse como:

$$CH_3CO_2H + OH^- \longrightarrow CH_3CO_2^- + H_2O$$

Calcule el pH de la solución de titulación tras la adición de los siguientes volúmenes de titulante NaOH:

(a) 0,00 mL

(b) 25,00 mL

(c) 12,50 mL

(d) 37,50 mL

Solución

(a) El pH inicial se calcula para la solución de ácido acético en el enfoque habitual de ICE:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]} \approx \frac{[H_3O^+]^2}{[CH_3CO_2H]_0}, \text{ y}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times [CH_3CO_2H]} = \sqrt{1{,}8 \times 10^{-5} \times 0{,}100} = 1{,}3 \times 10^{-3}$$

$$pH = -\log(1{,}3 \times 10^{-3}) = 2{,}87$$

(b) Tanto el ácido como el titulante son monopróticos y las soluciones de la muestra y del titulante tienen igual concentración; por lo tanto, este volumen de titulante representa el punto de equivalencia. Sin embargo, a diferencia del ejemplo del ácido fuerte anterior, la mezcla de reacción en este caso contiene una base débil conjugada (ion de acetato). El pH de la solución se calcula considerando la ionización de la base del acetato, que

está presente en una concentración de

$$\frac{0{,}00250\ \text{mol}}{0{,}0500\ \text{L}} = 0{,}0500\ M\text{CH}_3\text{CO}_2^-$$

La ionización de la base del acetato viene representada por la ecuación

$$\text{CH}_3\text{CO}_2^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(aq) + \text{OH}^-(aq)$$

$$K_\text{b} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{K_\text{a}} = \frac{K_\text{w}}{K_\text{a}} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}8 \times 10^{-5}} = 5{,}6 \times 10^{-10}$$

Suponiendo que x << 0,0500, el pH se puede calcular mediante el enfoque habitual de ICE: $K_\text{b} = \frac{x^2}{0{,}0500\ M}$

$$x = [\text{OH}^-] = 5{,}3 \times 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = -\log(5{,}3 \times 10^{-6}) = 5{,}28$$

$$\text{pH} = 14{,}00 - 5{,}28 = 8{,}72$$

Observe que el pH en el punto de equivalencia de esta titulación es significativamente mayor que 7, como se espera cuando se titula un ácido débil con una base fuerte.

(c) Volumen de titulante = 12,50 mL. Este volumen representa la mitad de la cantidad estequiométrica de titulante, por lo que se ha neutralizado la mitad del ácido acético para obtener una cantidad equivalente de ion de acetato. Por lo tanto, las concentraciones de estas parejas ácido-base conjugadas son iguales. Un enfoque conveniente para calcular el pH es el uso de la ecuación de Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = pK_\text{a} + \log\frac{[\text{Base}]}{[\text{Ácido}]} = -\log(K_\text{a}) + \log\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = -\log(1{,}8 \times 10^{-5}) + \log(1).$$

$$\text{pH} = -\log(1{,}8 \times 10^{-5}) = 4{,}74$$

(pH = pK_a en el punto medio de equivalencia en una titulación de un ácido débil)

(d) Volumen de titulante = 37,50 mL. Este volumen representa un exceso estequiométrico de titulante, y una solución de reacción que contiene tanto el producto de la titulación, el ion de acetato, como el exceso de titulante fuerte. En este tipo de soluciones, el pH de la solución viene determinado principalmente por la cantidad de base fuerte en exceso:

$$[\text{OH}^-] = \frac{(0{,}003750\ \text{mol} - 0{,}00250\ \text{mol})}{0{,}06250\ \text{L}} = 2{,}00 \times 10^{-2}\ M$$

$$\text{pOH} = -\log\left(2{,}00 \times 10^{-2}\right) = 1{,}70 \text{ y } \text{pH} = 14{,}00 - 1{,}70 = 12{,}30$$

Compruebe lo aprendido

Calcule el pH para la titulación de ácido débil/base fuerte entre 50,0 mL de 0,100 *M* de HCOOH(*aq*) (ácido fórmico) y 0,200 *M* de NaOH (titulante) a los volúmenes indicados de base añadida: 0,00 mL, 15,0 mL, 25,0 mL y 30,0 mL.

Respuesta:

0,00 mL: 2,37; 15,0 mL: 3,92; 25,00 mL: 8,29; 30,0 mL: 12,097

La realización de cálculos adicionales similares a los del ejemplo anterior permite una evaluación más completa de las curvas de titulación. En la Tabla 14.2 se ofrece un resumen de los pares de datos de pH/volumen para las titulaciones de ácidos fuertes y débiles, y en la Figura 14.18 se representan las curvas de titulación. La comparación de estas dos curvas ilustra varios conceptos importantes que se abordan mejor identificando las cuatro etapas de una titulación:

Estado inicial (volumen de titulante añadido = 0 mL): el pH viene determinado por el ácido que se está titulando; como las dos muestras de ácido tienen igual concentración, el ácido débil mostrará un pH inicial mayor.

Punto antes de la equivalencia (0 mL < *V* < 25 mL): el pH de la solución aumenta gradualmente y el ácido se

consume por reacción con el titulante añadido; la composición incluye el ácido sin reaccionar y el producto de la reacción, su base conjugada.

Punto de equivalencia (V = 25 mL): se observa un aumento drástico del pH cuando la composición de la solución pasa de ácida a neutra (para la muestra de ácido fuerte) o básica (para la muestra de ácido débil), con un pH determinado por la ionización de la base conjugada del ácido.

Punto después de la equivalencia (V > 25 mL): el pH se determina por la cantidad de exceso de titulante de base fuerte añadido; como ambas muestras se titulan con el mismo titulante, ambas curvas de titulación parecen similares en esta etapa.

valores de pH en las titulaciones de un ácido fuerte y de un ácido débil

Volumen de 0,100 *M* de NaOH añadido (mL)	Moles de NaOH añadidos	valores de pH de 0,100 *M* de HCl[1]	valores de pH de 0,100 *M* de CH_3CO_2H[2]
0,0	0,0	1,00	2,87
5,0	0,00050	1,18	4,14
10,0	0,00100	1,37	4,57
15,0	0,00150	1,60	4,92
20,0	0,00200	1,95	5,35
22,0	0,00220	2,20	5,61
24,0	0,00240	2,69	6,13
24,5	0,00245	3,00	6,44
24,9	0,00249	3,70	7,14
25,0	0,00250	7,00	8,72
25,1	0,00251	10,30	10,30
25,5	0,00255	11,00	11,00
26,0	0,00260	11,29	11,29
28,0	0,00280	11,75	11,75
30,0	0,00300	11,96	11,96
35,0	0,00350	12,22	12,22
40,0	0,00400	12,36	12,36

TABLA 14.2

1 Titulación de 25,00 mL de 0,100 *M* de HCl (0,00250 mol de HCl) con 0,100 *M* de NaOH.
2 Titulación de 25,00 mL de 0,100 *M* de CH_3CO_2H (0,00250 mol de CH_3CO_2H) con de 0,100 *M* de NaOH.

Volumen de 0,100 *M* de NaOH añadido (mL)	Moles de NaOH añadidos	valores de pH de 0,100 *M* de HCl[1]	valores de pH de 0,100 *M* de CH_3CO_2H[2]
45,0	0,00450	12,46	12,46
50,0	0,00500	12,52	12,52

TABLA 14.2

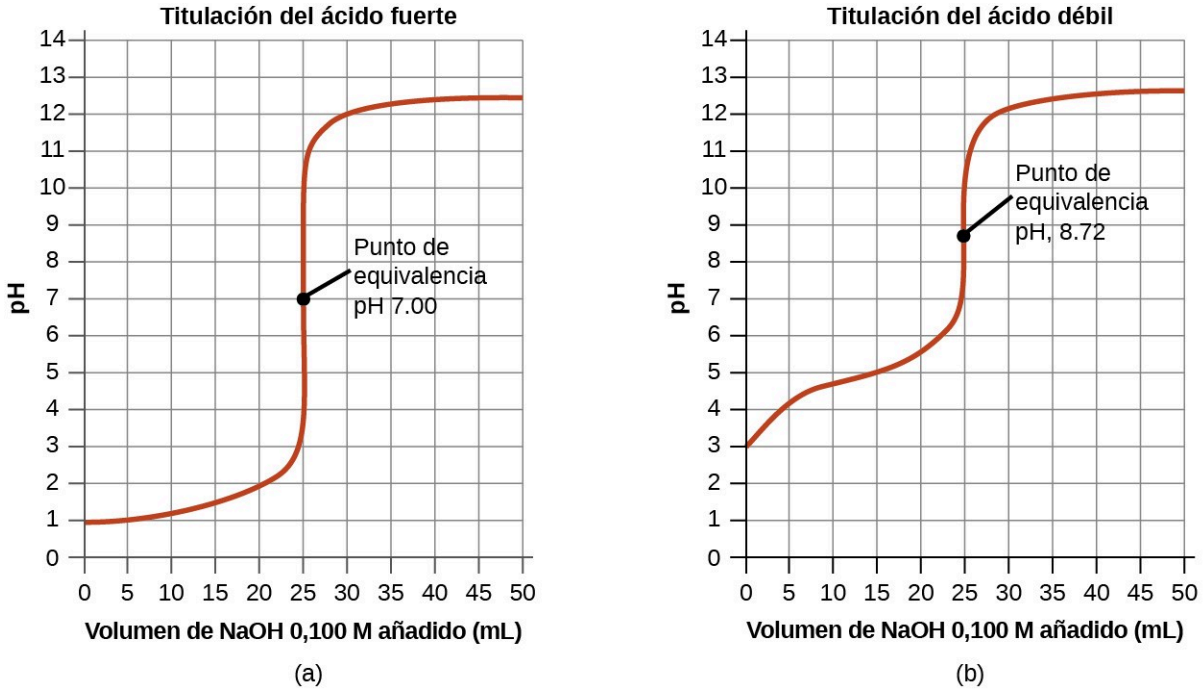


FIGURA 14.18 (a) La curva de titulación para la titulación de 25,00 mL de 0,100 *M* de HCl (ácido fuerte) con 0,100 *M* de NaOH (base fuerte) tiene un punto de equivalencia de 7,00 pH. (b) La curva de titulación para la titulación de 25,00 mL de 0,100 *M* de ácido acético (ácido débil) con 0,100 *M* de NaOH (base fuerte) tiene un punto de equivalencia de 8,72 pH.

Indicadores ácido-base

Algunas sustancias orgánicas cambian de color en solución diluida cuando la concentración de iones de hidronio alcanza un valor determinado. Por ejemplo, la fenolftaleína es una sustancia incolora en cualquier solución acuosa con una concentración de iones de hidronio superior a $5{,}0 \times 10^{-9}$ *M* (pH < 8,3). En soluciones más básicas donde la concentración de iones de hidronio es inferior a $5{,}0 \times 10^{-9}$ *M* (pH > 8,3), es de color rojo o rosa. Las sustancias como la fenolftaleína, que pueden utilizarse para determinar el pH de una solución, se denominan **indicadores ácido-base**. Los indicadores ácido-base son ácidos orgánicos débiles o bases orgánicas débiles.

El equilibrio en una solución del indicador ácido-base naranja de metilo, un ácido débil, puede representarse mediante una ecuación en la que utilizamos HIn como representación simple para la molécula compleja de naranja de metilo:

$$\underset{\text{rojo}}{HIn(aq)} + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + \underset{\text{amarillo}}{In^-(aq)}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[In^-]}{[HIn]} = 4{,}0 \times 10^{-4}$$

El anión del naranja de metilo, In^-, es amarillo, y la forma no ionizada, HIn, es roja. Cuando añadimos ácido a una solución de naranja de metilo, el aumento de la concentración de iones de hidronio desplaza el equilibrio hacia la forma roja no ionizada, de acuerdo con el principio de Le Châtelier. Si añadimos base, desplazamos el equilibrio hacia la forma amarilla. Este comportamiento es completamente análogo a la acción de los tampones.

El color percibido de una solución indicadora está determinado por el cociente de las concentraciones de las dos especies In^- y HIn. Si la mayor parte del indicador (normalmente un 60–90% o más) está presente como In^-, el color percibido de la solución es amarillo. Si la mayor parte está presente como HIn, el color de la solución es rojo. La ecuación de Henderson-Hasselbalch es útil para entender la relación entre el pH de una solución indicadora y su composición (por tanto, el color percibido):

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K\mathrm{a} + \log\left(\frac{[\mathrm{In}^-]}{[\mathrm{HIn}]}\right)$$

En las soluciones donde el pH > pK_a, el término logarítmico debe ser positivo, que indica un exceso de la forma de base conjugada del indicador (solución amarilla). Cuando el pH < pK_a, el término logarítmico debe ser negativo, que indica un exceso del ácido conjugado (solución roja). Cuando el pH de la solución está cerca del pKa del indicador, están presentes cantidades apreciables de ambos conjugados, y el color de la solución es el de una combinación aditiva de cada uno (amarillo y rojo, dando lugar al naranja). El **intervalo de cambio de color** (o *intervalo de pH*) para un indicador ácido-base se define como el rango de valores de pH sobre el cual se observa un cambio de color, y para la mayoría de los indicadores este rango es aproximadamente pK_a ± 1.

Hay muchos indicadores ácido-base diferentes que cubren una amplia gama de valores de pH y pueden utilizarse para determinar el pH aproximado de una solución desconocida mediante un proceso de eliminación. Los indicadores universales y el papel de pH contienen una mezcla de indicadores y muestran diferentes colores a diferentes pH. La Figura 14.19 presenta varios indicadores, sus colores y sus intervalos de cambio de color.

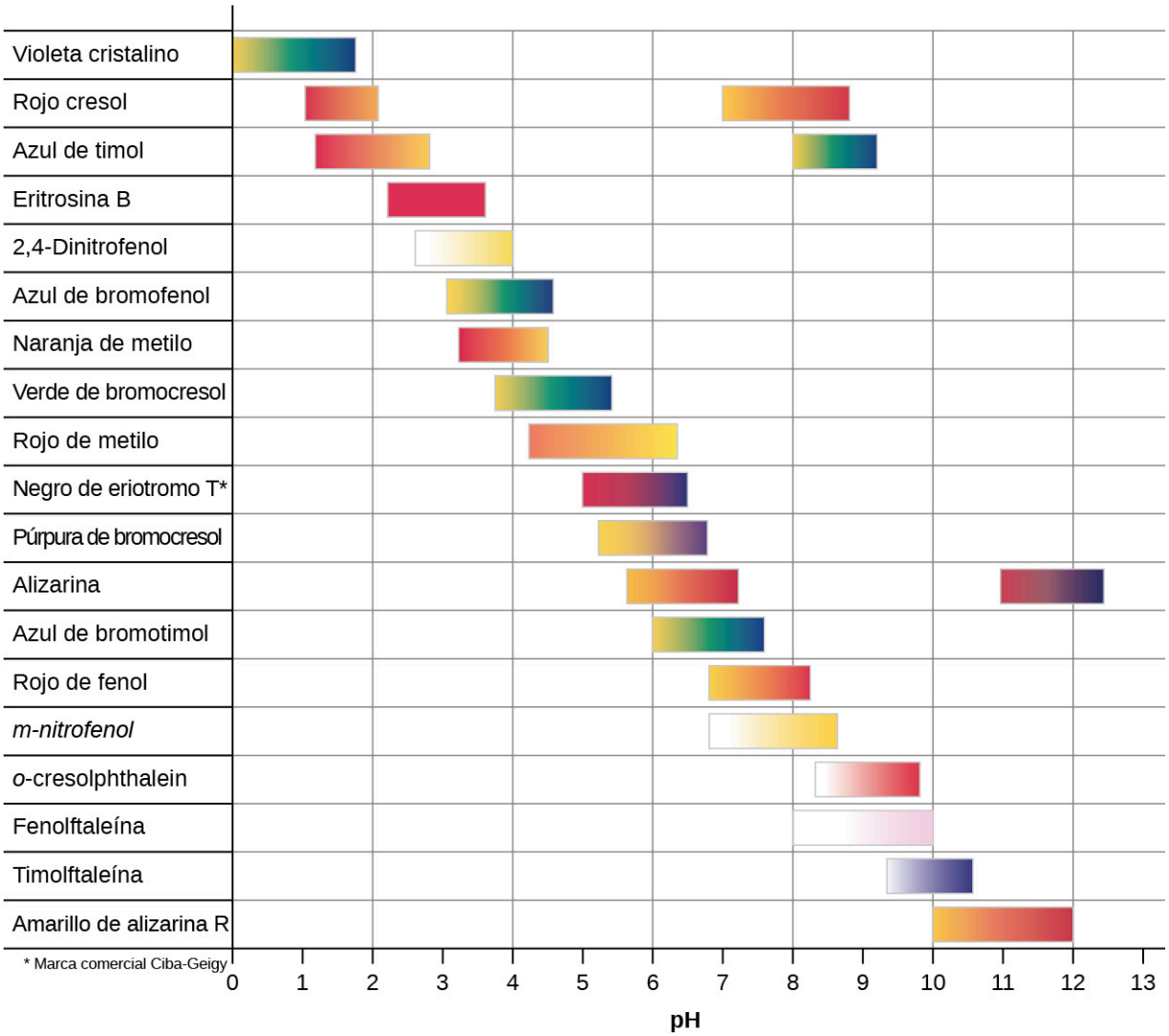


FIGURA 14.19 Este gráfico ilustra los intervalos de cambio de color de varios indicadores ácido-base.

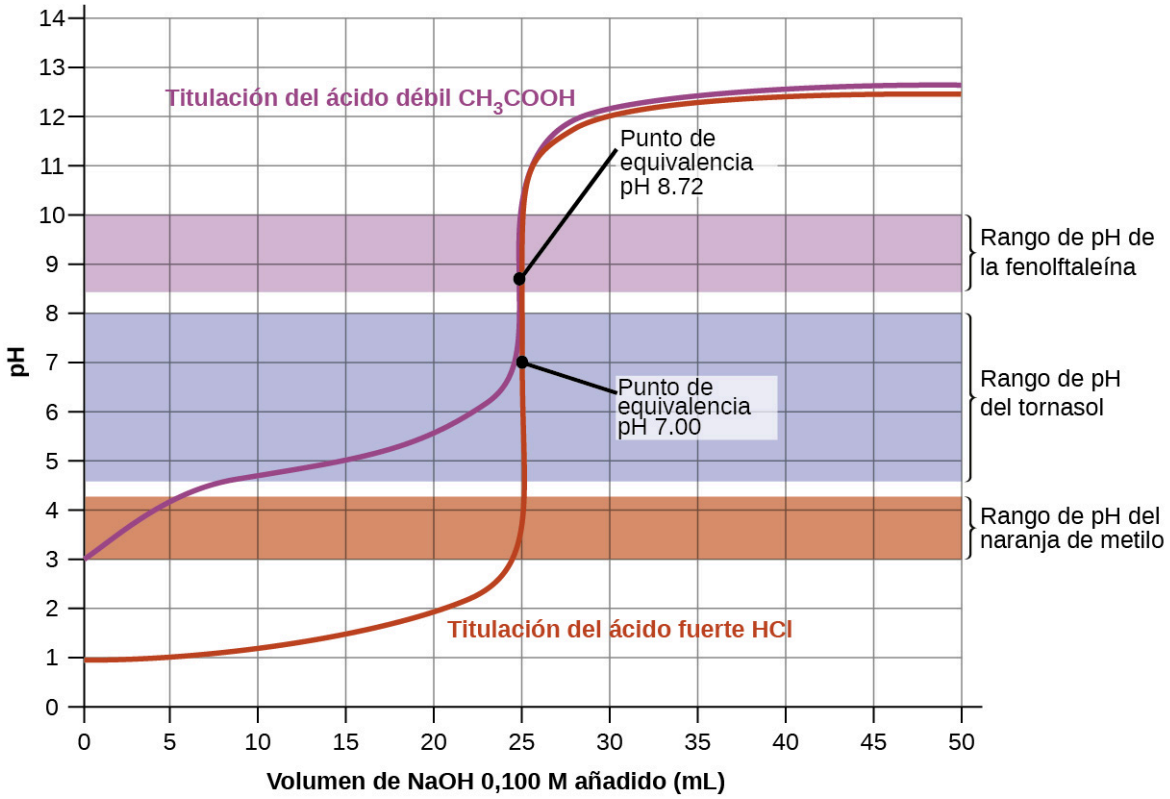


FIGURA 14.20 Curvas de titulación de ácidos fuertes y débiles que ilustran la elección adecuada del indicador ácido-base. Cualquiera de los tres indicadores mostrará un cambio de color razonablemente agudo en el punto de equivalencia de la titulación del ácido fuerte, pero solo la fenolftaleína es adecuada para su uso en la titulación del ácido débil.

Las curvas de titulación mostradas en la Figura 14.20 ilustran la elección de un indicador adecuado para titulaciones específicas. En la titulación con ácido fuerte, el uso de cualquiera de los tres indicadores debería producir cambios de color razonablemente nítidos y determinaciones precisas del punto final. Para esta titulación, el pH de la solución alcanza el límite inferior del intervalo de cambio de color del naranja de metilo después de la adición de ~24 mL de titulante, momento en el que la solución inicialmente roja comenzaría a aparecer naranja. Cuando se han añadido 25 mL de titulante (el punto de equivalencia), el pH está muy por encima del límite superior y la solución aparecerá amarilla. El punto final de la titulación puede estimarse entonces como el volumen de titulante que produce un cambio de color distinto de naranja a amarillo. Sería un reto para la mayoría de los ojos humanos discernir con precisión este cambio de color. Es posible realizar estimaciones más precisas del punto final de la titulación utilizando tornasol o fenolftaleína, ya que ambos presentan intervalos de cambio de color que están englobados por el aumento pronunciado del pH que se produce alrededor del punto de equivalencia de 25,00 mL.

La curva de titulación del ácido débil en la Figura 14.20 muestra que solo uno de los tres indicadores es adecuado para la detección del punto final. Si se utiliza naranja de metilo en esta titulación, la solución experimentará un cambio gradual de color rojo a naranja a amarillo en un intervalo de volumen relativamente grande (0–6 mL), completando el cambio de color mucho antes de que se haya alcanzado el punto de equivalencia (25 mL). El uso del tornasol mostraría un cambio de color que comienza después de añadir 7–8 mL de titulante y termina justo antes del punto de equivalencia. La fenolftaleína, por el contrario, presenta un intervalo de cambio de color que asocia perfectamente el cambio brusco de pH que se produce en el punto de equivalencia de la titulación. Se observará un cambio de color brusco de incoloro a rosa en un intervalo de volumen muy pequeño alrededor del punto de equivalencia.

Términos clave

ácida una solución en la que $[H_3O^+] > [OH^-]$

ácido conjugado sustancia formada cuando una base gana un protón

ácido de Brønsted-Lowry donante de protones

ácido diprótico ácido que contiene dos átomos de hidrógeno ionizables por molécula

ácido monoprótico ácido que contiene un átomo de hidrógeno ionizable por molécula

ácido triprótico ácido que contiene tres átomos de hidrógeno ionizables por molécula

anfiprótica especies que pueden donar o aceptar un protón en una reacción ácido-base de Brønsted-Lowry

anfótera especies que pueden actuar como ácido o como base

autoionización reacción entre especies idénticas que forma productos iónicos; en el caso del agua, esta reacción implica la transferencia de protones para dar lugar a iones de hidronio e hidróxido

base conjugada sustancia que se forma cuando un ácido pierde un protón

base de Brønsted-Lowry aceptor de protones

base diprótica base capaz de aceptar dos protones

básica una solución en la que $[H_3O^+] < [OH^-]$

capacidad tampón cantidad de un ácido o una base que puede añadirse a un volumen de una solución tampón antes de que su pH cambie significativamente (normalmente en una unidad de pH)

constante de ionización ácida (K_a) constante de equilibrio para una reacción de ionización de un ácido

constante de ionización de la base (K_b) constante de equilibrio para una reacción de ionización de una base

curva de titulación gráfico de alguna propiedad de la muestra (como el pH) versus el volumen de titulante añadido

ecuación de Henderson-Hasselbalch versión logarítmica de la expresión de la constante de ionización del ácido, escrita en un formato conveniente para calcular el pH de las soluciones tampón

efecto de nivelación observación de que la fuerza ácido-base de los solutos en un solvente determinado se limita a la de las especies ácidas y básicas características del solvente (en el agua, iones de hidronio e hidróxido, respectivamente)

indicador ácido-base ácido o base débil cuya pareja conjugada imparte un color diferente a la solución; se utiliza en las evaluaciones visuales del pH de la solución

intervalo de cambio de color rango de pH en el que se observa el cambio de color de un indicador

ionización ácida reacción que implica la transferencia de un protón de un ácido al agua, formando iones de hidronio y a la base conjugada del ácido

ionización de bases reacción que implica la transferencia de un protón del agua a una base, formando a iones de hidróxido y al ácido conjugado de la base

ionización secuencial proceso en el que un ácido poliprótico se ioniza perdiendo protones de manera secuencial

neutra describe una solución en la que $[H_3O^+] = [OH^-]$

oxiácido compuesto ternario con propiedades ácidas, cuyas moléculas contienen un átomo central no metálico unido a uno o más átomos de O, al menos uno de los cuales está unido a un átomo de H ionizable

pH medida logarítmica de la concentración de iones de hidronio en una solución

pOH medida logarítmica de la concentración de iones de hidróxido en una solución

porcentaje de ionización cociente entre la concentración de ácido ionizado y la concentración inicial de ácido, expresada en porcentaje

producto iónico del agua (K_w) constante de equilibrio para la autoionización del agua

tampón mezcla de cantidades apreciables de un par ácido-base débil. El pH de un tampón resiste el cambio cuando se añaden pequeñas cantidades de ácido o base

Ecuaciones clave

$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$ (a 25 °C)

$$\mathrm{pH} = -\log[H_3O^+]$$

$\mathrm{pOH} = -\log[OH^-]$

$[H_3O^+] = 10^{-\mathrm{pH}}$

$[OH^-] = 10^{-\mathrm{pOH}}$

$\mathrm{pH} + \mathrm{pOH} = \mathrm{p}K_w = 14{,}00$ a 25 °C

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$K_b = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$$

$K_a \times K_b = 1{,}0 \times 10^{-14} = K_w$

$$\text{Porcentaje de ionización} = \frac{[H_3O^+]_{eq}}{[HA]_0} \times 100$$

$pK_a = -\log K_a$

$pK_b = -\log K_b$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Resumen

14.1 Ácidos y Bases de Brønsted-Lowry

Un compuesto que puede donar un protón (un ion de hidrógeno) a otro compuesto se denomina ácido de Brønsted-Lowry. El compuesto que acepta el protón se llama base de Brønsted-Lowry. La especie que queda después de que un ácido de Brønsted-Lowry haya perdido un protón es la base conjugada del ácido. La especie formada cuando una base de Brønsted-Lowry gana un protón es el ácido conjugado de la base. Así, una reacción ácido-base se produce cuando se transfiere un protón de un ácido a una base, con formación de la base conjugada del ácido reactivo y la formación del ácido conjugado de la base de reactivo. Las especies anfipróticas pueden actuar como donantes y aceptores de protones. El agua es la especie anfiprótica más importante. Puede formar tanto el ion de hidronio, H_3O^+, como el ion de hidróxido, OH^-, cuando sufre una autoionización:

$$2H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

El producto iónico del agua, K_w es la constante de equilibrio para la reacción de autoionización:

$$K_w = [H_3O^+]\,[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14} \text{ a } 25\ ^\circ\text{C}$$

14.2 pH y pOH

Las concentraciones de iones de hidronio e hidróxido en medios acuosos suelen representarse como valores logarítmicos de pH y pOH, respectivamente. A 25 °C, el equilibrio de autoprotólisis para el agua requiere que la suma de pH y pOH sea igual a 14 para cualquier solución acuosa. Las concentraciones relativas de iones de hidronio e hidróxido en una solución definen su estado como ácido ($[H_3O^+] > [OH^-]$), básico ($[H_3O^+] < [OH^-]$) o neutro ($[H_3O^+] = [OH^-]$). A 25 °C, un pH < 7 indica una solución ácida, un pH > 7 una solución básica y un pH = 7 una solución neutra.

14.3 Fuerza relativa de los ácidos y las bases

Las fuerzas relativas de los ácidos y las bases se reflejan en las magnitudes de sus constantes de ionización; cuanto más fuerte es el ácido o la base, mayor es su constante de ionización. Existe una relación recíproca entre las fuerzas de un par ácido-base conjugado: cuanto más fuerte es el ácido, más débil es su base conjugada. El agua ejerce un efecto de nivelación sobre los ácidos o bases disueltos, reaccionando completamente para generar sus característicos iones de hidronio e hidróxido (el ácido y la base más fuertes que pueden existir en el agua). Las fuerzas de los ácidos binarios aumentan de izquierda a derecha a través de un periodo de la tabla periódica ($CH_4 < NH_3 < H_2O < HF$), y aumentan hacia abajo en un grupo ($HF < HCl < HBr < HI$). Las fuerzas de los oxiácidos que contienen el mismo elemento central aumentan a medida que aumenta el número de oxidación del elemento ($H_2SO_3 < H_2SO_4$). La fuerza de los oxiácidos también aumenta a medida que aumenta la electronegatividad del elemento central [$H_2SeO_4 < H_2SO_4$].

14.4 Hidrólisis de sales

Los iones que componen las sales pueden poseer carácter ácido o básico, ionizándose cuando se disuelven en agua para dar lugar a soluciones ácidas o básicas. Los cationes ácidos suelen ser las parejas conjugadas de las bases débiles, y los aniones básicos son las parejas conjugadas de los ácidos débiles. Muchos iones metálicos se unen a las moléculas de agua cuando se disuelven para dar lugar a iones complejos que pueden funcionar como ácidos.

14.5 Ácidos polipróticos

Un ácido que contiene más de un protón ionizable es un ácido poliprótico. Estos ácidos sufren reacciones de ionización secuencial que implican la transferencia de protones individuales. Las constantes de ionización de

los ácidos polipróticos disminuyen con cada paso subsiguiente; estas disminuciones suelen ser lo suficientemente grandes como para permitir cálculos simples de equilibrio que traten cada paso por separado.

14.6 Tampones

Las soluciones que contienen cantidades apreciables de un par ácido-base débil conjugado se denominan tampones. Una solución tamponada solo experimentará ligeros cambios de pH cuando se añadan pequeñas cantidades de ácido o base. La adición de grandes cantidades de ácido o de base puede superar la capacidad tampón, consumiendo la mayoría de una pareja conjugada e impidiendo una mayor acción tampón.

14.7 Titulaciones ácido-base

La curva de titulación de una titulación ácido-base suele ser un gráfico del pH versus el volumen de titulante añadido. Estas curvas son útiles para seleccionar los indicadores ácido-base adecuados que permitirán determinar con precisión los puntos finales de la titulación.

Ejercicios

14.1 Ácidos y Bases de Brønsted-Lowry

1. Escriba ecuaciones que muestren al NH_3 como un ácido conjugado y una base conjugada.

2. Escriba ecuaciones que muestren el $H_2PO_4^-$ actuando como ácido y como base.

3. Demuestre mediante ecuaciones iónicas netas adecuadas que cada una de las siguientes especies puede actuar como un ácido de Brønsted-Lowry:
(a) H_3O^+
(b) HCl
(c) NH_3
(d) CH_3CO_2H
(e) NH_4^+
(f) HSO_4^-

4. Demuestre mediante ecuaciones iónicas netas adecuadas que cada una de las siguientes especies puede actuar como un ácido de Brønsted-Lowry:
(a) HNO_3
(b) PH_4^+
(c) H_2S
(d) CH_3CH_2COOH
(e) $H_2PO_4^-$
(f) HS^-

5. Demuestre mediante ecuaciones iónicas netas adecuadas que cada una de las siguientes especies puede actuar como una base de Brønsted-Lowry:
(a) H_2O
(b) OH^-
(c) NH_3
(d) CN^-
(e) S^{2-}
(f) $H_2PO_4^-$

6. Demuestre mediante ecuaciones iónicas netas adecuadas que cada una de las siguientes especies puede actuar como una base de Brønsted-Lowry:
(a) HS^-
(b) PO_4^{3-}
(c) NH_2^-
(d) C_2H_5OH
(e) O^{2-}
(f) $H_2PO_4^-$

7. ¿Cuál es el ácido conjugado de cada uno de los siguientes? ¿Cuál es la base conjugada de cada una?
(a) OH^-
(b) H_2O
(c) HCO_3^-
(d) NH_3
(e) HSO_4^-
(f) H_2O_2
(g) HS^-
(h) $H_5N_2^+$

8. ¿Cuál es el ácido conjugado de cada uno de los siguientes? ¿Cuál es la base conjugada de cada una?
(a) H_2S
(b) $H_2PO_4^-$
(c) PH_3
(d) HS^-
(e) HSO_3^-
(f) $H_3O_2^+$
(g) H_4N_2
(h) CH_3OH

9. Identifique y marque el ácido de Brønsted-Lowry, su base conjugada, la base de Brønsted-Lowry y su ácido conjugado en cada una de las siguientes ecuaciones:
(a) $HNO_3 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + NO_3^-$
(b) $CN^- + H_2O \longrightarrow HCN + OH^-$
(c) $H_2SO_4 + Cl^- \longrightarrow HCl + HSO_4^-$
(d) $HSO_4^- + OH^- \longrightarrow SO_4^{2-} + H_2O$
(e) $O^{2-} + H_2O \longrightarrow 2OH^-$
(f) $[Cu(H_2O)_3(OH)]^+ + [Al(H_2O)_6]^{3+} \longrightarrow [Cu(H_2O)_4]^{2+} + [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$
(g) $H_2S + NH_2^- \longrightarrow HS^- + NH_3$

10. Identifique y marque el ácido de Brønsted-Lowry, su base conjugada, la base de Brønsted-Lowry y su ácido conjugado en cada una de las siguientes ecuaciones:
(a) $NO_2^- + H_2O \longrightarrow HNO_2 + OH^-$
(b) $HBr + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Br^-$
(c) $HS^- + H_2O \longrightarrow H_2S + OH^-$
(d) $H_2PO_4^- + OH^- \longrightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$
(e) $H_2PO_4^- + HCl \longrightarrow H_3PO_4 + Cl^-$
(f) $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + [Al(H_2O)_6]^{3+} \longrightarrow [Fe(H_2O)_6]^{3+} + [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$
(g) $CH_3OH + H^- \longrightarrow CH_3O^- + H_2$

11. ¿Qué son las especies anfipróticas? Ilustre con ecuaciones adecuadas.

12. Indique cuáles de las siguientes especies son anfipróticas y escriba ecuaciones químicas que ilustren el carácter anfiprótico de estas especies:
(a) H_2O
(b) $H_2PO_4^-$
(c) S^{2-}
(d) CO_3^{2-}
(e) HSO_4^-

13. Indique cuáles de las siguientes especies son anfipróticas y escriba ecuaciones químicas que ilustren el carácter anfiprótico de estas especies.
(a) NH_3
(b) HPO_4^-
(c) Br^-
(d) NH_4^+
(e) ASO_4^{3-}

14. ¿La autoionización del agua es endotérmica o exotérmica? El producto iónico del agua (K_w) es de $2{,}9 \times 10^{-14}$ a 40 °C y $9{,}3 \times 10^{-14}$ a 60 °C.

14.2 pH y pOH

15. Explique por qué una muestra de agua pura a 40 °C es neutra aunque $[H_3O^+] = 1,7 \times 10^{-7}$ *M*. K_w es $2,9 \times 10^{-14}$ a 40 °C.
16. El producto iónico del agua (K_w) es de $2,9 \times 10^{-14}$ a 40 °C. Calcule $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, pH y pOH para el agua pura a 40 °C.
17. El producto iónico del agua (K_w) es $9,311 \times 10^{-14}$ a 60 °C. Calcule $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, pH y pOH para el agua pura a 60 °C.
18. Calcule el pH y el pOH de cada una de las siguientes soluciones a 25 °C para los que las sustancias se ionizan completamente:
(a) 0,200 *M* de HCl
(b) 0,0143 *M* de NaOH
(c) 3,0 *M* de HNO_3
(d) 0,0031 *M* de $Ca(OH)_2$
19. Calcule el pH y el pOH de cada una de las siguientes soluciones a 25 °C para los que las sustancias se ionizan completamente:
(a) 0,000259 *M* de $HClO_4$
(b) 0,21 *M* de NaOH
(c) 0,000071 *M* de $Ba(OH)_2$
(d) 2,5 *M* de KOH
20. ¿Cuáles son el pH y el pOH de una solución de 2,0 M HCl, que se ioniza completamente?
21. ¿Cuáles son las concentraciones de iones de hidronio e hidróxido en una solución cuyo pH es 6,52?
22. Calcule la concentración de iones de hidrógeno y la concentración de iones de hidróxido en el vino a partir de su pH. Consulte la Figura 14.2 para obtener información útil.
23. Calcule la concentración de iones de hidronio y la concentración de iones de hidróxido en el zumo de lima a partir de su pH. Consulte la Figura 14.2 para obtener información útil.
24. La concentración de iones de hidronio en una muestra de agua de lluvia es de $1,7 \times 10^{-6}$ *M* a 25 °C. ¿Cuál es la concentración de iones de hidróxido en el agua de lluvia?
25. La concentración de iones de hidróxido en el amoníaco doméstico es de $3,2 \times 10^{-3}$ *M* a 25 °C. ¿Cuál es la concentración de iones de hidronio en la solución?

14.3 Fuerza relativa de los ácidos y las bases

26. Explique por qué la reacción de neutralización de un ácido fuerte y una base débil da una solución débilmente ácida.
27. Explique por qué la reacción de neutralización de un ácido débil y una base fuerte da una solución débilmente básica.
28. Utilice esta lista de compuestos industriales importantes (y la Figura 14.8) para responder las siguientes preguntas sobre: $Ca(OH)_2$, CH_3CO_2H, HCl, H_2CO_3, HF, HNO_2, HNO_3, H_3PO_4, H_2SO_4, NH_3, NaOH, Na_2CO_3.
(a) Identifique los ácidos fuertes de Brønsted-Lowry y las bases fuertes de Brønsted-Lowry.
(b) Identifique los compuestos que pueden comportarse como ácidos de Brønsted-Lowry con fuerzas situadas entre las de H_3O^+ y H_2O.
(c) Identifique los compuestos que pueden comportarse como bases de Brønsted-Lowry con fuerzas situadas entre las de H_2O y OH^-.
29. El olor del vinagre se debe a la presencia de ácido acético, CH_3CO_2H, un ácido débil. Enumere, en orden de concentración descendente, todas las especies iónicas y moleculares presentes en una solución acuosa 1-*M* de este ácido.
30. El amoníaco doméstico es una solución de la base débil NH_3 en agua. Enumere, en orden de concentración descendente, todas las especies iónicas y moleculares presentes en una solución acuosa 1-*M* de esta base.
31. Explique por qué la constante de ionización, K_a, del H_2SO_4 es mayor que la del H_2SO_3.
32. Explique por qué la constante de ionización, K_a, para el HI es mayor que la constante de ionización para el HF.

33. El jugo gástrico, el líquido digestivo producido en el estómago, contiene ácido clorhídrico, HCl. La leche de magnesia, una suspensión de $Mg(OH)_2$ sólido en un medio acuoso, se utiliza a veces para neutralizar el exceso de ácido estomacal. Escriba una ecuación balanceada completa para la reacción de neutralización e identifique los pares ácido-base conjugados.

34. El ácido nítrico reacciona con el óxido de cobre(II) insoluble para formar nitrato de cobre(II) soluble, $Cu(NO_3)_2$, un compuesto que se ha utilizado para evitar el crecimiento de algas en las piscinas. Escriba la ecuación química balanceada para la reacción de una solución acuosa de HNO_3 con CuO.

35. ¿Cuál es la constante de ionización a 25 °C del ácido débil $CH_3NH_3^+$, el ácido conjugado de la base débil CH_3NH_2, $K_b = 4{,}4 \times 10^{-4}$.

36. ¿Cuál es la constante de ionización a 25 °C del ácido débil $(CH_3)_2NH_2^+$, el ácido conjugado de la base débil $(CH_3)_2NH$, $K_b = 5{,}9 \times 10^{-4}$?

37. ¿Qué base, CH_3NH_2 o $(CH_3)_2NH$, es la más fuerte? ¿Cuál ácido conjugado, $(CH_3)_2NH_2^+$ o $CH_3NH_3^+$, es el ácido más fuerte?

38. ¿Cuál es el ácido más fuerte, NH_4^+ o HBrO?

39. ¿Cuál es la base más fuerte, $(CH_3)_3N$ o $H_2BO_3^-$?

40. Prediga qué ácido de cada uno de los siguientes pares es el más fuerte y explique su razonamiento para cada uno.
(a) H_2O o HF
(b) $B(OH)_3$ o $Al(OH)_3$
(c) HSO_3^- o HSO_4^-
(d) NH_3 o H_2S
(e) H_2O o H_2Te

41. Prediga qué compuesto de cada uno de los siguientes pares de compuestos es más acídico y explique su razonamiento para cada uno.
(a) HSO_4^- o $HSeO_4^-$
(b) NH_3 o H_2O
(c) PH_3 o HI
(d) NH_3 o PH_3
(e) H_2S o HBr

42. Clasifique los compuestos de cada uno de los siguientes grupos en orden de acidez o basicidad creciente, según se indique, y explique el orden que asigne.
(a) acidez: HCl, HBr, HI
(b) basicidad: H_2O, OH^-, H^-, Cl^-
(c) basicidad: $Mg(OH)_2$, $Si(OH)_4$, $ClO_3(OH)$ (Pista: La fórmula también podría escribirse como $HClO_4$).
(d) acidez: HF, H_2O, NH_3, CH_4

43. Clasifique los compuestos de cada uno de los siguientes grupos en orden de acidez o basicidad creciente, según se indique, y explique el orden que asigne.
(a) acidez: $NaHSO_3$, $NaHSeO_3$, $NaHSO_4$
(b) basicidad: BrO_2^-, ClO_2^-, IO_2^-
(c) acidez: HOCl, HOBr, HOI
(d) acidez: HOCl, HOClO, $HOClO_2$, $HOClO_3$
(e) basicidad: NH_2^-, HS^-, HTe^-, PH_2^-
(f) basicidad: BrO^-, BrO_2^-, BrO_3^-, BrO_4^-

44. Tanto el HF como el HCN se ionizan en el agua de forma limitada. ¿Cuál de las bases conjugadas, F^- o CN^-, es la base más fuerte?

45. El principio activo que forma la aspirina en el organismo es el ácido salicílico, $C_6H_4OH(CO_2H)$. El grupo carboxilo ($-CO_2H$) actúa como un ácido débil. El grupo fenol (un grupo OH unido a un anillo aromático) también actúa como un ácido, pero un ácido mucho más débil. Enumere, en orden de concentración descendente, todas las especies iónicas y moleculares presentes en una solución acuosa 0,001-*M* de $C_6H_4OH(CO_2H)$.

46. ¿Las concentraciones de iones de hidronio e iones de hidróxido en una solución de un ácido o una base en agua son directamente proporcionales o inversamente proporcionales? Explique su respuesta.

47. ¿Qué dos suposiciones comunes pueden simplificar el cálculo de las concentraciones de equilibrio en una solución de un ácido o una base débil?

48. ¿Cuál de las siguientes opciones aumentará el porcentaje de NH_3 que se convierte en ion de amonio en el agua?
(a) adición de NaOH
(b) adición de HCl
(c) adición de NH_4Cl

49. ¿Cuál de las siguientes opciones aumentará el porcentaje de HF que se convierte en ion de fluoruro en el agua?
(a) adición de NaOH
(b) adición de HCl
(c) adición de NaF

50. ¿Cuál es el efecto sobre las concentraciones de NO_2^-, HNO_2 y OH^- cuando se añaden a una solución de KNO_2 en agua?
(a) HCl
(b) HNO_2
(c) NaOH
(d) NaCl
(e) KNO

51. ¿Cuál es el efecto sobre la concentración de ácido fluorhídrico, ion de hidronio e ion de flúor cuando se añaden a soluciones separadas de ácido fluorhídrico?
(a) HCl
(b) KF
(c) NaCl
(d) KOH
(e) HF

52. ¿Por qué la concentración de iones de hidronio en una solución 0,10 *M* en HCl y 0,10 *M* en HCOOH está determinada por la concentración de HCl?

53. A partir de las concentraciones de equilibrio dadas, calcule K_a para cada uno de los ácidos débiles y K_b para cada una de las bases débiles.
(a) CH_3CO_2H: $[H_3O^+] = 1{,}34 \times 10^{-3}$ *M*;
$[CH_3CO_2^-] = 1{,}34 \times 10^{-3}$ *M*;
$[CH_3CO_2H] = 9{,}866 \times 10^{-2}$ *M*;
(b) ClO^-: $[OH^-] = 4{,}0 \times 10^{-4}$ *M*;
$[HClO] = 2{,}38 \times 10^{-4}$ *M*;
$[ClO^-] = 0{,}273$ *M*;
(c) HCO_2H: $[HCO_2H] = 0{,}524$ *M*;
$[H_3O^+] = 9{,}8 \times 10^{-3}$ *M*;
$[HCO_2^-] = 9{,}8 \times 10^{-3}$ *M*;
(d) $C_6H_5NH_3^+$: $[C_6H_5NH_3^+] = 0{,}233$ *M*;
$[C_6H_5NH_2] = 2{,}3 \times 10^{-3}$ *M*;
$[H_3O^+] = 2{,}3 \times 10^{-3}$ *M*

54. A partir de las concentraciones de equilibrio dadas, calcule K_a para cada uno de los ácidos débiles y K_b para cada una de las bases débiles.
(a) NH_3: $[OH^-] = 3{,}1 \times 10^{-3}$ *M*;
$[NH_4^+] = 3{,}1 \times 10^{-3}$ *M*;
$[NH_3] = 0{,}533$ *M*;
(b) HNO_2: $[H_3O^+] = 0{,}011$ *M*;
$[NO_2^-] = 0{,}0438$ *M*;
$[HNO_2] = 1{,}07$ *M*;
(c) $(CH_3)_3N$: $[(CH_3)_3N] = 0{,}25$ *M*;
$[(CH_3)_3NH^+] = 4{,}3 \times 10^{-3}$ *M*;
$[OH^-] = 3{,}7 \times 10^{-3}$ *M*;
(d) NH_4^+ : $[NH_4^+] = 0{,}100$ *M*;
$[NH_3] = 7{,}5 \times 10^{-6}$ *M*;
$[H_3O^+] = 7{,}5 \times 10^{-6}$ *M*

55. Determine K_b para el ion de nitrito, NO_2^-. En una solución 0,10-*M* esta base está ionizada al 0,0015%.
56. Determine K_a para el ion de sulfato de hidrógeno, HSO_4^-. En una solución 0,10-*M* el ácido está ionizado al 29%.
57. Calcule la constante de ionización de cada uno de los siguientes ácidos o bases a partir de la constante de ionización de su base conjugada o ácido conjugado:
(a) F^-
(b) NH_4^+
(c) AsO_4^{3-}
(d) $(CH_3)_2NH_2^+$
(e) NO_2^-
(f) $HC_2O_4^-$ (como base)
58. Calcule la constante de ionización de cada uno de los siguientes ácidos o bases a partir de la constante de ionización de su base conjugada o ácido conjugado:
(a) HTe^- (como base)
(b) $(CH_3)_3NH^+$
(c) $HAsO_4^{2-}$ (como base)
(d) HO_2^- (como base)
(e) $C_6H_5NH_3^+$
(f) HSO_3^- (como base)
59. Utilizando el valor K_a de $1,4 \times 10^{-5}$, ponga $Al(H_2O)_6^{3+}$ en la ubicación correcta en la Figura 14.7.
60. Calcule la concentración de todas las especies de solutos en cada una de las siguientes soluciones de ácidos o bases. Suponga que se puede despreciar la ionización del agua, y demuestre que se puede despreciar el cambio en las concentraciones iniciales.
(a) 0,0092 *M* de HClO, un ácido débil
(b) 0,0784 *M* de $C_6H_5NH_2$, una base débil
(c) 0,0810 *M* de HCN, un ácido débil
(d) 0,11 *M* de $(CH_3)_3N$, una base débil
(e) 0,120 *M* $Fe(H_2O)_6^{2+}$ un ácido débil, $K_a = 1,6 \times 10^{-7}$
61. Ácido propiónico, $C_2H_5CO_2H$ ($K_a = 1,34 \times 10^{-5}$), se utiliza en la fabricación de propionato de calcio, un conservante de alimentos. ¿Cuál es el pH de una solución 0,698-*M* de $C_2H_5CO_2H$?
62. El vinagre blanco es una solución al 5,0% en masa de ácido acético en agua. Si la densidad del vinagre blanco es de 1,007 g/cm^3, ¿cuál es el pH?
63. La constante de ionización del ácido láctico, $CH_3CH(OH)CO_2H$, un ácido que se encuentra en la sangre tras un ejercicio intenso, es de $1,36 \times 10^{-4}$. Si se utilizan 20,0 g de ácido láctico para hacer una solución con un volumen de 1,00 L, ¿cuál es la concentración de ion de hidronio en la solución?
64. La nicotina, $C_{10}H_{14}N_2$, es una base que acepta dos protones ($K_{b1} = 7 \times 10^{-7}$, $K_{b2} = 1,4 \times 10^{-11}$). ¿Cuál es la concentración de cada especie presente en una solución 0,050-*M* de nicotina?
65. El pH de una solución 0,23-*M* de HF es de 1,92. Determine K_a para el HF a partir de estos datos.
66. El pH de una solución 0,15-*M* de HSO_4^- es 1,43. Determine K_a para el HSO_4^- de estos datos.
67. El pH de una solución 0,10-*M* de cafeína es de 11,70. Determine K_b para la cafeína a partir de estos datos:
$$C_8H_{10}N_4O_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_8H_{10}N_4O_2H^+(aq) + OH^-(aq)$$
68. El pH de una solución de amoníaco doméstico, una solución 0,950 M de NH_3, es de 11,612. Determine K_b para el NH_3 a partir de estos datos.

14.4 Hidrólisis de sales

69. Determine si las soluciones acuosas de las siguientes sales son ácidas, básicas o neutras:
(a) $Al(NO_3)_3$
(b) RbI
(c) $KHCO_2$
(d) CH_3NH_3Br

70. Determine si las soluciones acuosas de las siguientes sales son ácidas, básicas o neutras:
(a) $FeCl_3$
(b) K_2CO_3
(c) NH_4Br
(d) $KClO_4$

71. La novocaína, $C_{13}H_{21}O_2N_2Cl$, es la sal de la base procaína y el ácido clorhídrico. La constante de ionización de la procaína es de 7×10^{-6}. ¿Una solución de novocaína es ácida o básica? ¿Cuáles son los valores de $[H_3O^+]$, $[OH^-]$ y el pH de una solución al 2,0% en masa de novocaína, suponiendo que la densidad de la solución es de 1,0 g/mL?

14.5 Ácidos polipróticos

72. ¿Cuál de las siguientes concentraciones sería prácticamente igual en un cálculo de las concentraciones de equilibrio en una solución 0,134-*M* de H_2CO_3, un ácido diprótico? $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, $[H_2CO_3]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$? No es necesario hacer cálculos para responder esta pregunta.

73. Calcule la concentración de cada especie presente en una solución 0,050-*M* de H_2S.

74. Calcule la concentración de cada especie presente en una solución 0,010-*M* de ácido ftálico, $C_6H_4(CO_2H)_2$.

$$C_6H_4(CO_2H)_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_6H_4(CO_2H)(CO_2)^-(aq) \qquad K_a = 1{,}1 \times 10^{-3}$$

$$C_6H_4(CO_2H)(CO_2)(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_6H_4(CO_2)_2{}^{2-}(aq) \qquad K_a = 3{,}9 \times 10^{-6}$$

75. El ácido salicílico, $HOC_6H_4CO_2H$, y sus derivados se han utilizado como analgésicos durante mucho tiempo. El ácido salicílico se encuentra en pequeñas cantidades en las hojas, la corteza y las raíces de algunos vegetales (sobre todo, históricamente, en la corteza del sauce). Los extractos de estas plantas se han utilizado como medicamentos durante siglos. El ácido se aisló por primera vez en un laboratorio en 1838.
(a) Ambos grupos funcionales del ácido salicílico se ionizan en el agua, con una $K_a = 1{,}0 \times 10^{-3}$ para el grupo $-CO_2H$ y $4{,}2 \times 10^{-13}$ para el grupo –OH. ¿Cuál es el pH de una solución saturada del ácido? (solubilidad = 1,8 g/L)
(b) La aspirina se descubrió como resultado de los esfuerzos por producir un derivado del ácido salicílico que no fuera irritante para el revestimiento del estómago. La aspirina es ácido acetilsalicílico, $CH_3CO_2C_6H_4CO_2H$. El grupo funcional $-CO_2H$ sigue presente, pero su acidez es reducida, $K_a = 3{,}0 \times 10^{-4}$. ¿Cuál es el pH de una solución de aspirina con la misma concentración que una solución saturada de ácido salicílico? (vea la parte a).

76. El ion de HTe^- es una especie anfiprótica; puede actuar como ácido o como base.
(a) ¿Cuál es la K_a para la reacción ácida de HTe^- con H_2O?
(b) ¿Cuál es la K_b para la reacción en la que el HTe^- funciona como base en el agua?
(c) Demuestre si la segunda ionización del H_2Te puede o no despreciarse en el cálculo de $[HTe^-]$ en una solución 0,10 M de H_2Te.

14.6 Tampones

77. Explique por qué se puede preparar un tampón a partir de una mezcla de NH_4Cl y NaOH pero no de NH_3 y NaOH.

78. Explique por qué el pH no cambia significativamente cuando se añade una pequeña cantidad de un ácido o una base a una solución que contiene cantidades iguales del ácido H_3PO_4 y una sal de su base conjugada NaH_2PO_4.

79. Explique por qué el pH no cambia significativamente cuando se añade una pequeña cantidad de un ácido o una base a una solución que contiene cantidades iguales de la base NH_3 y una sal de su ácido conjugado NH_4Cl.

80. ¿Cuál es el valor de $[H_3O^+]$ en una solución 0,25 *M* de CH_3CO_2H y 0,030 *M* de $NaCH_3CO_2$?

$$CH_3CO_2H(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq) \qquad K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

81. ¿Cuál es el valor de $[H_3O^+]$ en una solución 0,075 *M* de HNO_2 y 0,030 *M* de $NaNO_2$?

$$HNO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + NO_2^-(aq) \qquad K_a = 4{,}5 \times 10^{-5}$$

82. ¿Cuál es el valor de $[OH^-]$ en una solución 0,125 *M* de CH_3NH_2 y 0,130 *M* de CH_3NH_3Cl?

$$CH_3NH_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3NH_3^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = 4{,}4 \times 10^{-4}$$

83. ¿Cuál es el valor de $[OH^-]$ en una solución 1,25 *M* de NH_3 y 0,78 *M* de NH_4NO_3?
$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$

84. ¿Cuál es el efecto sobre la concentración de ácido acético, ion de hidronio e ion de acetato cuando se añaden los siguientes elementos a una solución tampón ácida de concentraciones iguales de ácido acético y acetato de sodio?
(a) HCl
(b) KCH_3CO_2
(c) NaCl
(d) KOH
(e) CH_3CO_2H

85. ¿Cuál es el efecto sobre la concentración de amoníaco, ion de hidróxido e ion de amonio cuando se añaden los siguientes elementos a una solución tampón básica de concentraciones iguales de amoníaco y nitrato de amonio?
(a) KI
(b) NH_3
(c) HI
(d) NaOH
(e) NH_4Cl

86. ¿Cuál será el pH de una solución tampón preparada a partir de 0,20 mol de NH_3, 0,40 mol de NH_4NO_3 y suficiente agua para obtener 1,00 L de solución?

87. Calcule el pH de una solución tampón preparada a partir de 0,155 mol de ácido fosfórico, 0,250 mol de KH_2PO_4 y suficiente agua para producir 0,500 L de solución.

88. ¿Qué cantidad de $NaCH_3CO_2 \cdot 3H_2O$ sólido debe añadirse a 0,300 L de una solución 0,50-*M* de ácido acético para obtener un tampón con un pH de 5,00? (Pista: Supongamos que el cambio de volumen es insignificante a medida que se añade el sólido).

89. ¿Qué masa de NH_4Cl debe añadirse a 0,750 L de una solución 0,100-*M* de NH_3 para obtener una solución tampón con un pH de 9,26? (Pista: Supongamos que el cambio de volumen es insignificante a medida que se añade el sólido).

90. Se prepara una solución tampón con volúmenes iguales 0,200 *M* de ácido acético y 0,600 *M* de acetato de sodio. Use $1{,}80 \times 10^{-5}$ como K_a para el ácido acético.
(a) ¿Cuál es el pH de la solución?
(b) ¿Es la solución ácida o básica?
(c) ¿Cuál es el pH de una solución que se obtiene cuando se añaden 3,00 mL de 0,034 *M* de HCl a 0,200 L del tampón original?

91. Se añadió una muestra de 5,36 g de NH_4Cl a 25,0 mL de 1,00 *M* de NaOH y la solución resultante se diluyó a 0,100 L.
(a) ¿Cuál es el pH de esta solución tampón?
(b) ¿Es la solución ácida o básica?
(c) ¿Cuál es el pH de una solución que resulta cuando se añaden 3,00 mL de 0,034 *M* de HCl a la solución?

14.7 Titulaciones ácido-base

92. Explique cómo elegir el indicador ácido-base adecuado para la titulación de una base débil con un ácido fuerte.

93. Explique por qué un indicador ácido-base cambia de color a lo largo de un rango de valores de pH y no a un pH específico.

94. Calcule el pH en los siguientes puntos en una titulación de 40 mL (0,040 L) de 0,100 *M* de ácido barbitúrico ($K_a = 9{,}8 \times 10^{-5}$) con 0,100 *M* de KOH.
(a) Sin añadir KOH
(b) Se añaden 20 mL de solución de KOH
(c) Se añaden 39 mL de solución de KOH
(d) Se añaden 40 mL de solución de KOH
(e) Se añaden 41 mL de solución de KOH

95. El indicador dinitrofenol es un ácido con una K_a de $1,1 \times 10^{-4}$. En una solución de $1,0 \times 10^{-4}$-*M*, es incoloro en el ácido y amarillo en la base. Calcule el intervalo de pH en el que pasa del 10% de ionización (incoloro) al 90% de ionización (amarillo).

CAPÍTULO 15
Equilibrios de otras clases de reacción

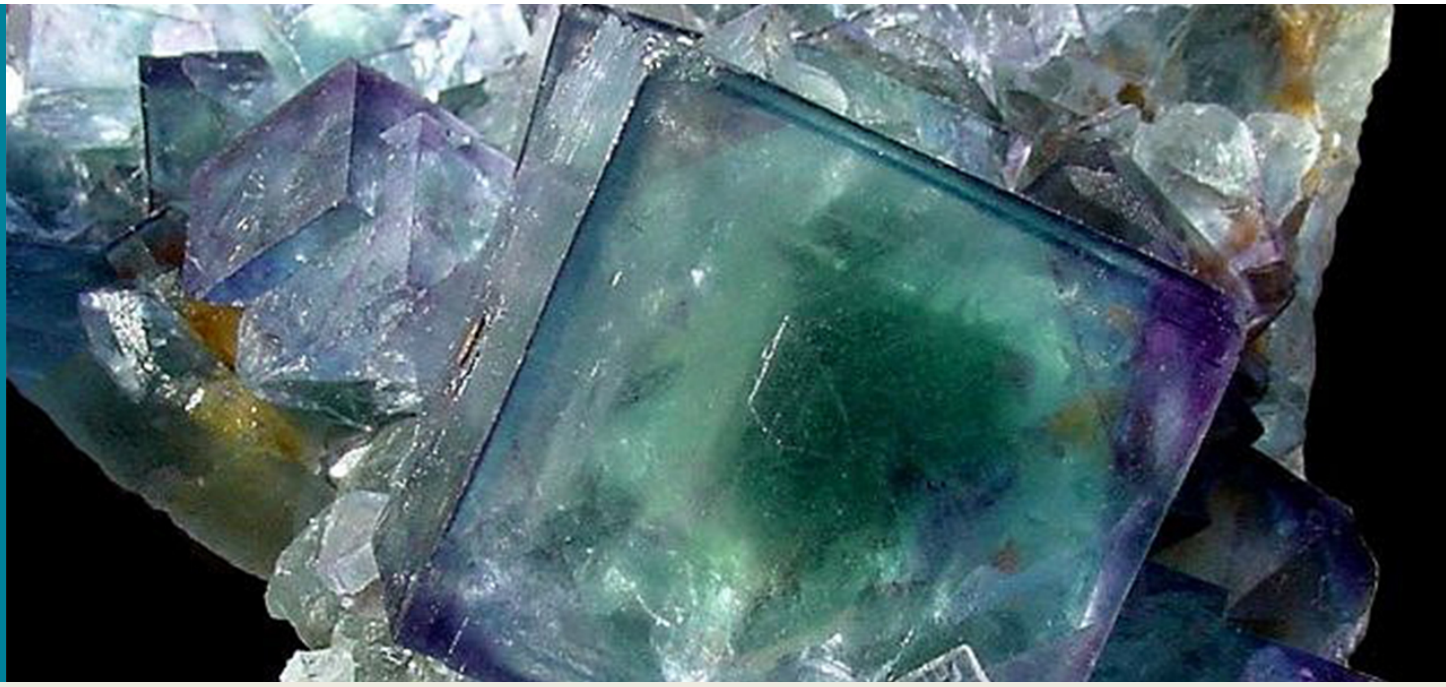


FIGURA 15.1 El mineral fluorita (CaF_2) se forma cuando los iones de calcio y fluoruro disueltos precipitan desde las aguas subterráneas dentro de la corteza terrestre. Observe que la fluorita pura es incolora, y que el color de esta muestra se debe a la presencia de otros iones metálicos en el cristal.

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

15.1 Precipitación y disolución
15.2 Ácidos y Bases de Lewis
15.3 Equilibrios acoplados

INTRODUCCIÓN El mineral fluorita, CaF_2 Figura 15.1, se utiliza habitualmente como piedra semipreciosa en muchos tipos de joyería por su aspecto llamativo. Los depósitos de fluorita se forman a través de un proceso llamado precipitación hidrotermal en el que los iones de calcio y fluoruro disueltos en el agua subterránea se combinan para producir CaF_2 insoluble en respuesta a algún cambio en las condiciones de la solución. Por ejemplo, una disminución de la temperatura puede desencadenar la precipitación de la fluorita si se supera su solubilidad a la temperatura más baja. Dado que el ion de fluoruro es una base débil, su solubilidad también se ve afectada por el pH de la solución, por lo que los procesos geológicos o de otro tipo que cambien el pH del agua subterránea también afectarán a la precipitación de la fluorita. Este capítulo amplía la discusión sobre el equilibrio de otros capítulos abordando algunas clases de reacciones adicionales (incluyendo la precipitación) y sistemas que implican reacciones de equilibrio acopladas.

15.1 Precipitación y disolución

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Escribir ecuaciones químicas y expresiones de equilibrio que representen los equilibrios de solubilidad
- Realizar cálculos de equilibrio que impliquen solubilidad, expresiones de equilibrio y concentraciones de solutos

Los equilibrios de solubilidad se establecen cuando la disolución y la precipitación de una especie de soluto se producen a igual velocidad. Estos equilibrios son la base de muchos procesos naturales y tecnológicos, desde la

caries hasta la purificación del agua. Por lo tanto, la comprensión de los factores que afectan a la solubilidad de los compuestos es esencial para la gestión eficaz de estos procesos. Esta sección aplica los conceptos y herramientas de equilibrio introducidos previamente a los sistemas que implican disolución y precipitación.

El producto de solubilidad

Recordemos que en el capítulo sobre las soluciones, la solubilidad de una sustancia puede variar desde esencialmente cero (*insoluble* o *poco soluble*) hasta el infinito (*miscible*). Un soluto con solubilidad finita puede dar producir una solución *saturada* cuando se añade a un solvente en una cantidad que excede su solubilidad, lo que produce a una mezcla heterogénea de la solución saturada y el exceso de soluto no disuelto. Por ejemplo, una solución saturada de cloruro de plata es aquella en la que se ha establecido el equilibrio que se muestra a continuación.

$$\mathrm{AgCl}(s) \underset{\text{precipitación}}{\overset{\text{disolución}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Ag^+}(aq) + \mathrm{Cl^-}(aq)$$

En esta solución, un exceso de AgCl sólido se disuelve y disocia para producir iones de Ag^+ y Cl^- acuosos a la misma velocidad que estos iones acuosos se combinan y precipitan para formar AgCl sólido (Figura 15.2). Como el cloruro de plata es una sal poco soluble, la concentración de equilibrio de sus iones disueltos en la solución es relativamente baja.

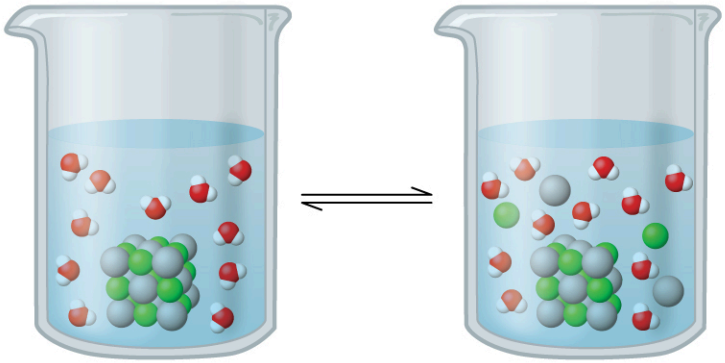


FIGURA 15.2 El cloruro de plata es un sólido iónico poco soluble. Cuando se añade al agua, se disuelve ligeramente y produce una mezcla que consiste en una solución muy diluida de iones de Ag^+ y Cl^- en equilibrio con el cloruro de plata no disuelto.

La constante de equilibrio para equilibrios de solubilidad como este se denomina **constante del producto de solubilidad, K_{sp}**, en este caso

$$\mathrm{AgCl}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Ag^+}(aq) + \mathrm{Cl^-}(aq) \qquad K_{sp} = [\mathrm{Ag^+}(aq)][\mathrm{Cl^-}(aq)]$$

Recordemos que en las expresiones de las constantes de equilibrio solo se representan los gases y los solutos, por lo que la K_{sp} no incluye un término para el AgCl no disuelto. En el Apéndice J se muestra una lista de las constantes del producto de solubilidad para varios compuestos poco solubles.

EJEMPLO 15.1

Escritura de ecuaciones y productos de solubilidad

Escriba la ecuación de disolución y la expresión del producto de solubilidad para cada uno de los siguientes compuestos iónicos poco solubles:

(a) AgI, yoduro de plata, un sólido con propiedades antisépticas

(b) $CaCO_3$, carbonato de calcio, el ingrediente activo de muchos antiácidos masticables de venta libre

(c) $Mg(OH)_2$, hidróxido de magnesio, principio activo de la leche de magnesia

(d) $Mg(NH_4)PO_4$, fosfato amónico de magnesio, sustancia esencialmente insoluble utilizada en las pruebas de magnesio

(e) $Ca_5(PO_4)_3OH$, el mineral apatita, una fuente de fosfato para los fertilizantes

Solución

(a) $AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + I^-(aq)$ $\quad K_{sp} = [Ag^+][I^-]$

(b) $CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3{}^{2-}(aq)$ $\quad K_{sp} = [Ca^{2+}][CO_3{}^{2-}]$

(c) $Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$ $\quad K_{sp} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$

(d) $Mg(NH_4)PO_4(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + NH_4{}^+(aq) + PO_4{}^{3-}(aq)$ $\quad K_{sp} = [Mg^{2+}][NH_4{}^+][PO_4{}^{3-}]$

(e) $Ca_5(PO_4)3OH(s) \rightleftharpoons 5Ca^{2+}(aq) + 3PO_4{}^{3-}(aq) + OH^-(aq)$ $\quad K_{sp} = [Ca^{2+}]^5[PO_4{}^{3-}]^3[OH^-]$

Compruebe lo aprendido

Escriba la ecuación de disolución y el producto de solubilidad para cada uno de los siguientes compuestos poco solubles:

(a) $BaSO_4$

(b) Ag_2SO_4

(c) $Al(OH)_3$

(d) Pb(OH)Cl

Respuesta:

(a) $BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4{}^{2-}(aq)$ $\quad K_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4{}^{2-}];$

(b) $Ag_2SO_4(s) \rightleftharpoons 2Ag^+(aq) + SO_4{}^{2-}(aq)$ $\quad K_{sp} = [Ag^+]^2[SO_4{}^{2-}];$

(c) $Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+}(aq) + 3OH^-(aq)$ $\quad K_{sp} = [Al^{3+}][OH^-]^3;$

(d) $Pb(OH)Cl(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + OH^-(aq) + Cl^-(aq)$ $\quad K_{sp} = [Pb^{2+}][OH^-][Cl^-]$

K_{sp} y solubilidad

La K_{sp} de un compuesto iónico poco soluble puede relacionarse simplemente con su solubilidad medida siempre que el proceso de disolución implique solo disociación y solvatación, por ejemplo:

$$M_pX_q(s) \rightleftharpoons pM^{m+}(aq) + qX^{n-}(aq)$$

Para estos casos, se pueden derivar los valores de K_{sp} a partir de las solubilidades proporcionadas, o viceversa. Los cálculos de este tipo se realizan más convenientemente utilizando la solubilidad molar de un compuesto, medida como moles de soluto disuelto por litro de solución saturada.

EJEMPLO 15.2

Cálculo de K_{sp} a partir de las concentraciones de equilibrio

La fluorita, CaF_2, es un sólido poco soluble que se disuelve según la ecuación:

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2F^-(aq)$$

La concentración de Ca^{2+} en una solución saturada de CaF_2 es de $2{,}15 \times 10^{-4}$ *M*. ¿Cuál es el producto de solubilidad de la fluorita?

Solución

Según la estequiometría de la ecuación de disolución, la molaridad del ion de fluoruro de una solución de CaF_2 es igual al doble de su molaridad de ion de calcio:

$$[F^-] = (2 \text{ mol } F^- / 1 \text{ mol } Ca^{2+}) = (2)\,(2{,}15 \times 10^{-4}\ M) = 4{,}30 \times 10^{-4}\ M$$

Sustituyendo las concentraciones de iones en la expresión K_{sp} se obtiene

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = (2{,}15 \times 10^{-4})(4{,}30 \times 10^{-4})^2 = 3{,}98 \times 10^{-11}$$

Compruebe lo aprendido

En una solución saturada de $Mg(OH)_2$, la concentración de Mg^{2+} es de $1{,}31 \times 10^{-4}$ *M*. ¿Cuál es el producto de solubilidad del $Mg(OH)_2$?

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$

Respuesta:

$8{,}99 \times 10^{-12}$

EJEMPLO 15.3

Determinación de la solubilidad molar a partir de la K_{sp}

La K_{sp} del bromuro de cobre(I), CuBr, es de $6{,}3 \times 10^{-9}$. Calcule la solubilidad molar del bromuro de cobre.

Solución

La ecuación de disolución y la expresión del producto de solubilidad son

$$CuBr(s) \rightleftharpoons Cu^+(aq) + Br^-(aq)$$

$$K_{sp} = [Cu^+][Br^-]$$

Siguiendo el enfoque ICE para este cálculo se obtiene la tabla

	$CuBr(s) \rightleftharpoons Cu^+(aq) + Br^-(aq)$		
Concentración inicial (*M*)		0	0
Cambio (*M*)		$+x$	$+x$
Concentración de equilibrio (*M*)		x	x

Sustituyendo los términos de concentración de equilibrio en la expresión del producto de solubilidad y resolviendo para *x* se obtiene

$$K_{sp} = [Cu^+][Br^-]$$

$$6{,}3 \times 10^{-9} = (x)(x) = x^2$$

$$x = \sqrt{(6{,}3 \times 10^{-9})} = 7{,}9 \times 10^{-5}\ M$$

Dado que la estequiometría de disolución muestra que se produce un mol de ion de cobre(I) y un mol de ion de bromuro por cada mol de Br disuelto, la solubilidad molar del CuBr es de $7{,}9 \times 10^{-5}$ *M*.

Compruebe su aprendizaje

La K_{sp} del AgI es de $1{,}5 \times 10^{-16}$. Calcule la solubilidad molar del yoduro de plata.

Respuesta:

$1{,}2 \times 10^{-8}$ *M*

EJEMPLO 15.4

Determinación de la solubilidad molar a partir de la K_{sp}

La K_{sp} del hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$, es de $1{,}3 \times 10^{-6}$. Calcule la solubilidad molar del hidróxido de calcio.

Solución

La ecuación de disolución y la expresión del producto de solubilidad son

$$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][OH^-]^2$$

La tabla ICE para este sistema es

	$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq)$	+	$2OH^-(aq)$
Concentración inicial (*M*)		0	0
Cambio (*M*)		$+x$	$+2x$
Equilibrium concentration (*M*)		x	$2x$

Sustituyendo los términos de las concentraciones de equilibrio en la expresión del producto de solubilidad y resolviendo para x se obtiene

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][OH^-]^2$$

$$1{,}3 \times 10^{-6} = (x)(2x)^2 = (x)(4x^2) = 4x^3$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{1{,}3 \times 10^{-6}}{4}} = 6{,}9 \times 10^{-3}\ M$$

Como se define en la tabla ICE, x es la molaridad del ion de calcio en la solución saturada. La estequiometría de disolución muestra una relación 1:1 entre los moles de ion de calcio en la solución y los moles de compuesto disuelto, por lo que la solubilidad molar del $Ca(OH)_2$ es de $6{,}9 \times 10^{-3}$ *M*.

Compruebe su aprendizaje

La K_{sp} del PbI_2 es de $1{,}4 \times 10^{-8}$. Calcule la solubilidad molar del yoduro de plomo(II).

Respuesta:

$1{,}5 \times 10^{-3}$ *M*

EJEMPLO 15.5

Cálculo de la K_{sp} a partir de la solubilidad de los gramos

Muchos de los pigmentos utilizados por los artistas en las pinturas al óleo (Figura 15.3) son poco solubles en agua. Por ejemplo, la solubilidad del pigmento de artista amarillo cromo, $PbCrO_4$, es de $4{,}6 \times 10^{-6}$ g/L. Determine el producto de solubilidad para $PbCrO_4$.

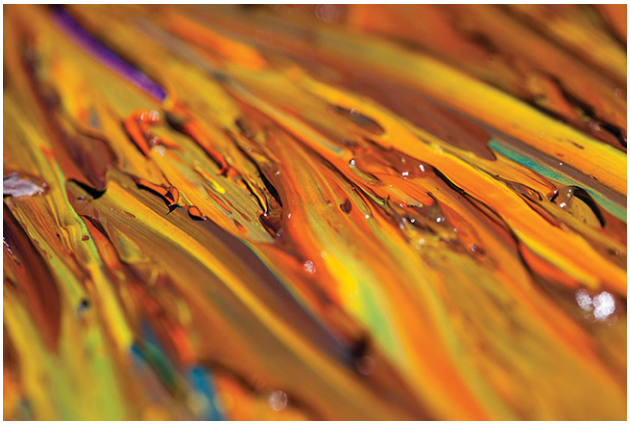


FIGURA 15.3 Las pinturas al óleo contienen pigmentos muy poco solubles en agua. Además del amarillo de cromo ($PbCrO_4$), algunos ejemplos son el azul de Prusia ($Fe_7(CN)_{18}$), el color naranja rojizo del bermellón (HgS) y el verde viridiana (Cr_2O_3) (créditos: Sonny Abesamis).

Solución

Antes de calcular el producto de solubilidad, la solubilidad proporcionada debe convertirse en molaridad:

$$[PbCrO_4] = \frac{4{,}6 \times 10^{-6}\text{ g de } PbCrO_4}{1\text{ L}} \times \frac{1\text{ mol de } PbCrO_4}{323{,}2\text{ g de } PbCrO_4}$$

$$= \frac{1{,}4 \times 10^{-8}\text{ mol de } PbCrO_4}{1\text{ L}}$$

$$= 1{,}4 \times 10^{-8}\,M$$

La ecuación de disolución de este compuesto es

$$PbCrO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + {CrO_4}^{2-}(aq)$$

La estequiometría de disolución muestra una relación 1:1 entre las cantidades molares de compuesto y sus dos iones, por lo que $[Pb^{2+}]$ como $[{CrO_4}^{2-}]$ son iguales a la solubilidad molar del $PbCrO_4$:

$$[Pb^{2+}] = [{CrO_4}^{2-}] = 1{,}4 \times 10^{-8}\,M$$

$K_{sp} = [Pb^{2+}][{CrO_4}^{2-}] = (1{,}4 \times 10^{-8})(1{,}4 \times 10^{-8}) = 2{,}0 \times 10^{-16}$

Compruebe lo aprendido

La solubilidad del TlCl [cloruro de talio(I)], un producto intermedio que se forma cuando se aísla el talio de los minerales, es de 3,12 gramos por litro a 20 °C. ¿Cuál es su producto de solubilidad?

Respuesta:
$1{,}69 \times 10^{-4}$

EJEMPLO 15.6

Cálculo de la solubilidad del Hg_2Cl_2

El calomel, Hg_2Cl_2, es un compuesto formado por el ion de diatómico del mercurio(I), ${Hg_2}^{2+}$, y los iones de cloruro, Cl^-. Aunque hoy se sabe que la mayoría de los compuestos de mercurio son venenosos, los médicos del siglo XVIII utilizaban el calomel como medicamento. Sus pacientes rara vez sufrían una intoxicación por mercurio a causa de los tratamientos, ya que el calomel tiene una solubilidad muy baja, como sugiere su K_{sp} muy pequeña:

$$Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons {Hg_2}^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) \qquad K_{sp} = 1{,}1 \times 10^{-18}$$

Calcule la solubilidad molar del Hg_2Cl_2.

Solución

La estequiometría de disolución muestra una relación 1:1 entre la cantidad de compuesto disuelto y la cantidad de iones de mercurio(I), por lo que la solubilidad molar del Hg_2Cl_2 es igual a la concentración de iones de Hg_2^{2+}

Si se sigue el enfoque ICE, se obtiene

	$Hg_2Cl_2\,(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}\,(aq)$	+	$2Cl^-\,(aq)$
Concentración inicial (*M*)		0	0
Cambio (*M*)		$+x$	$+2x$
Concentración de equilibrio (*M*)		x	$2x$

Sustituyendo los términos de concentración de equilibrio en la expresión del producto de solubilidad y resolviendo para *x* se obtiene

$$K_{sp} = [Hg_2^{2+}][Cl^-]^2$$

$$1{,}1 \times 10^{-18} = (x)(2x)^2$$

$$4x^3 = 1{,}1 \times 10^{-18}$$

$$x = \sqrt[3]{\left(\frac{1{,}1 \times 10^{-18}}{4}\right)} = 6{,}5 \times 10^{-7}\ M$$

$$[Hg_2^{2+}] = 6{,}5 \times 10^{-7}\ M = 6{,}5 \times 10^{-7}\ M$$

$$[Cl^-] = 2x = 2(6{,}5 \times 10^{-7}) = 1{,}3 \times 10^{-6}\ M$$

La estequiometría de disolución muestra que la solubilidad molar del Hg_2Cl_2 es igual a $[Hg_2^{2+}]$, o $6{,}5 \times 10^{-7}$ *M*.

Compruebe lo aprendido

Determine la solubilidad molar del MgF_2 a partir de su producto de solubilidad: $K_{sp} = 6{,}4 \times 10^{-9}$.

Respuesta:

$1{,}2 \times 10^{-3}$ *M*

CÓMO SE INTERCONECTAN LAS CIENCIAS

Uso del sulfato de bario para la obtención de imágenes médicas

Se utilizan varios tipos de técnicas de imagen médica para ayudar a diagnosticar enfermedades de forma no invasiva. Una de estas técnicas utiliza la ingestión de un compuesto de bario antes de tomar una imagen de rayos X. El paciente ingiere una suspensión de sulfato de bario, un polvo calcáreo. Dado que la K_{sp} del sulfato de bario es de $2{,}3 \times 10^{-8}$, se disuelve muy poco a medida que recubre el revestimiento del tracto intestinal del paciente. Las áreas del tracto digestivo recubiertas de bario aparecen entonces en una radiografía como blancas, lo que permite un mayor detalle visual que una radiografía tradicional (Figura 15.4).



FIGURA 15.4 Una suspensión de sulfato de bario recubre el tracto intestinal, permitiendo un mayor detalle visual que una radiografía tradicional (créditos: modificación del trabajo de "glitzy queen00"/Wikimedia Commons).

Las imágenes médicas con sulfato de bario se pueden utilizar para diagnosticar la enfermedad de reflujo ácido, la enfermedad de Crohn y úlceras, además de otras afecciones.

Visite este sitio web (http://openstax.org/l/16barium) para obtener más información sobre cómo se utiliza el bario en los diagnósticos médicos y cuáles afecciones se pueden diagnosticar al utilizarlo.

Predicción de las precipitaciones

La ecuación que describe el equilibrio entre el carbonato de calcio sólido y sus iones solvatados es:

$$\mathrm{CaCO_3}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Ca^{2+}}(aq) + \mathrm{CO_3^{2-}}(aq) \qquad K_{sp} = [\mathrm{Ca^{2+}}]\,[\mathrm{CO_3^{2-}}] = 8{,}7 \times 10^{-9}$$

Es importante darse cuenta de que este equilibrio se establece en cualquier solución acuosa que contenga iones de Ca^{2+} y CO_3^{2-}, no solo en una solución formada por la saturación de agua con carbonato cálcico. Consideremos, por ejemplo, la mezcla de soluciones acuosas de los compuestos solubles carbonato de sodio y nitrato de calcio. Si las concentraciones de iones de calcio y carbonato en la mezcla no dan un cociente de reacción, Q_{sp}, que supere el producto de solubilidad, K_{sp}, no se producirá la precipitación. Si las concentraciones de iones dan un cociente de reacción mayor que el producto de solubilidad, entonces se producirá la precipitación, disminuyendo esas concentraciones hasta que se establezca el equilibrio ($Q_{sp} = K_{sp}$). La comparación de Q_{sp} con K_{sp} para predecir la precipitación es un ejemplo del enfoque general para predecir la dirección de una reacción que se introdujo antes en el capítulo sobre el equilibrio. Para el caso concreto de los equilibrios de solubilidad:

$Q_{sp} < K_{sp}$: la reacción es directa (la solución no está saturada; no se observa precipitación)

$Q_{sp} > K_{sp}$: la reacción es inversa (la solución está sobresaturada; se producirá precipitación)

Esta estrategia de predicción y los cálculos relacionados se demuestran en los siguientes ejercicios de ejemplo.

EJEMPLO 15.7

Precipitación de $Mg(OH)_2$

El primer paso en la preparación del magnesio metálico es la precipitación del $Mg(OH)_2$ a partir del agua de mar mediante la adición de cal, $Ca(OH)_2$, una fuente económica y fácilmente disponible de iones de OH^-:

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \qquad K_{sp} = 8{,}9 \times 10^{-12}$$

La concentración de $Mg^{2+}(aq)$ en el agua de mar es de 0,0537 *M*. ¿Precipitará el $Mg(OH)_2$ cuando se añada suficiente $Ca(OH)_2$ para dar un $[OH^-]$ de 0,0010 *M*?

Solución

Aquí se muestra el cálculo del cociente de reacción en estas condiciones:

$$Q = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = (0{,}0537)(0{,}0010)^2 = 5{,}4 \times 10^{-8}$$

Como Q es mayor que K_{sp} ($Q = 5{,}4 \times 10^{-8}$ es mayor que $K_{sp} = 8{,}9 \times 10^{-12}$), la reacción inversa procederá, precipitando hidróxido de magnesio hasta que las concentraciones de iones disueltos se hayan reducido lo suficiente, de modo que $Q_{sp} = K_{sp}$.

Compruebe lo aprendido

Prediga si el $CaHPO_4$ precipitará de una solución con $[Ca^{2+}] = 0{,}0001$ *M* y $[HPO_4{}^{2-}] = 0{,}001$ *M*.

Respuesta:

No hay precipitación de $CaHPO_4$; $Q = 1 \times 10^{-7}$, que es menor que K_{sp} (7×10^{-7})

EJEMPLO 15.8

Precipitación de AgCl

¿Precipita el cloruro de plata cuando se mezclan volúmenes iguales de una solución $2{,}0 \times 10^{-4}$-*M* de $AgNO_3$ y una solución $2{,}0 \times 10^{-4}$-*M* de NaCl?

Solución

La ecuación para el equilibrio entre el cloruro de plata sólido, el ion de plata y el ion de cloruro es:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

El producto de solubilidad es $1{,}6 \times 10^{-10}$ (consulte el Apéndice J).

El AgCl precipitará si el cociente de reacción calculado a partir de las concentraciones en la mezcla de $AgNO_3$ y NaCl es mayor que la K_{sp}. Como el volumen se duplica cuando se mezclan volúmenes iguales de soluciones de $AgNO_3$ y NaCl, cada concentración se reduce a la mitad de su valor inicial

$$\frac{1}{2}(2{,}0 \times 10^{-4})\ M = 1{,}0 \times 10^{-4}\ M$$

El cociente de reacción, Q, es mayor que la K_{sp} para el AgCl, por lo que se forma una solución sobresaturada:

$$Q = [Ag^+][Cl^-] = (1{,}0 \times 10^{-4})(1{,}0 \times 10^{-4}) = 1{,}0 \times 10^{-8} > K_{sp}$$

El AgCl precipitará de la mezcla hasta que se establezca el equilibrio de disolución, cuando Q sea igual a la K_{sp}.

Compruebe lo aprendido

¿Se precipitará el $KClO_4$ cuando se añadan 20 mL de una solución 0,050-*M* de K^+ a 80 mL de una solución 0,50-*M* de $ClO_4{}^-$? (Pista: Utilice la ecuación de dilución para calcular las concentraciones de iones de potasio y perclorato en la mezcla).

Respuesta:
No, $Q = 4{,}0 \times 10^{-3}$, que es inferior a $K_{sp} = 1{,}05 \times 10^{-2}$

EJEMPLO 15.9

Precipitación de oxalato de calcio

La sangre no se coagula si se eliminan los iones de calcio de su plasma. Algunos tubos de recolección de sangre contienen sales del ion de oxalato, $C_2O_4^{2-}$, para este fin (Figura 15.5). En concentraciones suficientemente altas, los iones de calcio y oxalato forman un sólido, $CaC_2O_4{\cdot}H_2O$ (oxalato de calcio monohidratado). La concentración de Ca^{2+} en una muestra de suero sanguíneo es de $2{,}2 \times 10^{-3}$ *M*. ¿Qué concentración del ion de $C_2O_4^{2-}$ debe establecerse antes de que el $CaC_2O_4{\cdot}H_2O$ comience a precipitar?



FIGURA 15.5 Se pueden añadir anticoagulantes a la sangre que se combinan con los iones de Ca^{2+} del suero sanguíneo y evitan que la sangre se coagule. (créditos: modificación del trabajo de Neeta Lind).

Solución

La expresión de equilibrio es:

$$CaC_2O_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$$

Para esta reacción:

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 1{,}96 \times 10^{-8}$$

(vea el Apéndice J)

Sustituya la concentración de iones de calcio proporcionada en la expresión del producto de solubilidad y calcule la concentración de oxalato:

$$Q = K_{sp} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 1{,}96 \times 10^{-8}$$

$$(2{,}2 \times 10^{-3})[C_2O_4^{2-}] = 1{,}96 \times 10^{-8}$$

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{1{,}96 \times 10^{-8}}{2{,}2 \times 10^{-3}} = 8{,}9 \times 10^{-6}\ M$$

Una concentración de $[C_2O_4^{2-}] = 8{,}9 \times 10^{-6}$ *M* es necesaria para iniciar la precipitación de CaC_2O_4 en estas condiciones.

Compruebe su aprendizaje

Si una solución contiene 0,0020 mol de CrO_4^{2-} por litro, ¿qué concentración de ion de Ag^+ debe alcanzarse añadiendo $AgNO_3$ sólido antes de que el Ag_2CrO_4 empiece a precipitar? No hay que tener en cuenta el aumento de volumen al añadir el nitrato de plata sólido.

Respuesta:

$6,7 \times 10^{-5}$ *M*

EJEMPLO 15.10

Concentraciones tras la precipitación

La ropa lavada en agua con una concentración de manganeso [$Mn^{2+}(aq)$] superior a 0,1 mg/L ($1,8 \times 10^{-6}$ *M*) puede que se tiña cuando se oxida el manganeso, pero la cantidad de Mn^{2+} en el agua puede disminuirse añadiendo una base para precipitar $Mn(OH)_2$. ¿Qué pH es necesario para mantener el [Mn^{2+}] igual a 1,8? $\times 10^{-6}$ *M*?

Solución

La disolución del $Mn(OH)_2$ se describe mediante la ecuación

$$Mn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \qquad K_{sp} = 2 \times 10^{-13}$$

En equilibrio:

$$K_{sp} = [Mn^{2+}][OH^-]^2$$

o

$$(1,8 \times 10^{-6})[OH^-]^2 = 2 \times 10^{-13}$$

así que

$$[OH^-] = 3,3 \times 10^{-4}\ M$$

Calcule el pH a partir del pOH:

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(3,3 \times 10-4) = 3,48$$
$$pH = 14,00-pOH = 14,00-3,48 = 10,52$$

(resultado final redondeado a un dígito significativo, limitado por la certeza de la K_{sp})

Compruebe lo aprendido

El primer paso en la preparación del magnesio metálico es la precipitación del $Mg(OH)_2$ a partir del agua de mar mediante la adición de $Ca(OH)_2$. La concentración de $Mg^{2+}(aq)$ en el agua de mar es de $5,37 \times 10^{-2}$ *M*. Calcule el pH al que el [Mg^{2+}] disminuye a $1,0 \times 10^{-5}$ *M*

Respuesta:

10,97

En soluciones que contienen dos o más iones que pueden formar compuestos insolubles con el mismo contraión, se puede utilizar una estrategia experimental llamada **precipitación selectiva** para eliminar iones individuales de la solución. Al aumentar de forma controlada la concentración del contraión, los iones en solución se pueden precipitar de forma individual, asumiendo que sus solubilidades compuestas son adecuadamente diferentes. En soluciones con concentraciones iguales de iones objetivo, el ion que forma el compuesto menos soluble precipitará primero (a la menor concentración del contraión), y los otros iones precipitarán posteriormente a medida que se alcancen las solubilidades de sus compuestos. Como ilustración de esta técnica, el siguiente ejercicio de ejemplo describe la separación de dos iones de haluro mediante la precipitación de uno de ellos como sal de plata.

La química en la vida cotidiana

El papel de la precipitación en el tratamiento de las aguas residuales

Los equilibrios de solubilidad son herramientas útiles en el tratamiento de las aguas residuales que se llevan a cabo en las instalaciones que pueden tratar el agua municipal de su ciudad o pueblo (Figura 15.6). En concreto, la precipitación selectiva se utiliza para eliminar los contaminantes de las aguas residuales antes de devolverlas a las masas de agua naturales. Por ejemplo, los iones de fosfato (PO_4^{3-}) suelen estar presentes en el agua que vierten las instalaciones de fabricación. La abundancia de fosfato provoca el crecimiento excesivo de algas, lo que repercute en la cantidad de oxígeno disponible para la vida marina y hace que el agua no sea apta para el consumo humano.



FIGURA 15.6 Las instalaciones de tratamiento de aguas residuales, como esta, eliminan los contaminantes de las aguas residuales antes de devolverlas al entorno natural. (créditos: "eutrophication&hypoxia"/Wikimedia Commons).

Una forma común de eliminar los fosfatos del agua es mediante la adición de hidróxido de calcio, o cal, $Ca(OH)_2$. A medida que el agua se hace más básica, los iones de calcio reaccionan con los iones de fosfato para producir hidroxiapatita, $Ca_5(PO4)_3OH$, que luego precipita fuera de la solución:

$$5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH^- \rightleftharpoons Ca_5(PO_4)_3 \cdot OH(s).$$

Dado que la cantidad de iones de calcio añadida no da lugar a que se superen los productos de solubilidad de otras sales de calcio, los aniones de esas sales permanecen en las aguas residuales. El precipitado se elimina por filtración y el agua vuelve a tener un pH neutro mediante la adición de CO_2 en un proceso de recarbonatación. También pueden utilizarse otros productos químicos para la eliminación de fosfatos por precipitación, como el cloruro de hierro(III) y el sulfato de aluminio.

Consulte este sitio (http://openstax.org/l/16Wastewater) para obtener más información sobre cómo se elimina el fósforo de las aguas residuales.

EJEMPLO 15.11

Precipitación de haluros de plata

Una solución contiene 0,00010 mol de KBr y 0,10 mol de KCl por litro. A esta solución se le añade gradualmente $AgNO_3$. ¿Qué se forma primero, el AgBr sólido o el AgCl sólido?

Solución

Los dos equilibrios implicados son:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad K_{sp} = 1{,}6 \times 10^{-10}$$
$$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq) \qquad K_{sp} = 5{,}0 \times 10^{-13}$$

Si la solución contuviera concentraciones aproximadamente *iguales* de Cl^- y Br^-, entonces la sal de plata con la K_{sp}

menor (AgBr) precipitaría primero. Sin embargo, las concentraciones no son iguales, por lo que hay que calcular el $[Ag^+]$ al que empieza a precipitar el AgCl y el $[Ag^+]$ a la que empieza a precipitar el AgBr. La sal que se forma en la parte inferior $[Ag^+]$ precipita primero.

El AgBr precipita cuando Q es igual a la K_{sp} para el AgBr

$$Q_{sp} = K_{sp} = [Ag^+][Br^-] = [Ag^+](0{,}00010) = 5{,}0 \times 10^{-13}$$

$$[Ag^+] = \frac{5{,}0 \times 10^{-13}}{0{,}00010} = 5{,}0 \times 10^{-9}\ M$$

El AgBr comienza a precipitar cuando el $[Ag^+]$ es de $5{,}0 \times 10^{-9}$ M.

Para el AgCl: El AgCl precipita cuando Q es igual a la K_{sp} para el AgCl ($1{,}6 \times 10^{-10}$). Cuando $[Cl^-] = 0{,}10$ M:

$$Q_{sp} = K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = [Ag^+](0{,}10) = 1{,}6 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+] = \frac{1{,}6 \times 10^{-10}}{0{,}10} = 1{,}6 \times 10^{-9}\ M$$

El AgCl comienza a precipitar cuando el $[Ag^+]$ es de $1{,}6 \times 10^{-9}$ M.

El AgCl comienza a precipitar a un $[Ag^+]$ menor que el AgBr, por lo que el AgCl comienza a precipitar primero. Observe que la concentración de iones de cloruro de la mezcla inicial era significativamente mayor que la concentración de iones de bromuro, por lo que el cloruro de plata precipitó primero a pesar de tener una K_{sp} mayor que el del bromuro de plata.

Compruebe lo aprendido

Si se añade una solución de nitrato de plata a una solución 0,050 M en iones de Cl^- y Br^-, ¿a qué $[Ag^+]$ comenzaría la precipitación y cuál sería la fórmula del precipitado?

Respuesta:

$[Ag^+] = 1{,}0 \times 10^{-11}$ M; el AgBr precipita primero

Efecto del ion común

En comparación con el agua pura, la solubilidad de un compuesto iónico es menor en las soluciones acuosas que contienen un *ion común* (uno producido también por la disolución del compuesto iónico). Este es un ejemplo de un fenómeno conocido como **efecto del ion común**, que es una consecuencia de la ley de acción de masas que puede explicarse utilizando el principio de Le Châtelier. Consideremos la disolución del yoduro de plata:

$$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + I^-(aq)$$

Este equilibrio de solubilidad puede desplazarse hacia la izquierda mediante la adición de iones de plata(I) o de yoduro, lo que provoca la precipitación de AgI y la disminución de las concentraciones de Ag^+ e I^-. disueltas. En las soluciones que ya contienen alguno de estos iones, se puede disolver menos AgI que en las soluciones sin estos iones.

Este efecto también puede explicarse en términos de la acción de la masa representada en la expresión del producto de solubilidad:

$$K_{sp} = [Ag^+][I^-]$$

El producto matemático de las molaridades de los iones de plata(I) y yoduro es constante en una mezcla en equilibrio, *independientemente de la fuente de los iones*, por lo que el aumento de la concentración de un ion debe estar balanceado con una disminución proporcional del otro.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Vea esta simulación (http://openstax.org/l/16solublesalts) para explorar varios aspectos del efecto del ion común.

EJEMPLO 15.12

Efecto del ion común en la solubilidad

¿Cuál es el efecto sobre la cantidad de $Mg(OH)_2$ sólido y las concentraciones de Mg^{2+} y OH^- cuando se añade cada uno de los siguientes elementos a una solución saturada de $Mg(OH)_2$?

(a) $MgCl_2$

(b) KOH

(c) $NaNO_3$

(d) $Mg(OH)_2$

Solución

El equilibrio de solubilidad es

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$

(a) La adición de un ion común, el Mg^{2+}, aumentará la concentración de este ion y desplazará el equilibrio de solubilidad hacia la izquierda, disminuyendo la concentración del ion de hidróxido y aumentando la cantidad de hidróxido de magnesio no disuelto.

(b) La adición de un ion común, OH^-, aumentará la concentración de este ion y desplazará el equilibrio de solubilidad hacia la izquierda, disminuyendo la concentración de ion de magnesio y aumentando la cantidad de hidróxido de magnesio no disuelto.

(c) El compuesto añadido no contiene un ion común, y no se espera ningún efecto sobre el equilibrio de solubilidad del hidróxido de magnesio.

(d) La adición de más hidróxido de magnesio sólido aumentará la cantidad de compuesto no disuelto en la mezcla. Sin embargo, la solución ya está saturada, por lo que las concentraciones de iones de magnesio e hidróxido disueltos seguirán siendo las mismas.

$$Q = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

Por lo tanto, el cambio de la cantidad de hidróxido de magnesio sólido en la mezcla no tiene ningún efecto sobre el valor de Q, y no se requiere ningún desplazamiento para restaurar Q al valor de la constante de equilibrio.

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es el efecto sobre la cantidad de $NiCO_3$ sólido y las concentraciones de Ni^{2+} y CO_3^{2-} cuando se añade cada uno de los siguientes elementos a una solución saturada de $NiCO_3$

(a) $Ni(NO_3)_2$

(b) $KClO_4$

(c) $NiCO_3$

(d) K_2CO_3

Respuesta:

(a) la masa de $NiCO_3(s)$ aumenta, $[Ni^{2+}]$ aumenta, $[CO_3^{2-}]$ disminuye; (b) ningún efecto apreciable; (c) ningún efecto excepto el aumento de la cantidad de $NiCO_3$ sólido; (d) la masa de $NiCO_3(s)$ aumenta, $[Ni^{2+}]$ disminuye, $[CO_3^{2-}]$ aumenta;

EJEMPLO 15.13

Efecto del ion común

Calcule la solubilidad molar del sulfuro de cadmio (CdS) en una solución 0,010-*M* de bromuro de cadmio ($CdBr_2$). La K_{sp} del CdS es de $1,0 \times 10^{-28}$.

Solución

Este cálculo puede realizarse mediante el enfoque ICE:

$$CdS(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$$

	$CdS\ (s) \rightleftharpoons Cd^{2+}\ (aq)$	+	$S^{2-}\ (aq)$
Concentración inicial (*M*)		0,010	0
Cambio (*M*)		$+x$	$+x$
Concentración de equilibrio (*M*)		$0,010 + x$	x

$$K_{sp} = [Cd^{2+}][S^{2-}] = 1,0 \times 10^{-28}$$

$$(0,010 + x)(x) = 1,0 \times 10^{-28}$$

Como la K_{sp} es muy pequeña, suponga que $x << 0,010$ y resuelva la ecuación simplificada para x:

$$(0,010)(x) = 1,0 \times 10^{-28}$$

$$x = 1,0 \times 10^{-26}\ M$$

La solubilidad molar del CdS en esta solución es de $1,0 \times 10^{-26}$ *M*.

Compruebe su aprendizaje

Calcule la solubilidad molar del hidróxido de aluminio, $Al(OH)_3$, en una solución 0,015-*M* de nitrato de aluminio, $Al(NO_3)_3$. La K_{sp} del $Al(OH)_3$ es 2×10^{-32}.

Respuesta:
4×10^{-11} *M*

15.2 Ácidos y Bases de Lewis

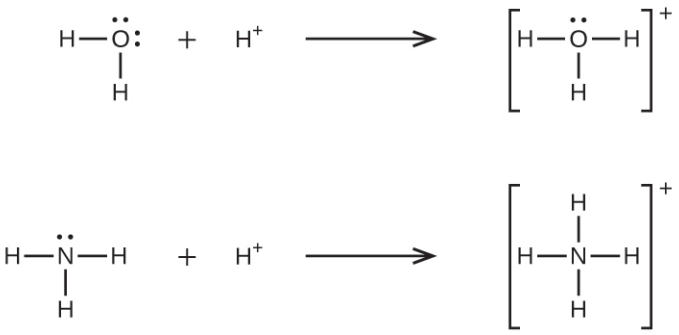
OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Explicar el modelo de Lewis de la química ácido-base
- Escribir ecuaciones para la formación de aductos e iones complejos
- Realizar cálculos de equilibrio con constantes de formación

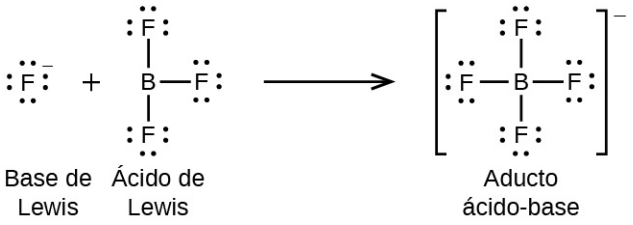
En 1923, G. N. Lewis propuso una definición generalizada del comportamiento ácido-base en la que los ácidos y las bases se identifican por su capacidad de aceptar o donar un par de electrones y formar un enlace covalente de coordinación.

Un **enlace covalente de coordinación** (o enlace dativo) se produce cuando uno de los átomos del enlace aporta los dos electrones de enlace. Por ejemplo, un enlace covalente de coordinación se produce cuando una molécula de agua se combina con un ion de hidrógeno para formar un ion de hidronio. También se produce un enlace covalente de coordinación cuando una molécula de amoníaco se combina con un ion de hidrógeno para formar un ion de amonio. Estas dos ecuaciones se muestran aquí.

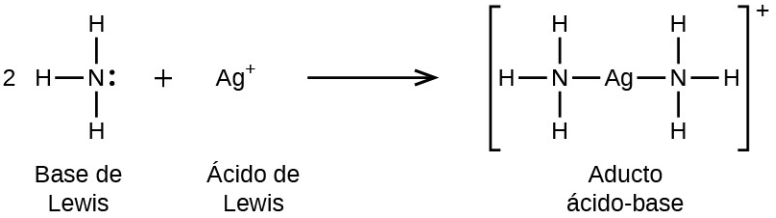


Las reacciones que implican la formación de enlaces covalentes de coordinación se clasifican como **Teoría ácido-base de Lewis**. La especie que dona el par de electrones que compone el enlace es una **base de Lewis**, la especie que acepta el par de electrones es un **ácido de Lewis**, y el producto de la reacción es un **aducto ácido-base de Lewis**. Como ilustran los dos ejemplos anteriores, las reacciones ácido-base de Brønsted-Lowry representan una subcategoría de las reacciones de ácido de Lewis, concretamente, aquellas en las que la especie ácida es H^+. A continuación se describen algunos ejemplos en los que intervienen otros ácidos y bases de Lewis.

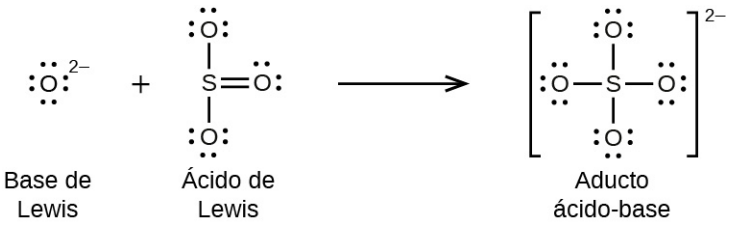
El átomo de boro del trifluoruro de boro, BF_3, solo tiene seis electrones en su capa de valencia. Al ser corto del octeto preferido, el BF_3 es un muy buen ácido de Lewis y reacciona con muchas bases de Lewis; un ion de fluoruro es la base de Lewis en esta reacción, donando uno de sus pares solitarios:



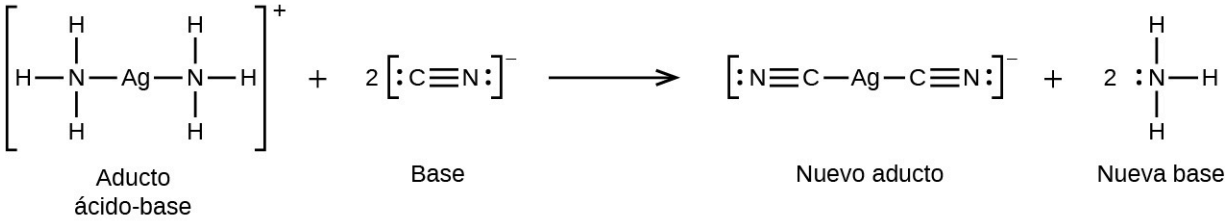
En la siguiente reacción, cada una de las dos moléculas de amoníaco, bases de Lewis, dona un par de electrones a un ion de plata, el ácido de Lewis:

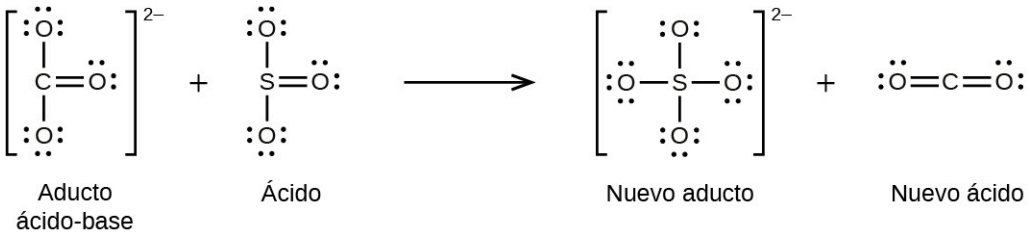


Los óxidos no metálicos actúan como ácidos de Lewis y reaccionan con iones de óxido, bases de Lewis, para formar oxianiones:



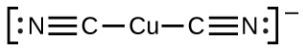
Muchas reacciones ácido-base de Lewis son reacciones de desplazamiento en las que una base de Lewis desplaza a otra base de Lewis de un aducto ácido-base, o en las que un ácido de Lewis desplaza a otro ácido de Lewis:





Otro tipo de Teoría ácido-base de Lewis consiste en la formación de un ion complejo (o un complejo de coordinación) que consta de un átomo central, normalmente un catión de metal de transición, rodeado de iones o moléculas denominados **ligandos**. Estos ligandos pueden ser moléculas neutras como H_2O o NH_3, o iones como CN^- u OH^-. A menudo, los ligandos actúan como bases de Lewis, donando un par de electrones al átomo central. Estos tipos de reacciones ácido-base de Lewis son ejemplos de una amplia subdisciplina denominada *química de coordinación*, tema de otro capítulo de este texto.

La constante de equilibrio para la reacción de un ion metálico con uno o más ligandos para formar un complejo de coordinación se denomina **constante de formación (K_f)** (a veces llamada constante de estabilidad). Por ejemplo, el ion complejo $Cu(CN)_2^-$



se produce mediante la reacción

$$Cu^+(aq) + 2CN^-(aq) \rightleftharpoons Cu(CN)_2^-(aq)$$

La constante de formación para esta reacción es

$$K_f = \frac{[Cu(CN)_2^-]}{[Cu^+][CN^-]^2}$$

De manera alternativa, se puede considerar la reacción inversa (descomposición del ion complejo), en cuyo caso la constante de equilibrio es una **constante de disociación (K_d)**. Según la relación entre las constantes de equilibrio para las reacciones recíprocas descritas, la constante de disociación es la inversa matemática de la constante de formación, $K_d = K_f^{-1}$. En el Apéndice K se presenta una tabulación de las constantes de formación.

Como ejemplo de disolución por formación de iones complejos, consideremos lo que ocurre cuando añadimos amoníaco acuoso a una mezcla de cloruro de plata y agua. El cloruro de plata se disuelve ligeramente en el agua, dando una pequeña concentración de Ag^+ ($[Ag^+] = 1{,}3 \times 10^{-5}$ *M*):

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Sin embargo, si el NH_3 está presente en el agua, el ion complejo, $Ag(NH_3)_2^+$, puede formarse según la ecuación:

$$Ag^+(aq) + 2NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq)$$

con

$$K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1{,}7 \times 10^7$$

El gran tamaño de esta constante de formación indica que la mayoría de los iones de plata libres producidos por la disolución de AgCl se combinan con NH_3 para formar $Ag(NH_3)_2^+$. En consecuencia, la concentración de iones de

plata, [Ag $^+$], se reduce, y el cociente de reacción para la disolución del cloruro de plata, [Ag $^+$][Cl $^-$], cae por debajo del producto de solubilidad del AgCl:

$$Q = [Ag^+][Cl^-] < K_{sp}$$

Entonces se disuelve más cloruro de plata. Si la concentración de amoníaco es lo suficientemente grande, todo el cloruro de plata se disuelve.

EJEMPLO 15.14

Disociación de un ion complejo

Calcule la concentración del ion de plata en una solución que inicialmente es de 0,10 *M* con respecto a $Ag(NH_3)_2^+$.

Solución

Aplicando el enfoque estándar ICE a esta reacción se obtiene lo siguiente:

	Ag^+	+	$2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$
Concentración inicial (*M*)	0	0	0,10
Cambio (*M*)	$+x$	$+2x$	$-x$
Concentración de equilibrio (*M*)	x	$2x$	$0,10 - x$

Sustituyendo estos términos de concentración de equilibrio en la expresión K_f se obtiene

$$K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

$$1,7 \times 10^7 = \frac{0,10 - x}{(x)(2x)^2}$$

La constante de equilibrio muy grande significa que la cantidad del ion complejo que se disociará, *x*, será muy pequeña. Suponiendo que $x << 0,1$ permite simplificar la ecuación anterior:

$$1,7 \times 10^7 = \frac{0,10}{(x)(2x)^2}$$

$$x^3 = \frac{0,10}{4(1,7 \times 10^7)} = 1,5 \times 10^{-9}$$

$$x = \sqrt[3]{1,5 \times 10^{-9}} = 1,1 \times 10^{-3}$$

Porque solo el 1,1% de los $Ag(NH_3)_2^+$ se disocia en Ag^+ y NH_3, la suposición de que el valor de *x* es pequeño está justificada.

El uso de este valor de *x* y las relaciones de la tabla ICE anterior permiten calcular las concentraciones de equilibrio de todas las especies:

$$[Ag^+] = 0 + x = 1,1 \times 10^{-3}\ M$$

$$[NH_3] = 0 + 2x = 2,2 \times 10^{-3}\ M$$

$$[Ag(NH_3)_2^+] = 0,10 - x = 0,10 - 0,0011 = 0,099$$

La concentración de ion de plata libre en la solución es de 0,0011 *M*.

Compruebe su aprendizaje

Calcule la concentración de iones de plata, $[Ag^+]$, de una solución preparada disolviendo 1,00 g de $AgNO_3$ y 10,0 g de KCN en agua suficiente para hacer 1,00 L de solución. (Pista: Dado que K_f es muy grande, suponga que la reacción llega a completarse y calcule la concentración de $[Ag^+]$ producida por la disociación del complejo).

Respuesta:

$2{,}9 \times 10^{-22}\ M$

15.3 Equilibrios acoplados

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir ejemplos de sistemas que implican dos (o más) equilibrios químicos acoplados
- Calcular las concentraciones de reactivos y productos para sistemas de equilibrio acoplados

Como se ha comentado en los capítulos anteriores sobre el equilibrio, los *equilibrios acoplados* implican dos o más reacciones químicas separadas que comparten uno o más reactivos o productos. Esta sección de este capítulo abordará los equilibrios de solubilidad unidos a las reacciones ácido-base y de formación de complejos.

Un ejemplo de relevancia medioambiental que ilustra el acoplamiento de la solubilidad y el equilibrio ácido-base es el impacto de la acidificación de los océanos en la salud de los arrecifes de coral. Estos arrecifes están construidos sobre esqueletos de carbonato cálcico poco soluble excretado por colonias de corales (pequeños marinos invertebrados). El equilibrio de disolución relevante es

$$\mathrm{CaCO_3}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Ca^{2+}}(aq) + \mathrm{CO_3^{-2}}\,(aq) \qquad K_{sp} = 8{,}7 \times 10^{-9}$$

El aumento de las concentraciones de dióxido de carbono atmosférico contribuye a incrementar la acidez de las aguas oceánicas debido a la disolución, hidrólisis e ionización ácida del dióxido de carbono:

$$\mathrm{CO_2}(g) \rightleftharpoons \mathrm{CO_2}(aq)$$

$$\mathrm{CO_2}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_2CO_3}(aq)$$

$$\mathrm{H_2CO_3}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{HCO_3^-}\,(aq) + \mathrm{H_3O^+}\,(aq) \qquad K_{a1} = 4{,}3 \times 10^{-7}$$

$$\mathrm{HCO_3^-}\,(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{CO_3^{2-}}\,(aq) + \mathrm{H_3O^+}\,(aq) \qquad K_{a2} = 4{,}7 \times 10^{-11}$$

La inspección de estos equilibrios muestra que el ion de carbonato está implicado en la disolución del carbonato de calcio y en la hidrólisis ácida del ion de bicarbonato. Combinando la ecuación de disolución con la inversa de la ecuación de hidrólisis ácida se obtiene

$$\mathrm{CaCO_3}(s) + \mathrm{H_3O^+}(aq) \rightleftharpoons \mathrm{Ca^{2+}}(aq) + \mathrm{HCO_3^-}\,(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \qquad K = K_{sp} / K_{a2} = 180$$

La constante de equilibrio para esta reacción neta es mucho mayor que la K_{sp} para el carbonato de calcio, lo que indica que su solubilidad aumenta notablemente en soluciones ácidas. A medida que el aumento de los niveles de dióxido de carbono en la atmósfera incrementa la acidez de las aguas oceánicas, los esqueletos de carbonato cálcico de los arrecifes de coral se vuelven más propensos a la disolución y, por tanto, menos saludables (Figura 15.7).



(a)



(b)

FIGURA 15.7 Los arrecifes de coral sanos (a) sostienen una serie densa y diversa de vida marina a lo largo de la cadena alimentaria del océano. Pero cuando los corales son incapaces de crear y mantener de forma adecuada sus esqueletos de carbonato cálcico debido a la acidificación excesiva del océano, el arrecife insalubre (b) solo es capaz de albergar una pequeña fracción de las especies como antes, y la cadena alimentaria local comienza a colapsar (créditos: a: modificación del trabajo de la NOAA Photo Library; b: modificación del trabajo de "prilfish"/Flickr).

ENLACE AL APRENDIZAJE

Aprenda más sobre la acidificación (http://openstax.org/l/16acidicocean) del océano y cómo afecta a otras criaturas marinas.

Este sitio web (http://openstax.org/l/16coralreef) tiene información detallada sobre cómo la acidificación del océano afecta específicamente a los arrecifes de coral.

El aumento espectacular de la solubilidad con el aumento de la acidez descrito anteriormente para el carbonato de calcio es típico de las sales que contienen aniones básicos (p. ej., carbonato, fluoruro, hidróxido, sulfuro). Otro ejemplo conocido es la formación de caries en el esmalte dental. El principal componente mineral del esmalte es la hidroxiapatita de calcio (Figura 15.8), un compuesto iónico poco soluble cuyo equilibrio de disolución es

$$\mathrm{Ca_5(PO_4)_3OH}(s) \rightleftharpoons 5\mathrm{Ca^{2+}}(aq) + 3\mathrm{PO_4^{3-}}(aq) + \mathrm{OH^-}(aq)$$



FIGURA 15.8 Aquí se muestra el cristal del mineral hidroxiapatita, $Ca_5(PO_4)_3OH$. El compuesto puro es blanco, pero como muchos otros minerales, esta muestra está coloreada por la presencia de impurezas.

Este compuesto se disolvió para dar lugar a dos iones básicos diferentes: iones de fosfato tripróticos

$$\mathrm{PO_4^{3-}}(aq) + \mathrm{H_3O^+}(aq) \longrightarrow \mathrm{H_2PO_4^{2-}}(aq) + \mathrm{H_2O}(l)$$

$$\mathrm{H_2PO_4^{2-}}(aq) + \mathrm{H_3O^+}(aq) \longrightarrow \mathrm{H_2PO_4^-}(aq) + \mathrm{H_2O}(l)$$

$$\mathrm{H_2PO_4^-}(aq) + \mathrm{H_3O^+}(aq) \longrightarrow \mathrm{H_3PO_4}(aq) + \mathrm{H_2O}(l)$$

y los iones monopróticos de hidróxido:

$$\mathrm{OH^-}(aq) + \mathrm{H_3O^+} \longrightarrow 2\mathrm{H_2O}$$

De las dos producciones básicas, el hidróxido es, por supuesto, la base más fuerte con diferencia (es la base más fuerte que puede existir en solución acuosa), y por ello es el factor dominante que proporciona al compuesto una

solubilidad dependiente del ácido. Las caries dentales se forman cuando los residuos ácidos de las bacterias que crecen en la superficie de los dientes aceleran la disolución del esmalte dental al reaccionar completamente con el hidróxido de base fuerte, desplazando el equilibrio de solubilidad de la hidroxiapatita hacia la derecha. Algunos dentífricos y enjuagues bucales contienen NaF o SnF_2 añadidos que hacen que el esmalte sea más resistente a los ácidos al sustituir el hidróxido de base fuerte por el fluoruro de base débil:

$$NaF + Ca_5(PO_4)_3OH \rightleftharpoons Ca_5(PO_4)_3F + Na^+ + OH^-$$

El ion de fluoruro de base débil reacciona solo parcialmente con el residuo ácido bacteriano, lo que produce un cambio menos extenso en el equilibrio de solubilidad y una mayor resistencia a la disolución ácida. Para más información, consulte el artículo La química en la vida cotidiana sobre el papel del flúor en la prevención de la caries dental.

La química en la vida cotidiana

El papel del flúor en la prevención de la caries dental

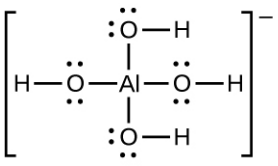
Como vimos anteriormente, los iones de flúor ayudan a proteger nuestros dientes al reaccionar con la hidroxiapatita para formar fluorapatita, $Ca_5(PO_4)_3F$. Al carecer de un ion de hidróxido, la fluorapatita es más resistente a los ataques de los ácidos de nuestra boca y, por tanto, es menos soluble, lo que protege nuestros dientes. Los científicos descubrieron que el agua fluorada de forma natural podía ser beneficiosa para los dientes, por lo que se convirtió en una práctica habitual añadir flúor al agua potable. Los dentífricos y los enjuagues bucales también contienen cantidades de flúor (Figura 15.9).



FIGURA 15.9 El flúor, presente en muchos dentífricos, ayuda a prevenir las caries (créditos: Kerry Ceszyk).

Por desgracia, el exceso de flúor puede anular sus ventajas. Las fuentes naturales de agua potable en diversas partes del mundo tienen concentraciones variables de flúor, y los lugares donde esa concentración es alta son propensos a ciertos riesgos para la salud cuando no hay otra fuente de agua potable. El efecto secundario más grave del exceso de flúor es la enfermedad ósea, la fluorosis esquelética. Cuando hay un exceso de flúor en el organismo, puede provocar la rigidez de las articulaciones y el engrosamiento de los huesos. Puede afectar gravemente a la movilidad y puede afectar negativamente a la glándula tiroides. La fluorosis esquelética es una enfermedad que padecen más de 2,7 millones de personas en todo el mundo. Así pues, aunque el flúor puede proteger nuestros dientes de la caries, la Agencia de Protección Ambiental de los EE. UU. establece un nivel máximo de 4 ppm (4 mg/L) de flúor en el agua potable de los Estados Unidos. Los niveles de flúor en el agua no están regulados en todos los países, por lo que la fluorosis es un problema en zonas con altos niveles de flúor en las aguas subterráneas.

La solubilidad de los compuestos iónicos también puede aumentar cuando la disolución va unida a la formación de un ion complejo. Por ejemplo, el hidróxido de aluminio se disuelve en una solución de hidróxido de sodio u otra base fuerte debido a la formación del ion complejo $Al(OH)_4^-$.



Las ecuaciones para la disolución del hidróxido de aluminio, la formación del ion complejo y la ecuación combinada (neta) se muestran a continuación. Como indica el valor relativamente grande de K para la reacción neta, el

acoplamiento de la formación de complejos con la disolución aumenta drásticamente la solubilidad del $Al(OH)_3$.

$$Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+}(aq) + 3OH^-(aq) \qquad K_{sp} = 2 \times 10^{-32}$$
$$Al^{3+}(aq) + 4OH^-(aq) \rightleftharpoons Al(OH)_4{}^-(aq) \qquad K_f = 1{,}1 \times 10^{33}$$
$$\text{Neto: } Al(OH)_3(s) + OH^-(aq) \rightleftharpoons Al(OH)_4{}^-(aq) \qquad K = K_{sp}\,K_f = 22$$

EJEMPLO 15.15

Mayor solubilidad en soluciones ácidas

Calcule y compare las solubilidades molares del hidróxido de aluminio, $Al(OH)_3$, disuelto en (a) agua pura y (b) un tampón que contiene 0,100 *M* de ácido acético y 0,100 *M* de acetato de sodio.

Solución

(a) La solubilidad molar del hidróxido de aluminio en el agua se calcula considerando únicamente el equilibrio de disolución, como se ha demostrado en varios ejemplos anteriores:

$$Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+}(aq) + 3OH^-(aq) \qquad K_{sp} = 2 \times 10^{-32}$$
$$\text{solubilidad molar en agua} = [Al^{3+}] = (2 \times 10^{-32}/27)^{1/4} = 5 \times 10^{-9}\ M$$

(b) La concentración de iones de hidróxido de la solución tamponada se calcula de forma conveniente mediante la ecuación de Henderson-Hasselbalch:

$$pH = pK_a + \log [CH_3COO^-] / [CH_3COOH]$$
$$pH = 4{,}74 + \log (0{,}100/0{,}100) = 4{,}74$$

A este pH, la concentración de iones de hidróxido es

$$pOH = 14{,}00 - 4{,}74 = 9{,}26$$
$$[OH^-] = 10^{-9{,}26} = 5{,}5 \times 10^{-10}$$

La solubilidad del $Al(OH)_3$ en este tampón se calcula entonces a partir de sus expresiones de productos de solubilidad:

$$K_{sp} = [Al^{3+}]\,[OH^-]^3$$
$$\text{solubilidad molar en tampón} = [Al^{3+}] = K_{sp}/[OH^-]^3 = (2 \times 10^{-32})/(5{,}5 \times 10^{-10})^3 = 1{,}2 \times 10^{-4}\ M$$

En comparación con el agua pura, la solubilidad del hidróxido de aluminio en este tampón ligeramente ácido es aproximadamente diez millones de veces mayor (aunque sigue siendo relativamente baja).

Compruebe su aprendizaje

¿Cuál es la solubilidad del hidróxido de aluminio en un tampón compuesto por 0,100 *M* de ácido fórmico y 0,100 *M* de formiato de sodio?

Respuesta:

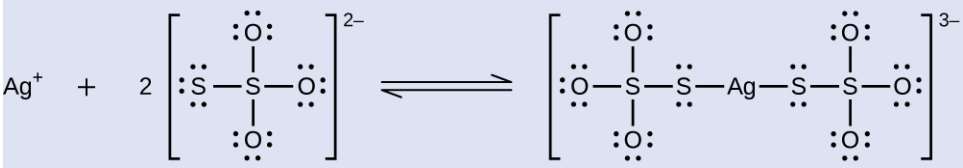
0,1 *M*

EJEMPLO 15.16

Equilibrios múltiples

Los haluros de plata no expuestos se eliminan de la película fotográfica cuando reaccionan con tiosulfato de sodio

($Na_2S_2O_3$, llamado hipo) para formar el ion complejo $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ ($K_f = 4{,}7 \times 10^{13}$).



¿Qué masa de $Na_2S_2O_3$ se requiere para preparar 1,00 L de una solución que disolverá 1,00 g de AgBr por la formación de $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$?

Solución

Dos equilibrios están involucrados cuando el bromuro de plata se disuelve en una solución acuosa de tiosulfato que contiene el $S_2O_3^{2-}$:

disolución: $AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq) \qquad K_{sp} = 5{,}0 \times 10^{-13}$

formación de complejos: $Ag^+(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-}(aq) \qquad K_f = 4{,}7 \times 10^{13}$

Combinando estas dos ecuaciones de equilibrio se produce

$$AgBr(s) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \qquad Ag(S_2O_3)_2^{3-}(aq)$$

$$\frac{K = [Ag(S_2O_3)_2^{3-}][Br^-]}{[S_2O_3^{2-}]^2} = K_{sp}K_f = 24$$

La concentración de bromuro resultante de la disolución de 1,00 g de AgBr en 1,00 L de solución es

$$[Br^-] = \frac{1{,}00 \text{ g de AgBr} \times \frac{1 \text{ mol de AgBr}}{187{,}77 \text{ g/mol}} \times \frac{1 \text{ mol de } Br^-}{1 \text{ mol de AgBr}}}{1{,}00 \text{ L}} = 0{,}00532 \ M$$

La estequiometría del equilibrio de disolución indica que resultará la misma concentración de ion acuoso de plata, 0,00532 M, y el valor muy grande de K_f asegura que esencialmente el ion e tiosulfato complejizará todo el ion de plata disuelto:

$$[Ag(S_2O_3)_2^{3-}] = 0{,}00532 \ M$$

Reordenando la expresión K para las ecuaciones de equilibrio combinadas y resolviendo para la concentración del ion de tiosulfato produce

$$[S_2O_3^{2-}] = \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}][Br^-]}{K} = \frac{(0{,}00532 \ M)(0{,}00532 \ M)}{24} = 0{,}0011 \ M$$

Finalmente, la masa total de $Na_2S_2O_3$ necesaria para proporcionar suficiente tiosulfato para producir las concentraciones citadas anteriormente puede ser calculada.

Masa de $Na_2S_2O_3$ necesaria para producir 0,00532 M $Ag(S_2O_2)_2^{3-}$

$$0{,}00532 \frac{\text{mol } Ag(S_2O_3)_2^{3-}}{1{,}00 \text{ L}} \times \frac{2 \text{ mol } S_2O_3^{2-}}{1 \text{ mol } Ag(S_2O_3)_2^{3-}} \times \frac{1 \text{ mol } NaS_2O_3}{1 \text{ mol } S_2O_3^{2-}} \times \frac{158{,}1 \text{ g } NaS_2O_3}{1 \text{ mol } NaS_2O_3} = 1{,}68 \text{ g}$$

Masa de $Na_2S_2O_3$ necesaria para producir 0,00110 M $S_2O_3^{2-}$

$$0{,}0011 \frac{\text{mol } S_2O_3^{2-}}{1{,}00 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol } S_2O_3^{2-}}{1 \text{ mol } Na_2S_2O_3} \times \frac{158{,}1 \text{ g } Na_2S_2O_3}{1 \text{ mol } Na_2S_2O_3} = 0{,}17 \text{ g}$$

La masa de $Na_2S_2O_3$ necesaria para disolver 1,00 g de AgBr en 1,00 L de agua es, por lo tanto, 1,68 g + 0,17 g = 1,85 g

Compruebe lo aprendido

El AgCl(*s*), cloruro de plata, tiene una solubilidad muy baja $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$, $K_{sp} = 1{,}6 \times 10^{-10}$. La adición de amoníaco aumenta significativamente la solubilidad del AgCl porque se forma un ion complejo:

$Ag^+(aq) + 2NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2{}^+(aq)$, $K_f = 1{,}7 \times 10^7$. ¿Qué masa de NH_3 se necesita para preparar 1,00 L de solución que disuelva 2,00 g de AgCl por formación de $Ag(NH_3)_2{}^+$?

Respuesta:

1,00 L de una solución preparada con 4,81 g de NH_3 disuelven 2,0 g de AgCl.

Términos clave

ácido de Lewis cualquier especie que pueda aceptar un par de electrones y formar un enlace covalente de coordinación

aducto ácido-base de Lewis compuesto o ion que contiene un enlace covalente de coordinación entre un ácido de Lewis y una base de Lewis

base de Lewis cualquier especie que pueda donar un par de electrones y formar un enlace covalente de coordinación

constante de disociación (K_d) constante de equilibrio para la descomposición de un ion complejo en sus componentes

constante de formación (K_f) (también, constante de estabilidad) constante de equilibrio para la formación de un ion complejo a partir de sus componentes

constante del producto de solubilidad (K_{sp}) constante de equilibrio para la disolución de un compuesto iónico

efecto del ion común efecto sobre el equilibrio cuando se añade a la solución una sustancia con un ion en común con la especie disuelta; provoca una disminución de la solubilidad de una especie iónica, o una disminución de la ionización de un ácido o una base débil

enlace covalente de coordinación (también, enlace dativo) enlace covalente en el que ambos electrones proceden del mismo átomo

equilibrios acoplados sistema caracterizado por el establecimiento simultáneo de dos o más reacciones de equilibrio que comparten uno o más reactivos o productos

ion complejo ion formado por un átomo central que rodea moléculas o iones llamados ligandos mediante enlaces covalentes coordinados

ligando molécula o ion que actúa como base de Lewis en la formación de iones complejos; se une al átomo central del complejo

precipitación selectiva proceso en el que los iones se separan utilizando las diferencias en su solubilidad con un reactivo precipitante determinado

solubilidad molar solubilidad de un compuesto expresada en unidades de moles por litro (mol/L)

teoría ácido-base de Lewis reacciones que implican la formación de enlaces covalentes de coordinación

Ecuaciones clave

$$\mathrm{M}_p\mathrm{X}_q(s) \rightleftharpoons p\mathrm{M}^{\mathrm{m}+}(aq) + q\mathrm{X}^{\mathrm{n}-}(aq) \qquad K_{\mathrm{sp}} = [\mathrm{M}^{\mathrm{m}+}]^p[\mathrm{X}^{\mathrm{n}-}]^q$$

Resumen

15.1 Precipitación y disolución

La constante de equilibrio para un equilibrio que implique la precipitación o disolución de un sólido iónico ligeramente soluble se denomina producto de solubilidad, K_{sp}, del sólido. Para un equilibrio heterogéneo en el que interviene el sólido poco soluble M_pX_q y sus iones de M^{m+} y X^{n-}:

$$\mathrm{M}_p\mathrm{X}_q(s) \rightleftharpoons p\mathrm{M}^{\mathrm{m}+}(aq) + q\mathrm{X}^{\mathrm{n}-}(aq)$$

la expresión del producto de solubilidad es:

$$K_{\mathrm{sp}} = [\mathrm{M}^{\mathrm{m}+}]^p[\mathrm{X}^{\mathrm{n}-}]^q$$

El producto de solubilidad de un electrolito poco soluble puede calcularse a partir de su solubilidad; a la inversa, su solubilidad puede calcularse a partir de su K_{sp}, siempre que la única reacción significativa que se produzca cuando el sólido se disuelve sea la formación de sus iones.

Un electrolito ligeramente soluble comienza a precipitar cuando la magnitud del cociente de reacción para la reacción de disolución supera la magnitud del producto de solubilidad. La precipitación continúa hasta que el cociente de reacción es igual al producto de solubilidad.

15.2 Ácidos y Bases de Lewis

Un ácido de Lewis es una especie que puede aceptar un par de electrones, mientras que una base de Lewis tiene un par de electrones disponible para ser donado a un ácido de Lewis. Los iones complejos son ejemplos de aductos ácido-base de Lewis y están compuestos por átomos o iones metálicos centrales que actúan como ácidos de Lewis unidos a moléculas o iones llamados ligandos que actúan como bases de Lewis. La constante de equilibrio para la reacción entre un ion metálico y los ligandos produce un ion complejo que se llama constante de formación; para la reacción inversa, se llama constante de disociación.

15.3 Equilibrios acoplados

Los sistemas que implican dos o más equilibrios químicos que comparten uno o más reactivos o productos se denominan equilibrios acoplados. Algunos ejemplos comunes de equilibrios acoplados son el aumento de la solubilidad de algunos

compuestos en soluciones ácidas (equilibrios acoplados de disolución y neutralización) y en soluciones que contienen ligandos (disolución acoplada y formación de complejos). Las herramientas de equilibrio de otros capítulos pueden aplicarse para describir y realizar cálculos en estos sistemas.

Ejercicios

15.1 Precipitación y disolución

1. Complete los cambios en las concentraciones para cada una de las siguientes reacciones:

(a)

$$\underset{}{\mathrm{AgI}(s)} \longrightarrow \underset{x}{\mathrm{Ag^+}(aq)} + \underset{____}{\mathrm{I^-}(aq)}$$

(b)

$$\underset{}{\mathrm{CaCO_3}(s)} \longrightarrow \underset{x}{\mathrm{Ca^{2+}}(aq)} + \underset{____}{\mathrm{CO_3^{2-}}(aq)}$$

(c)

$$\underset{}{\mathrm{Mg(OH)_2}(s)} \longrightarrow \underset{____}{\mathrm{Mg^{2+}}(aq)} + \underset{x}{\mathrm{2OH^-}(aq)}$$

(d)

$$\underset{}{\mathrm{Mg_3(PO_4)_2}(s)} \longrightarrow \underset{x}{\mathrm{3Mg^{2+}}(aq)} + \underset{____}{\mathrm{2PO_4^{3-}}(aq)}$$

(e)

$$\underset{}{\mathrm{Ca_5(PO_4)_3OH}(s)} \longrightarrow \underset{x}{\mathrm{5Ca^{2+}}(aq)} + \underset{____}{\mathrm{3PO_4^{3-}}(aq)} + \underset{____}{\mathrm{OH^-}(aq)}$$

2. Complete los cambios en las concentraciones para cada una de las siguientes reacciones:

(a)

$$\underset{}{\mathrm{BaSO_4}(s)} \longrightarrow \underset{x}{\mathrm{Ba^{2+}}(aq)} + \underset{____}{\mathrm{SO_4^{2-}}(aq)}$$

(b

$$\underset{}{\mathrm{Ag_2SO_4}(s)} \longrightarrow \underset{x}{\mathrm{2Ag^+}(aq)} + \underset{____}{\mathrm{SO_4^{2-}}(aq)}$$

(c)

$$\underset{}{\mathrm{Al(OH)_3}(s)} \longrightarrow \underset{____}{\mathrm{Al^{3+}}(aq)} + \underset{x}{\mathrm{3OH^-}(aq)}$$

(d)

$$\underset{}{\mathrm{Pb(OH)Cl}(s)} \longrightarrow \underset{x}{\mathrm{Pb^{2+}}(aq)} + \underset{____}{\mathrm{OH^-}(aq)} + \underset{____}{\mathrm{Cl^-}(aq)}$$

(e)

$$\underset{}{\mathrm{Ca_3(AsO_4)_2}(s)} \longrightarrow \underset{____}{\mathrm{3Ca^{2+}}(aq)} + \underset{x}{\mathrm{2AsO_4^{3-}}(aq)}$$

$$\underset{3x}{\phantom{\mathrm{Ca_3(AsO_4)_2}(s)}}$$

3. ¿Cómo son las concentraciones de Ag^+ y CrO_4^{2-} en una solución saturada por encima de 1,0 g de Ag_2CrO_4 sólido cambian cuando se añaden 100 g de Ag_2CrO_4 sólido al sistema? Explique.

4. ¿Cómo cambian las concentraciones de Pb^{2+} y S^{2-} cuando se añade K_2S a una solución saturada de PbS?

5. ¿Qué información adicional necesitamos para responder la siguiente pregunta? ¿Cómo se ve afectado el equilibrio del bromuro de plata sólido con una solución saturada de sus iones cuando se eleva la temperatura?

6. ¿Cuál de los siguientes compuestos ligeramente solubles tiene una solubilidad mayor que la calculada a partir de su producto de solubilidad debido a la hidrólisis del anión presente: $CoSO_3$, CuI, $PbCO_3$, $PbCl_2$, Tl_2S, $KClO_4$?

7. ¿Cuál de los siguientes compuestos ligeramente solubles tiene una solubilidad mayor que la calculada a partir de su producto de solubilidad debido a la hidrólisis del anión presente: AgCl, $BaSO_4$, CaF_2, Hg_2I_2, $MnCO_3$ y ZnS?

8. Escriba la ecuación iónica de disolución y la expresión del producto de solubilidad (K_{sp}) para cada uno de los siguientes compuestos iónicos ligeramente solubles:
(a) $PbCl_2$
(b) Ag_2S
(c) $Sr_3(PO_4)_2$
(d) $SrSO_4$

9. Escriba la ecuación iónica para la disolución y la expresión K_{sp} para cada uno de los siguientes compuestos iónicos ligeramente solubles:
(a) LaF_3
(b) $CaCO_3$
(c) Ag_2SO_4
(d) $Pb(OH)_2$

10. La página web *Manual de Química y Física (http://openstax.org/l/16Handbook)* muestra las solubilidades de los siguientes compuestos en gramos por 100 mL de agua. Como estos compuestos son solo ligeramente solubles, suponga que el volumen no cambia en la disolución y calcule el producto de solubilidad para cada uno.
(a) $BaSiF_6$, 0,026 g/100 mL (contiene iones de SiF_6^{2-})
(b) $Ce(IO_3)_4$, $1,5 \times 10^{-2}$ g/100 mL
(c) $Gd_2(SO_4)_3$, 3,98 g/100 mL
(d) $(NH_4)_2PtBr_6$, 0,59 g/100 mL (contiene iones de $PtBr_6^{2-}$)

11. La página web *Manual de Química y Física (http://openstax.org/l/16Handbook)* muestra las solubilidades de los siguientes compuestos en gramos por 100 mL de agua. Como estos compuestos son solo ligeramente solubles, suponga que el volumen no cambia en la disolución y calcule el producto de solubilidad para cada uno.
(a) $BaSeO_4$, 0,0118 g/100 mL
(b) $Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O$, 0,30 g/100 mL
(c) $NH_4MgAsO_4 \cdot 6H_2O$, 0,038 g/100 mL
(d) $La_2(MoO_4)_3$, 0,00179 g/100 mL

12. Utilice los productos de solubilidad y prediga cuál de las siguientes sales es la más soluble, en términos de moles por litro, en agua pura: CaF_2, Hg_2Cl_2, PbI_2 o $Sn(OH)_2$.

13. Suponiendo que no hay equilibrios distintos a la disolución, calcule la solubilidad molar de cada uno de los siguientes elementos a partir de su producto de solubilidad:
(a) $KHC_4H_4O_6$
(b) PbI_2
(c) $Ag_4[Fe(CN)_6]$, una sal que contiene el ion de $Fe(CN)_6^{4-}$
(d) Hg_2I_2

14. Suponiendo que no hay equilibrios distintos a la disolución, calcule la solubilidad molar de cada uno de los siguientes elementos a partir de su producto de solubilidad:
(a) Ag_2SO_4
(b) $PbBr_2$
(c) AgI
(d) $CaC_2O_4 \cdot H_2O$

15. Suponiendo que no intervienen otros equilibrios distintos de la disolución, calcule la concentración de todas las especies de solutos en cada una de las siguientes soluciones de sales en contacto con una solución que contiene un ion común. Demuestre que se pueden despreciar los cambios en las concentraciones iniciales de los iones comunes.
(a) AgCl(*s*) en 0,025 *M* de NaCl
(b) $CaF_2(s)$ en 0,00133 *M* de KF
(c) $Ag_2SO_4(s)$ en 0,500 L de una solución que contiene 19,50 g de K_2SO_4
(d) $Zn(OH)_2(s)$ en una solución tamponada a un pH de 11,45

16. Suponiendo que no intervienen otros equilibrios distintos de la disolución, calcule la concentración de todas las especies de solutos en cada una de las siguientes soluciones de sales en contacto con una solución que contiene un ion común. Demuestre que se pueden despreciar los cambios en las concentraciones iniciales de los iones comunes.
(a) TlCl(*s*) en 1,250 *M* de HCl
(b) $PbI_2(s)$ en 0,0355 *M* de CaI_2
(c) $Ag_2CrO_4(s)$ en 0,225 L de una solución que contiene 0,856 g de K_2CrO_4
(d) $Cd(OH)_2(s)$ en una solución tamponada a un pH de 10,995

17. Suponiendo que no intervienen otros equilibrios distintos de la disolución, calcule la concentración de todas las especies de solutos en cada una de las siguientes soluciones de sales en contacto con una solución que contiene un ion común. Demuestre que no es adecuado despreciar los cambios en las concentraciones iniciales de los iones comunes.
(a) TlCl(*s*) en 0,025 *M* de $TlNO_3$
(b) $BaF_2(s)$ en 0,0313 *M* de KF
(c) MgC_2O_4 en 2,250 L de una solución que contiene 8,156 g de $Mg(NO_3)_2$
(d) $Ca(OH)_2(s)$ en una solución no tamponada con un pH inicial de 12,700

18. Explique por qué se pueden despreciar los cambios en las concentraciones de los iones comunes en el Ejercicio 15.17.

19. Explique por qué no se pueden despreciar los cambios en las concentraciones de los iones comunes en el Ejercicio 15.18.

20. Calcule la solubilidad del hidróxido de aluminio, $Al(OH)_3$, en una solución tamponada a pH 11,00.

21. Consulte en el Apéndice J los productos de solubilidad de las sales de calcio. Determine cuál de las sales de calcio enumeradas es más soluble en moles por litro y cuál es más soluble en gramos por litro.

22. La mayoría de los compuestos de bario son muy venenosos; sin embargo, el sulfato de bario se administra a menudo internamente como ayuda en el examen de rayos X del tracto intestinal inferior (Figura 15.4). Este uso del $BaSO_4$ es posible gracias a su baja solubilidad. Calcule la solubilidad molar del $BaSO_4$ y la masa de bario presente en 1,00 L de agua saturada de $BaSO_4$.

23. Las normas del Servicio de Salud Pública para el agua potable establecen un máximo de 250 mg/L ($2{,}60 \times 10^{-3}$ *M*) de SO_4^{2-} por su acción catártica (es un laxante). ¿El agua natural saturada de $CaSO_4$ ("agua de yeso") que pasa por un suelo que contiene yeso, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, cumple con estas normas? ¿Cuál es la concentración de SO_4^{2-} en esta agua?

24. Realice los siguientes cálculos:
(a) Calcula el $[Ag^+]$ en una solución acuosa saturada de AgBr.
(b) ¿Cuál será el $[Ag^+]$ cuando se haya añadido suficiente KBr para que $[Br^-] = 0{,}050$ *M*?
(c) ¿Cuál será el $[Br^-]$ cuando se haya añadido suficiente $AgNO_3$ para que el $[Ag^+] = 0{,}020$ *M*?

25. El producto de solubilidad del $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ es $2{,}4 \times 10^{-5}$. ¿Qué masa de esta sal se disolverá en 1,0 L de 0,010 *M* de $SO4^{2-}$?

26. Suponiendo que no intervienen otros equilibrios distintos de la disolución, calcule las concentraciones de iones en una solución saturada de cada uno de los siguientes elementos (vea el Apéndice J para los productos de solubilidad):
(a) TlCl
(b) BaF_2
(c) Ag_2CrO_4
(d) $CaC_2O_4 \cdot H_2O$
(e) el mineral anglesita, $PbSO_4$

27. Suponiendo que no intervienen otros equilibrios distintos de la disolución, calcule las concentraciones de iones en una solución saturada de cada uno de los siguientes elementos (vea el Apéndice J para los productos de solubilidad):
(a) AgI
(b) Ag_2SO_4
(c) $Mn(OH)_2$
(d) $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$
(e) el mineral brucita, $Mg(OH)_2$

28. Las siguientes concentraciones se encuentran en mezclas de iones en equilibrio con sólidos poco solubles. A partir de las concentraciones dadas, calcule la K_{sp} para cada uno de los sólidos ligeramente solubles indicados:
(a) AgBr: $[Ag^+] = 5{,}7 \times 10^{-7}$ *M*, $[Br^-] = 5{,}7 \times 10^{-7}$ *M*
(b) $CaCO_3$: $[Ca^{2+}] = 5{,}3 \times 10^{-3}$ *M*, $[CO_3^{2-}] = 9{,}0 \times 10^{-7}$ *M*
(c) PbF_2: $[Pb^{2+}] = 2{,}1 \times 10^{-3}$ *M*, $[F^-] = 4{,}2 \times 10^{-3}$ *M*
(d) Ag_2CrO_4: $[Ag^+] = 5{,}3 \times 10^{-5}$ *M*, $3{,}2 \times 10^{-3}$ *M*
(e) InF_3: $[In^{3+}] = 2{,}3 \times 10^{-3}$ *M*, $[F^-] = 7{,}0 \times 10^{-3}$ *M*

29. Las siguientes concentraciones se encuentran en mezclas de iones en equilibrio con sólidos poco solubles. A partir de las concentraciones dadas, calcule la K_{sp} para cada uno de los sólidos ligeramente solubles indicados:
(a) TlCl: $[Tl^+] = 1{,}21 \times 10^{-2}$ *M*, $[Cl^-] = 1{,}2 \times 10^{-2}$ *M*
(b) $Ce(IO_3)_4$: $[Ce^{4+}] = 1{,}8 \times 10^{-4}$ *M*, $[IO_3^-] = 2{,}6 \times 10^{-13}$ *M*
(c) $Gd_2(SO_4)_3$: $[Gd^{3+}] = 0{,}132$ *M*, $[SO_4^{2-}] = 0{,}198$ *M*
(d) Ag_2SO_4: $[Ag^+] = 2{,}40 \times 10^{-2}$ *M*, $[SO_4^{2-}] = 2{,}05 \times 10^{-2}$ *M*
(e) $BaSO_4$: $[Ba^{2+}] = 0{,}500$ *M*, $[SO_4^{2-}] = 4{,}6 \times 10^{-8}$ *M*

30. ¿Cuál de los siguientes compuestos precipita de una solución que tiene las concentraciones indicadas? (Vea el Apéndice J para los valores de K_{sp}).
(a) $KClO_4$: $[K^+] = 0{,}01$ *M*, $[ClO_4^-] = 0{,}01$ *M*
(b) K_2PtCl_6: $[K^+] = 0{,}01$ *M*, $[PtCl_6^{2-}] = 0{,}01$ *M*
(c) PbI_2: $[Pb^{2+}] = 0{,}003$ *M*, $[I^-] = 1{,}3 \times 10^{-3}$ *M*
(d) Ag_2S: $[Ag^+] = 1 \times 10^{-10}$ *M*, $[S^{2-}] = 1 \times 10^{-13}$ *M*

31. ¿Cuál de los siguientes compuestos precipita de una solución que tiene las concentraciones indicadas? (Vea el Apéndice J para los valores de K_{sp}).
(a) $CaCO_3$: $[Ca^{2+}] = 0{,}003$ *M*, $[CO_3^{2-}] = 0{,}003$ *M*
(b) $Co(OH)_2$: $[Co^{2+}] = 0{,}01$ *M*, $[OH^-] = 1 \times 10^{-7}$ *M*
(c) $CaHPO_4$: $[Ca^{2+}] = 0{,}01$ *M*, $[HPO_4^{2-}] = 2 \times 10^{-6}$ *M*
(d) $Pb_3(PO_4)_2$: $[Pb^{2+}] = 0{,}01$ *M*, $[PO_4^{3-}] = 1 \times 10^{-13}$ *M*

32. Calcule la concentración de Tl^+ cuando el TlCl apenas comienza a precipitar de una solución que es 0,0250 *M* en Cl^-.

33. Calcule la concentración de ion de sulfato cuando el $BaSO_4$ apenas comienza a precipitar de una solución que es 0,0758 *M* en Ba^{2+}.

34. Calcule la concentración de Sr^{2+} cuando el $SrCro_4$ comienza a precipitar de una solución que es 0,0025 *M* en CrO_4^{2-}.

35. Calcule la concentración de PO_4^{3-} cuando el Ag_3PO_4 comienza a precipitar de una solución que es 0,0125 *M* en Ag^+.

36. Calcule la concentración de F^- necesaria para iniciar la precipitación de CaF_2 en una solución que es 0,010 *M* en Ca^{2+}.

37. Calcule la concentración de Ag^+ necesaria para que comience la precipitación de Ag_2CO_3 en una solución de $2{,}50 \times 10^{-6}$ *M* en CO_3^{2-}.

38. ¿Qué concentración de $[Ag^+]$ se necesita para reducir $[CO_3^{2-}]$ a $8{,}2 \times 10^{-4}$ *M* por precipitación de Ag_2CO_3?

39. ¿Qué concentración de $[F^-]$ se necesita para reducir $[Ca^{2+}]$ a $1{,}0 \times 10^{-4}$ *M* por precipitación de CaF_2?

40. Un volumen de 0,800 L de una solución 2×10^{-4}-*M* de $Ba(NO_3)_2$ se añade a 0,200 L de 5×10^{-4} *M* de Li_2SO_4. ¿El $BaSO_4$ precipita? Explique su respuesta.

41. Realice estos cálculos para el carbonato de níquel(II). (a) ¿Con qué volumen de agua hay que lavar un precipitado que contiene $NiCO_3$ para disolver 0,100 g de este compuesto? Supongamos que el agua de lavado se satura con $NiCO_3$ ($K_{sp} = 1{,}36 \times 10^{-7}$).
(b) Si el $NiCO_3$ fuera un contaminante en una muestra de $CoCO_3$ ($K_{sp} = 1{,}0 \times 10^{-12}$), ¿qué masa de $CoCO_3$ se habría perdido? Tenga en cuenta que tanto el $NiCO_3$ como el $CoCO_3$ se disuelven en la misma solución.

42. Concentraciones de hierro superiores a $5{,}4 \times 10^{-6}$ *M* en el agua utilizada para lavar la ropa puede causar manchas. ¿Qué concentración de $[OH^-]$ se necesita para reducir el $[Fe^{2+}]$ a este nivel por precipitación de $Fe(OH)_2$?

43. Una solución tiene una concentración de 0,010 *M* tanto en Cu^{2+} como en Cd^{2+}. ¿Qué porcentaje de Cd^{2+} queda en la solución cuando el 99,9% del Cu^{2+} se ha precipitado como CuS al añadir sulfuro?

44. Una solución tiene una concentración de 0,15 *M* tanto en Pb^{2+} como en Ag^+. Si se añade Cl^- a esta solución, ¿cuál es la concentración de $[Ag^+]$ cuando el $PbCl_2$ empieza a precipitar?

45. ¿Qué reactivo podría utilizarse para separar los iones en cada una de las siguientes mezclas, que tienen una concentración de 0,1 *M* con respecto a cada ion? En algunos casos puede ser necesario controlar el pH. (Pista: Considere los valores de K_{sp} que aparecen en el Apéndice J)
(a) Hg_2^{2+} y Cu^{2+}
(b) SO_4^{2-} y Cl^-
(c) Hg^{2+} y Co^{2+}
(d) Zn^{2+} y Sr^{2+}
(e) Ba^{2+} y Mg^{2+}
(f) CO_3^{2-} y OH^-

46. Una solución contiene $1{,}0 \times 10^{-5}$ mol de KBr y 0,10 mol de KCl por litro. A esta solución se le añade gradualmente $AgNO_3$. ¿Qué se forma primero, el AgBr sólido o el AgCl sólido?

47. Una solución contiene $1{,}0 \times 10^{-2}$ mol de KI y 0,10 mol de KCl por litro. A esta solución se le añade gradualmente $AgNO_3$. ¿Qué se forma primero, el AgI sólido o el AgCl sólido?

48. Los iones de calcio del suero sanguíneo humano son necesarios para la coagulación (Figura 15.5). El oxalato de potasio, $K_2C_2O_4$, se utiliza como anticoagulante cuando se extrae una muestra de sangre para pruebas de laboratorio, ya que elimina el calcio en forma de precipitado de $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. Es necesario eliminar todo el Ca^{2+} del suero, excepto el 1,0%, para evitar la coagulación. Si el suero sanguíneo normal con un pH tamponado de 7,40 contiene 9,5 mg de Ca^{2+} por 100 mL de suero, ¿qué masa de $K_2C_2O_4$ se necesita para evitar la coagulación de una muestra de sangre de 10 mL que tiene un 55% de suero en volumen? (Todos los volúmenes tienen una precisión de dos cifras significativas. Tenga en cuenta que el volumen de suero en una muestra de sangre de 10 mL es de 5,5 mL. Suponga que el valor de K_{sp} para el CaC_2O_4 en el suero es el mismo que en el agua).

49. Alrededor del 50% de los cálculos urinarios (piedras en el riñón) están formados por fosfato de calcio, $Ca_3(PO_4)_2$. El contenido de medio rango normal de calcio excretado en la orina es de 0,10 g de Ca^{2+} al día. El contenido de medio rango normal de orina que se expulsa puede considerarse como 1,4 L al día. ¿Cuál es la concentración máxima de iones de fosfato que puede contener la orina antes de que se forme un cálculo?

50. El pH de la orina normal es de 6,30, y la concentración total de fosfato ($[PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4]$) es de 0,020 *M*. ¿Cuál es la concentración mínima de Ca^{2+} necesaria para inducir la formación de cálculos renales? (Para más información, vea el Ejercicio 15.49)

51. El magnesio metálico (un componente de las aleaciones utilizadas en los aviones y un agente reductor utilizado en la producción de uranio, titanio y otros metales activos) se aísla del agua de mar mediante la siguiente secuencia de reacciones:

$$Mg^{2+}(aq) + Ca(OH)_2(aq) \longrightarrow Mg(OH)_2(s) + Ca^{2+}(aq)$$

$$Mg(OH)_2(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(s) + 2H_2O(l)$$

$$MgCl_2(l) \xrightarrow{\text{electrólisis}} Mg(s) + Cl_2(g)$$

El agua de mar tiene una densidad de 1,026 g/cm^3 y contiene 1,272 partes por millón de magnesio como $Mg^{2+}(aq)$ en masa. ¿Qué masa, en kilogramos, de $Ca(OH)_2$ se necesita para precipitar el 99,9% del magnesio en $1{,}00 \times 10^3$ L de agua de mar?

52. Se burbujea sulfuro de hidrógeno en una solución que tiene una concentración de 0,10 *M* en Pb^{2+} y Fe^{2+} y 0,30 *M* en HCl. Una vez que la solución ha alcanzado el equilibrio, está saturada de H_2S ($[H_2S]$ = 0,10 *M*). ¿Qué concentraciones de Pb^{2+} y Fe^{2+} quedan en la solución? Para una solución saturada de H_2S podemos utilizar el equilibrio:

$$H_2S(aq) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons 2H_3O^+(aq) + S^{2-}(aq) \qquad K = 1{,}0 \times 10^{-26}$$

(Pista: El $[H_3O^+]$ cambia al precipitar los sulfuros metálicos).

53. Realice los siguientes cálculos con las concentraciones de iones de yodato:
(a) La concentración de iones de yodato de una solución saturada de $La(IO_3)_3$ resultó ser de $3{,}1 \times 10^{-3}$ mol/L. Calcule la K_{sp}.
(b) Calcule la concentración de iones de yodato en una solución saturada de $Cu(IO_3)_2$ ($K_{sp} = 7{,}4 \times 10^{-8}$).

54. Calcule la solubilidad molar del AgBr en 0,035 *M de* NaBr ($K_{sp} = 5 \times 10^{-13}$).

55. ¿Cuántos gramos de $Pb(OH)_2$ se disolverán en 500 mL de una solución de 0,050-*M* de $PbCl_2$ ($K_{sp} = 1{,}2 \times 10^{-15}$)?

56. Utilice la simulación (http://openstax.org/l/16solublesalts) del enlace anterior para completar el siguiente ejercicio. Utilizando 0,01 g de CaF_2, indique los valores de K_{sp} calculados en una solución 0,2-*M* de cada una de las sales. Discuta por qué los valores cambian cuando se cambian las sales solubles.

57. ¿Cuántos gramos de leche de magnesia, $Mg(OH)_2$ (*s*) (58,3 g/mol), serían solubles en 200 mL de agua? $K_{sp} = 7{,}1 \times 10^{-12}$. Incluya en su respuesta la reacción iónica y la expresión de K_{sp} ($K_w = 1 \times 10^{-14} = [H_3O^+][OH^-]$)

58. Dos sales hipotéticas, LM_2 y LQ, tienen la misma solubilidad molar en H_2O. Si la K_{sp} para LM_2 es de $3{,}20 \times 10^{-5}$, ¿cuál es el valor de la K_{sp} para LQ?

59. La concentración de iones de carbonato se incrementa gradualmente en una solución que contiene concentraciones iguales de los cationes divalentes de magnesio, calcio, estroncio, bario y manganeso. ¿Cuál de los siguientes carbonatos precipitará primero? ¿Cuál será el último en precipitarse? Explique.
(a) $MgCO_3 \bullet 3H_2O$ $\qquad K_{sp} = 1 \times 10^{-5}$
(b) $CaCO_3$ $\qquad K_{sp} = 8{,}7 \times 10^{-9}$
(c) $SrCO_3$ $\qquad K_{sp} = 7 \times 10^{-10}$
(d) $BaCO_3$ $\qquad K_{sp} = 1{,}6 \times 10^{-9}$
(e) $MnCO_3$ $\qquad K_{sp} = 8{,}8 \times 10^{-11}$

60. ¿Cuántos gramos de $Zn(CN)_2$(*s*) (117,44 g/mol) serían solubles en 100 mL de H_2O? Incluya en su respuesta la reacción balanceada y la expresión de K_{sp}. El valor K_{sp} para el $Zn(CN)_2$(*s*) es de $3{,}0 \times 10^{-16}$.

15.2 Ácidos y Bases de Lewis

61. Aunque el $Ca(OH)_2$ es una base barata, su solubilidad limitada restringe su uso. ¿Cuál es el pH de una solución saturada de $Ca(OH)_2$?

62. ¿En qué circunstancias, si las hay, se disuelve completamente una muestra de AgCl sólido en agua pura?

63. Explique por qué la adición de NH_3 o HNO_3 a una solución saturada de Ag_2CO_3 en contacto con el Ag_2CO_3 sólido aumenta la solubilidad del sólido.

64. Calcule la concentración de iones de cadmio, $[Cd^{2+}]$, en una solución preparada mezclando 0,100 L de 0,0100 *M* $Cd(NO_3)_2$ con 0,150 L de 0,100 de NH_3(*aq*).

65. Explique por qué la adición de NH_3 o HNO_3 a una solución saturada de $Cu(OH)_2$ en contacto con el $Cu(OH)_2$ sólido aumenta la solubilidad de este.

66. A veces, los equilibrios de los iones complejos se describen en términos de constantes de disociación, K_d. Para el ion complejo AlF_6^{3-} la reacción de disociación es:

$$AlF_6^{3-} \rightleftharpoons Al^{3+} + 6F^- \text{ y } K_d = \frac{[Al^{3+}][F^-]^6}{[AlF_6^{3-}]} = 2 \times 10^{-24}$$

Calcule el valor de la constante de formación, K_f, para AlF_6^{3-}.

67. Utilizando el valor de la constante de formación del ion complejo $Co(NH_3)_6^{2+}$, calcule la constante de disociación.

68. Utilizando la constante de disociación, $K_d = 7{,}8 \times 10^{-18}$, calcule las concentraciones de equilibrio de Cd^{2+} y CN^- en una solución 0,250-*M* de $Cd(CN)_4^{2-}$.

69. Utilizando la constante de disociación, $K_d = 3{,}4 \times 10^{-15}$, calcule las concentraciones de equilibrio de Zn^{2+} y OH^- en una solución de 0,0465-*M* de $Zn(OH)_4{}^{2-}$.

70. Utilizando la constante de disociación, $K_d = 2{,}2 \times 10^{-34}$, calcule las concentraciones de equilibrio de Co^{3+} y NH_3 en una solución de 0,500-*M* de $Co(NH_3)_6{}^{3+}$.

71. Utilizando la constante de disociación, $K_d = 1 \times 10^{-44}$, calcule las concentraciones de equilibrio de Fe^{3+} y CN^- en una solución 0,333 M de $Fe(CN)_6{}^{3-}$.

72. Calcule la masa de ion de cianuro de potasio que debe añadirse a 100 mL de solución para disolver $2{,}0 \times 10^{-2}$ mol de cianuro de plata, AgCN.

73. Calcule la concentración mínima de amoníaco necesaria en 1,0 L de solución para disolver $3{,}0 \times 10^{-3}$ mol de bromuro de plata.

74. Un rollo de película fotográfica de 35 mm en blanco y negro contiene unos 0,27 g de AgBr sin exponer antes del revelado. ¿Qué masa de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (tiosulfato de sodio pentahidratado o hipo) en 1,0 L de revelador se necesita para disolver el AgBr como $Ag(S_2O_3)_2{}^{3-}$ ($K_f = 4{,}7 \times 10^{13}$)?

75. Hemos visto una definición introductoria de un ácido: Un ácido es un compuesto que reacciona con el agua y aumenta la cantidad de iones de hidronio presentes. En el capítulo sobre ácidos y bases, vimos dos definiciones más de ácidos: un compuesto que dona un protón (un ion de hidrógeno, H^+) a otro compuesto se llama ácido de Brønsted-Lowry, y un ácido de Lewis es cualquier especie que puede aceptar un par de electrones. Explique por qué la definición introductoria es una definición macroscópica, mientras que la definición de Brønsted-Lowry y la definición de Lewis son definiciones microscópicas.

76. Escriba las estructuras de Lewis de los reactivos y del producto de cada una de las siguientes ecuaciones, e identifique el ácido de Lewis y la base de Lewis en cada una de ellas:
(a) $CO_2 + OH^- \longrightarrow HCO_3{}^-$
(b) $B(OH)_3 + OH^- \longrightarrow B(OH)_4{}^-$
(c) $I^- + I_2 \longrightarrow I_3{}^-$
(d) $AlCl_3 + Cl^- \longrightarrow AlCl_4{}^-$ (utilice enlaces simples de Al-Cl)
(e) $O^{2-} + SO_3 \longrightarrow SO_4{}^{2-}$

77. Escriba las estructuras de Lewis de los reactivos y del producto de cada una de las siguientes ecuaciones, e identifique el ácido de Lewis y la base de Lewis en cada una de ellas:
(a) $CS_2 + SH^- \longrightarrow HCS_3{}^-$
(b) $BF_3 + F^- \longrightarrow BF_4{}^-$
(c) $I^- + SnI_2 \longrightarrow SnI_3{}^-$
(d) $Al(OH)_3 + OH^- \longrightarrow Al(OH)_4{}^-$
(e) $F^- + SO_3 \longrightarrow OFS_3{}^-$

78. Utilizando las estructuras de Lewis, escriba ecuaciones balanceadas para las siguientes reacciones:
(a) $HCl(g) + PH_3(g) \longrightarrow$
(b) $H_3O^+ + CH_3{}^- \longrightarrow$
(c) $CaO + SO_3 \longrightarrow$
(d) $NH_4{}^+ + C_2H_5O^- \longrightarrow$

79. Calcule $[HgCl_4{}^{2-}]$ en una solución preparada añadiendo 0,0200 mol de NaCl a 0,250 L de una solución 0,100-*M* de $HgCl_2$.

80. En una titulación del ion de cianuro, se añaden 28,72 mL de 0,0100 *M* de $AgNO_3$ antes de que comience la precipitación [La reacción de Ag^+ con CN^- llega a completarse, produciendo el complejo $Ag(CN)_2{}^-$]. La precipitación de AgCN sólido tiene lugar cuando se añade un exceso de Ag^+ a la solución, por encima de la cantidad necesaria para completar la formación de $Ag(CN)_2{}^-$. ¿Cuántos gramos de NaCN había en la muestra original?

81. ¿Cuáles son las concentraciones de Ag^+, CN^- y $Ag(CN)_2{}^-$ en una solución saturada de AgCN?

82. En solución acuosa diluida, el HF actúa como un ácido débil. Sin embargo, el HF líquido puro (punto de ebullición = 19,5 °C) es un ácido fuerte. En el HF líquido, el HNO_3 actúa como una base y acepta protones. La acidez del HF líquido puede aumentarse añadiendo uno de los diversos fluoruros inorgánicos que son ácidos de Lewis y aceptan el ion de F^- (por ejemplo, BF_3 o SbF_5). Escriba ecuaciones químicas balanceadas para la reacción del HNO_3 puro con el HF puro y del HF puro con el BF_3.

83. El aminoácido más simple es la glicina, $H_2NCH_2CO_2H$. La característica común de los aminoácidos es que contienen los grupos funcionales: un grupo amina, $–NH_2$, y un grupo ácido carboxílico, $–CO_2H$. Un aminoácido puede funcionar como ácido o como base. En el caso de la glicina, la fuerza ácida del grupo carboxilo es aproximadamente la misma que la del ácido acético, CH_3CO_2H, y la fuerza básica del grupo amino es ligeramente mayor que la del amoníaco, NH_3.
(a) Escriba las estructuras de Lewis de los iones que se forman cuando la glicina se disuelve en 1 *M* de y en 1 *M* de KOH.
(b) Escriba la estructura de Lewis de la glicina cuando este aminoácido se disuelve en agua. (Pista: Considere la fuerza relativa de las bases del $–NH_2$ y los grupos $–CO_2^-$).

84. El ácido bórico, H_3BO_3, no es un ácido de Brønsted-Lowry sino un ácido de Lewis.
(a) Escriba una ecuación para su reacción con el agua.
(b) Prediga la forma del anión formado de esta manera.
(c) ¿Cuál es la hibridación en el boro consistente con la forma que ha predicho?

15.3 Equilibrios acoplados

85. Se dice que una solución saturada de un electrolito poco soluble en contacto con parte del electrolito sólido es un sistema en equilibrio. Explique. ¿Por qué este sistema se llama equilibrio heterogéneo?

86. Calcule la concentración de equilibrio de Ni^{2+} en una solución 1,0-*M* de $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$.

87. Calcule la concentración de equilibrio del Zn^{2+} en una solución 0,30-*M* de $Zn(CN)_4^{2-}$.

88. Calcule la concentración de equilibrio de Cu^{2+} en una solución inicialmente con 0,050 *M* de Cu^{2+} y 1,00 *M* de NH_3.

89. Calcule la concentración de equilibrio de Zn^{2+} en una solución inicialmente con 0,150 *M* de Zn^{2+} y 2,50 *M* de CN^-.

90. Calcule la concentración de equilibrio de Fe^{3+} cuando se añade 0,0888 mol de $K_3[Fe(CN)_6]$ a una solución con 0,00010 *M de* CN^-.

91. Calcule la concentración de equilibrio de Co^{2+} cuando se añade 0,010 mol de$[Co(NH_3)_6](NO_3)_2$ a una solución con 0,25 *M* de NH_3. Supongamos que el volumen es de 1,00 L.

92. Calcule la solubilidad molar del $Sn(OH)_2$ en una solución tampón que contiene concentraciones iguales de NH_3 y NH_4^+.

93. Calcule la solubilidad molar del $Al(OH)_3$ en una solución tampón con 0,100 *M* de NH_3 y 0,400 *M* NH_4^+.

94. ¿Cuál es la solubilidad molar del CaF_2 en una solución de 0,100-*M* de HF? K_a para HF = $6,4 \times 10^{-4}$.

95. ¿Cuál es la solubilidad molar del $BaSO_4$ en una solución de 0,250-*M* de $NaHSO_4$? K_a para HSO_4^- = $1,2 \times 10^{-2}$.

96. ¿Cuál es la solubilidad molar del $Tl(OH)_3$ en una solución 0,10-*M* de NH_3?

97. ¿Cuál es la solubilidad molar del $Pb(OH)_2$ en una solución 0,138-*M* de CH_3NH_2?

98. Una solución 0,075 *M* de $CoBr_2$ está saturada de H_2S ($[H_2S]$ = 0,10 *M*). ¿Cuál es el pH mínimo al que empieza a precipitar el CoS?

$$CoS(s) \rightleftharpoons Co^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \qquad K_{sp} = 2,3 \times 10^{27}$$
$$H_2S(aq) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons 2H_3O^+(aq) + S^{2-}(aq) \qquad K = 8,9 \times 10^{-27}$$

99. Una solución 0,125-*M* de $Mn(NO_3)_2$ está saturada de H_2S ($[H_2S]$ = 0,10 *M*). ¿A qué pH empieza a precipitar el MnS?

$$MnS(s) \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \qquad K_{sp} = 2,3 \times 10^{-13}$$
$$H_2S(aq) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons 2H_3O^+(aq) + S^{2-}(aq) \qquad K = 1,0 \times 10^{-26}$$

100. Tanto el AgCl como el AgI se disuelven en NH_3.
(a) ¿Qué masa de AgI se disuelve en 1,0 L de 1,0 *M* de NH_3?
(b) ¿Qué masa de AgCl se disuelve en 1,0 L de 1,0 *M* de NH_3?

101. La siguiente pregunta fue tomada de un examen de Química de nivel avanzado y se utiliza con el permiso del Educational Testing Service.
Resuelva el siguiente problema:
$\mathrm{MgF_2}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Mg^{2+}}(aq) + 2\mathrm{F^-}(aq)$
En una solución saturada de MgF_2 a 18 °C, la concentración de Mg^{2+} es de $1{,}21 \times 10^{-3}$ *M*. El equilibrio viene representado por la ecuación anterior.
(a) Escriba la expresión de la constante de solubilidad-producto, K_{sp}, y calcula su valor a 18 °C.
(b) Calcule la concentración de equilibrio de Mg^{2+} en 1,000 L de solución saturada de MgF_2 a 18 °C a la que se han añadido 0,100 mol de KF sólido. El KF se disuelve completamente. Supongamos que el cambio de volumen es insignificante.
(c) Prediga si se formará un precipitado de MgF_2 cuando 100,0 mL de una solución $3{,}00 \times 10^{-3}$-*M* de $Mg(NO_3)_2$ se mezcla con 200,0 mL de una solución $2{,}00 \times 10^{-3}$-*M* de NaF a 18 °C. Muestre los cálculos para respaldar su predicción.
(d) A 27 °C la concentración de Mg^{2+} en una solución saturada de MgF_2 es de $1{,}17 \times 10^{-3}$ *M*. ¿La disolución de MgF_2 en agua es un proceso endotérmico o exotérmico? Dé una explicación para respaldar su conclusión.

102. ¿Cuál de los siguientes compuestos, cuando se disuelve en una solución 0,01-*M* de $HClO_4$, tiene una solubilidad mayor que en el agua pura: CuCl, $CaCO_3$, MnS, $PbBr_2$, CaF_2? Explique su respuesta.

103. ¿Cuál de los siguientes compuestos, cuando se disuelve en una solución 0,01-*M* de $HClO_4$, tiene una solubilidad mayor que en el agua pura: AgBr, BaF_2, $Ca_3(PO_4)_2$, ZnS, PbI_2? Explique su respuesta.

104. ¿Cuál es el efecto sobre la cantidad de $Mg(OH)_2$ sólido que se disuelve y las concentraciones de Mg^{2+} y OH^- cuando se añade cada uno de los siguientes elementos a una mezcla de $Mg(OH)_2$ sólido y agua en equilibrio?
(a) $MgCl_2$
(b) KOH
(c) $HClO_4$
(d) $NaNO_3$
(e) $Mg(OH)_2$

105. ¿Cuál es el efecto sobre la cantidad de $CaHPO_4$ que se disuelve y las concentraciones de Ca^{2+} y $\mathrm{HPO_4^{2-}}$ cuando se añade cada uno de los siguientes elementos a una mezcla de $CaHPO_4$ sólido y agua en equilibrio?
(a) $CaCl_2$
(b) HCl
(c) $KClO_4$
(d) NaOH
(e) $CaHPO_4$

106. Identifique todas las especies químicas presentes en una solución acuosa de $Ca_3(PO_4)_2$ y enumere estas especies en orden decreciente de sus concentraciones. (Pista: Recuerde que el ion de $\mathrm{PO_4^{3-}}$ es una base débil).

CAPÍTULO 16
Termodinámica



FIGURA 16.1 Los géiseres son una muestra dramática de los principios termodinámicos en la naturaleza. El agua que se encuentra en las profundidades de los canales subterráneos del géiser está sometida a alta presión y se calienta a alta temperatura por el magma. Cuando una bolsa de agua cercana a la superficie alcanza el punto de ebullición y es expulsada, la caída de presión resultante provoca la ebullición repentina de mayores volúmenes de agua, expulsando con fuerza vapor y agua en una erupción impresionante (créditos: modificación del trabajo del Parque Nacional de Yellowstone).

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

16.1 Espontaneidad
16.2 Entropía
16.3 La segunda y la tercera ley de la termodinámica
16.4 Energía libre

INTRODUCCIÓN Entre las muchas capacidades de la química está la de predecir si un proceso se producirá en unas condiciones determinadas. La termodinámica, el estudio de las relaciones entre la energía y el trabajo asociados a los procesos químicos y físicos, proporciona esta capacidad de predicción. En los capítulos anteriores de este texto se han descrito diversas aplicaciones de la termoquímica, un importante aspecto de la termodinámica que se ocupa del flujo de calor que acompaña a las reacciones químicas y a las transiciones de fase. Este capítulo introducirá conceptos termodinámicos adicionales, incluyendo aquellos que permiten la predicción de cualquier cambio químico o físico bajo un conjunto dado de condiciones.

16.1 Espontaneidad

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Distinguir entre procesos espontáneos y no espontáneos
- Describir la dispersión de la materia y la energía que acompaña a ciertos procesos espontáneos

Los procesos tienen una tendencia natural a producirse en una dirección bajo una serie de condiciones determinadas. El agua fluye naturalmente cuesta abajo, pero el flujo cuesta arriba requiere la intervención externa, como el uso de una bomba. El hierro expuesto a la atmósfera terrestre se corroe, pero el óxido no se convierte en

hierro sin un tratamiento químico intencionado. Un **proceso espontáneo** es aquel que se produce de forma natural en determinadas condiciones. Un **proceso no espontáneo**, en cambio, no tendrá lugar a menos que sea "impulsado" por el aporte continuo de energía de una fuente externa. Un proceso que es espontáneo en una dirección bajo un conjunto particular de condiciones es no espontáneo en la dirección inversa. Por ejemplo, a temperatura ambiente y a la presión atmosférica típica, el hielo se derrite espontáneamente, pero el agua no se congela espontáneamente.

La espontaneidad de un proceso *no* está correlacionada con su velocidad. Un cambio espontáneo puede ser tan rápido que sea esencialmente instantáneo o tan lento que no pueda observarse durante un periodo de tiempo práctico. Para ilustrar este concepto, consideremos el decaimiento de los isótopos radiactivos, un tema tratado con más detalle en el capítulo de química nuclear. El decaimiento radiactivo es, por definición, un proceso espontáneo en el que los núcleos de los isótopos inestables emiten radiación al convertirse en núcleos más estables. Todos los procesos de decaimiento se producen de forma espontánea, pero las tasas de decaimiento de los distintos isótopos varían mucho. El tecnecio-99m es un radioisótopo muy popular para los estudios de imagen médica que sufre un decaimiento relativamente rápido y presenta una semivida de unas seis horas. El uranio-238 es el isótopo más abundante del uranio, y su decaimiento se produce mucho más lentamente, presentando una semivida de más de cuatro mil millones de años (Figura 16.2).

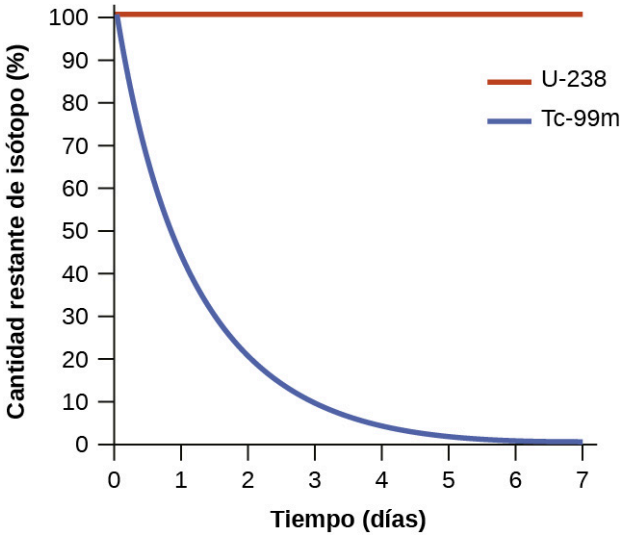


FIGURA 16.2 Tanto el U-238 como el Tc-99m sufren un decaimiento radiactivo espontáneo, pero a ritmos drásticamente diferentes. En el transcurso de una semana, prácticamente toda una muestra de Tc-99m y nada del U-238 habrá decaído.

Otro ejemplo es la conversión del diamante en grafito (Figura 16.3).

$$\mathrm{C}(s,\ \text{diamante}) \longrightarrow \mathrm{C}(s,\ \text{grafito})$$

El diagrama de fase del carbono indica que el grafito es la forma estable de este elemento a presión atmosférica ambiente, mientras que el diamante es el alótropo estable a presiones muy elevadas, como las presentes durante su formación geológica. Los cálculos termodinámicos del tipo descrito en la última sección de este capítulo indican que la conversión del diamante en grafito a presión ambiente se produce de forma espontánea y, sin embargo, se observa que los diamantes existen, y persisten, en estas condiciones. Aunque el proceso es espontáneo en condiciones ambientales típicas, su ritmo es extremadamente lento; por lo que, a efectos prácticos, los diamantes son realmente "para siempre". Situaciones como estas ponen de relieve la importante distinción entre los aspectos termodinámicos y cinéticos de un proceso. En este caso concreto, se dice que los diamantes son *termodinámicamente inestables* pero *cinéticamente estables* en condiciones ambientales.

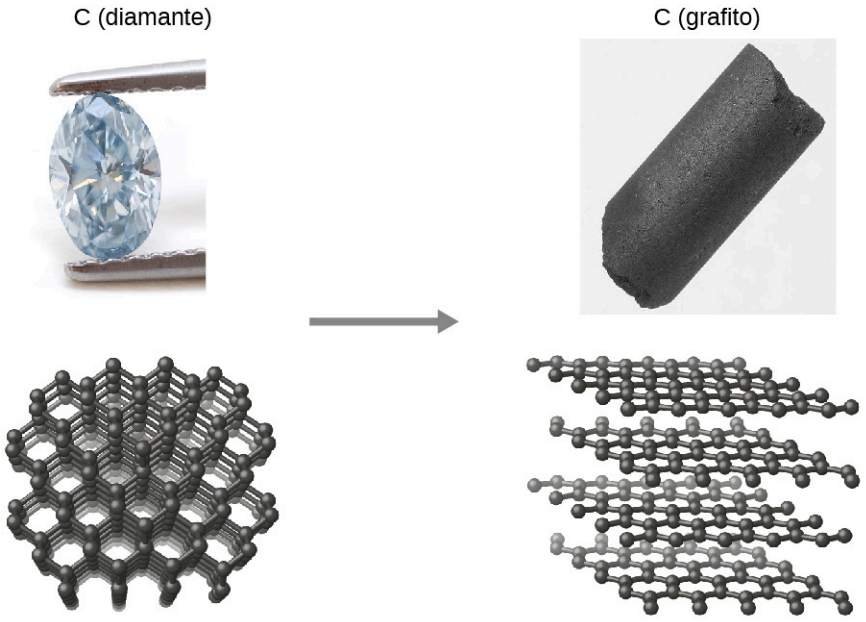


FIGURA 16.3 La conversión del carbono del alótropo diamante al alótropo grafito es espontánea a presión ambiente, pero su ritmo es inconmensurablemente lento a temperaturas bajas o moderadas. Este proceso se conoce como *grafitización*, y su tasa puede aumentar hasta valores fácilmente medibles a temperaturas en el rango de 1.000 a 2.000 K (créditos de la foto "diamante": modificación de la obra "Fancy Diamonds"/Flickr; créditos de la foto "grafito": modificación de la obra de images-of-elements.com/carbon.php).

Dispersión de la materia y la energía

Ampliando la discusión de los conceptos termodinámicos hacia el objetivo de predecir la espontaneidad, consideremos ahora un sistema aislado que consiste en dos matraces conectados con una válvula cerrada. Inicialmente hay un gas ideal en un matraz y el otro matraz está vacío ($P = 0$). (Figura 16.4). Cuando se abre la válvula, el gas se expande espontáneamente para llenar ambos matraces por igual. Recordando la definición de trabajo presión-volumen del capítulo de termoquímica, observe que no se ha realizado ningún trabajo porque la presión en el vacío es cero.

$$w = -P\Delta V = 0 \qquad (P = 0 \text{ en un vacío})$$

Observe también que, como el sistema está aislado, no se ha intercambiado calor con el entorno ($q = 0$). La *primera ley de termodinámica* confirma que no se presenta ningún cambio en la energía interna del sistema como resultado de este proceso.

$$\Delta U = q + w = 0 + 0 = 0$$

Por lo tanto, la espontaneidad de este proceso no es consecuencia de ningún cambio de energía que acompañe al proceso. En cambio, la fuerza impulsora parece estar relacionada con la *dispersión de la materia mayor y más uniforme* que resulta cuando se permite la expansión del gas. Inicialmente, el sistema estaba compuesto por un matraz que contenía materia y otro que no contenía nada. Después de que se produjera la expansión espontánea, la materia se distribuyó más ampliamente (ocupando el doble de su volumen original) y más uniformemente (presente en cantidades iguales en cada matraz).

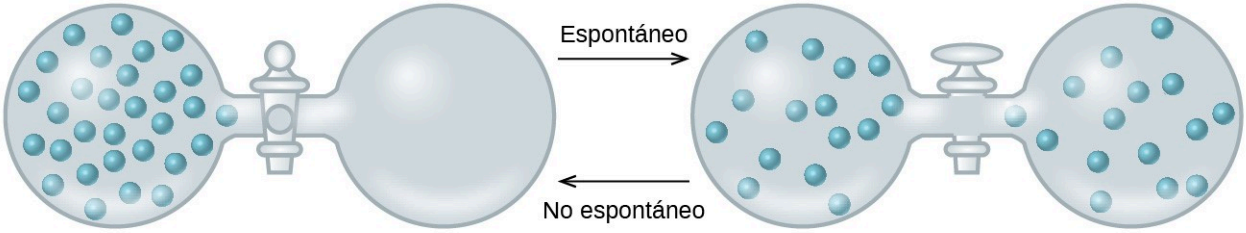


FIGURA 16.4 Un sistema aislado consiste en un gas ideal en un matraz que está conectado por una válvula cerrada a un segundo matraz que contiene un vacío. Una vez abierta la válvula, el gas se distribuye espontáneamente de manera uniforme entre los matraces.

Consideremos ahora dos objetos a diferentes temperaturas: el objeto X a la temperatura T_X y el objeto Y a la temperatura T_Y, con $T_X > T_Y$ (Figura 16.5). Cuando estos objetos entran en contacto, el calor fluye espontáneamente del objeto más caliente (X) al más frío (Y). Esto corresponde a una pérdida de energía térmica por parte de X y una ganancia de energía térmica por parte de Y.

$$q_X < 0 \qquad \text{y} \qquad q_Y = -q_X > 0$$

Desde el punto de vista de este sistema de dos objetos, no hubo una ganancia o pérdida neta de energía térmica, sino que la energía térmica disponible se redistribuyó entre los dos objetos. Este proceso espontáneo dio lugar a una *dispersión más uniforme de la energía*.



FIGURA 16.5 Cuando dos objetos a diferentes temperaturas entran en contacto, el calor fluye espontáneamente del objeto más caliente al más frío.

Como ilustran los dos procesos descritos, un factor importante para determinar la espontaneidad de un proceso es la medida en que cambia la dispersión o distribución de la materia o la energía. En cada caso, se produjo un proceso espontáneo que dio lugar a una distribución más uniforme de la materia o la energía.

EJEMPLO 16.1

Redistribución de la materia durante un proceso espontáneo

Describa cómo se redistribuye la materia cuando tienen lugar los siguientes procesos espontáneos:

(a) Un sólido se sublima.

(b) Un gas se condensa.

(c) Una gota de colorante alimentario añadida a un vaso de agua forma una solución de color uniforme.

Solución

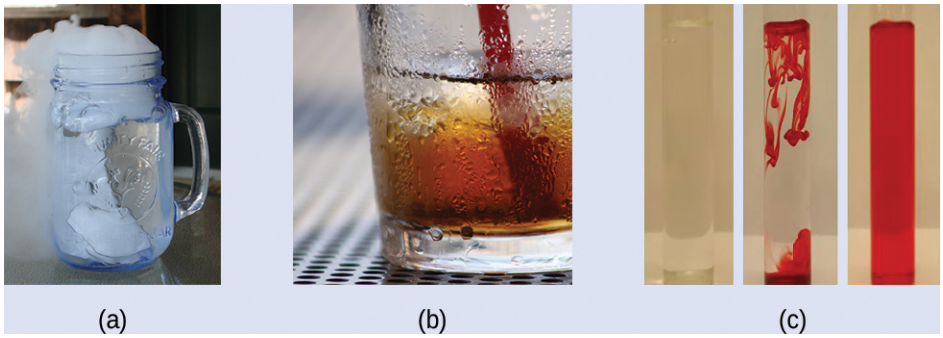


FIGURA 16.6 (créditos: a: modificación del trabajo de Jenny Downing; b: modificación del trabajo de "Fuzzy Gerdes"/Flickr; c: modificación del trabajo de Paul A. Flowers).

(a) La sublimación es la conversión de un sólido (densidad relativamente alta) en un gas (densidad mucho menor). Este proceso produce una dispersión mucho mayor de la materia, ya que las moléculas ocuparán un volumen mucho mayor tras la transición de sólido a gas.

(b) La condensación es la conversión de un gas (densidad relativamente baja) en un líquido (densidad mucho mayor). Este proceso produce una dispersión mucho menor de la materia, ya que las moléculas ocuparán un volumen mucho menor tras la transición de gas a líquido.

(c) El proceso en cuestión es la difusión. Este proceso produce una dispersión más uniforme de la materia, ya que el estado inicial del sistema implica dos regiones de diferentes concentraciones de colorante (alta en la gota de

colorante, cero en el agua), y el estado final del sistema contiene una única concentración de colorante en todo el sistema.

Compruebe lo aprendido

Describa cómo se redistribuye la energía cuando una cuchara a temperatura ambiente se coloca en una taza de café caliente.

Respuesta:

El calor fluirá espontáneamente del objeto más caliente (el café) al objeto más frío (la cuchara), lo que dará lugar a una distribución más uniforme de la energía térmica a medida que la cuchara se calienta y el café se enfría.

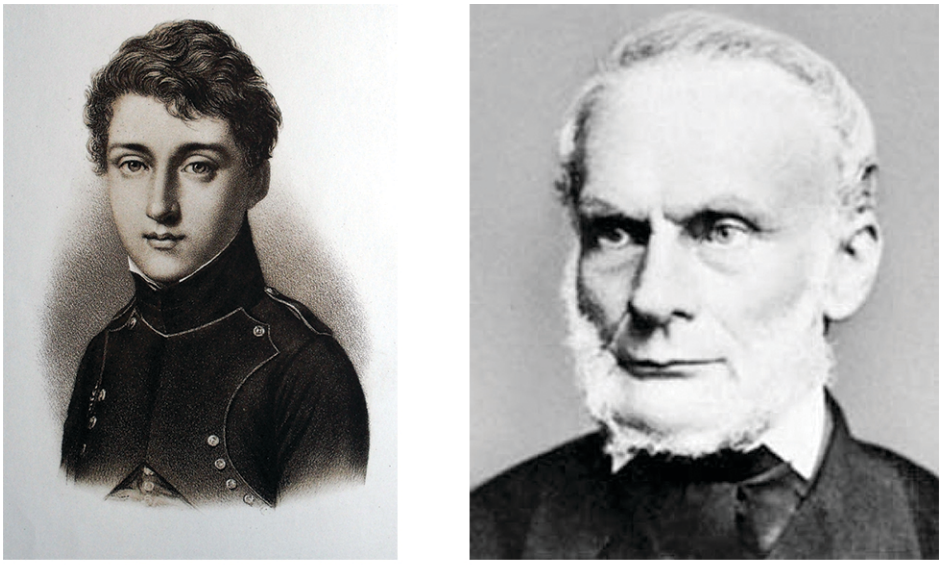
16.2 Entropía

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Definir la entropía
- Explicar la relación entre la entropía y el número de microestados
- Predecir el signo del cambio de entropía para los procesos químicos y físicos

En 1824, a la edad de 28 años, Nicolas Léonard Sadi Carnot (Figura 16.7) publicó los resultados de un amplio estudio sobre la eficacia de las máquinas térmicas. Una revisión posterior de los hallazgos de Carnot por parte de Rudolf Clausius introdujo una nueva propiedad termodinámica que relaciona el flujo de calor espontáneo que acompaña a un proceso con la temperatura a la que este tiene lugar. Esta nueva propiedad se expresó como la relación entre el calor *reversible* (q_{rev}) y la temperatura kelvin (T). En termodinámica, un **proceso reversible** es aquel que tiene lugar a un ritmo tan lento que siempre está en equilibrio y su dirección puede cambiarse (puede "revertirse") mediante un cambio infinitesimal de alguna condición. Observe que la idea de un proceso reversible es un formalismo necesario para apoyar el desarrollo de diversos conceptos termodinámicos; ningún proceso real es realmente reversible, sino que se clasifican como *irreversibles*.



(a) (b)

FIGURA 16.7 (a) Las investigaciones de Nicholas Léonard Sadi Carnot sobre las máquinas de vapor y (b) el estudio posterior de Rudolf Clausius sobre esos hallazgos condujeron a descubrimientos revolucionarios sobre los procesos de flujo de calor espontáneo.

Al igual que otras propiedades termodinámicas, esta nueva cantidad es una función de estado, por lo que su cambio depende únicamente de los estados inicial y final de un sistema. En 1865, Clausius denominó a esta propiedad **entropía (*S*)** y definió su cambio para cualquier proceso de la siguiente forma:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

El cambio de entropía para un proceso real e irreversible es entonces igual al del proceso teórico reversible que implica los mismos estados iniciales y finales.

Entropía y microestados

Tras los trabajos de Carnot y Clausius, Ludwig Boltzmann desarrolló un modelo estadístico a escala molecular que relacionaba la entropía de un sistema con el *número de microestados* (*W*) posibles para el sistema. Un **microestado** es una configuración específica de todas las localizaciones y energías de los átomos o moléculas que componen un sistema. La relación entre la entropía de un sistema y el número de microestados posibles es

$$S = k \ln W$$

donde k es la constante de Boltzmann, $1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K.

Al igual que para otras funciones de estado, el cambio de entropía de un proceso es la diferencia entre sus valores finales (S_f) y los iniciales (S_i):

$$\Delta S = S_f - S_i = k \ln W_f - k \ln W_i = k \ln \frac{W_f}{W_i}$$

Para los procesos que implican un aumento del número de microestados, $W_f > W_i$, la entropía del sistema aumenta y $\Delta S > 0$. Por el contrario, los procesos que reducen el número de microestados, $W_f < W_i$, producen una disminución de la entropía del sistema, $\Delta S < 0$. Esta interpretación de la entropía a escala molecular proporciona un vínculo con la probabilidad de que se produzca un proceso, como se ilustra en los siguientes párrafos.

Consideremos el caso general de un sistema compuesto por N partículas distribuidas en n cajas. El número de microestados posibles para un sistema de este tipo es n^N. Por ejemplo, si se distribuyen cuatro partículas entre dos cajas, se obtendrán $2^4 = 16$ microestados diferentes, como se ilustra en la Figura 16.8. Los microestados con disposiciones de partículas equivalentes (sin considerar las identidades individuales de las partículas) se agrupan y se denominan *distribuciones*. La probabilidad de que un sistema exista con sus componentes en una determinada distribución es proporcional al número de microestados dentro de la distribución. Como la entropía aumenta logarítmicamente con el número de microestados, *la distribución más probable es, por lo tanto, la de mayor entropía*.

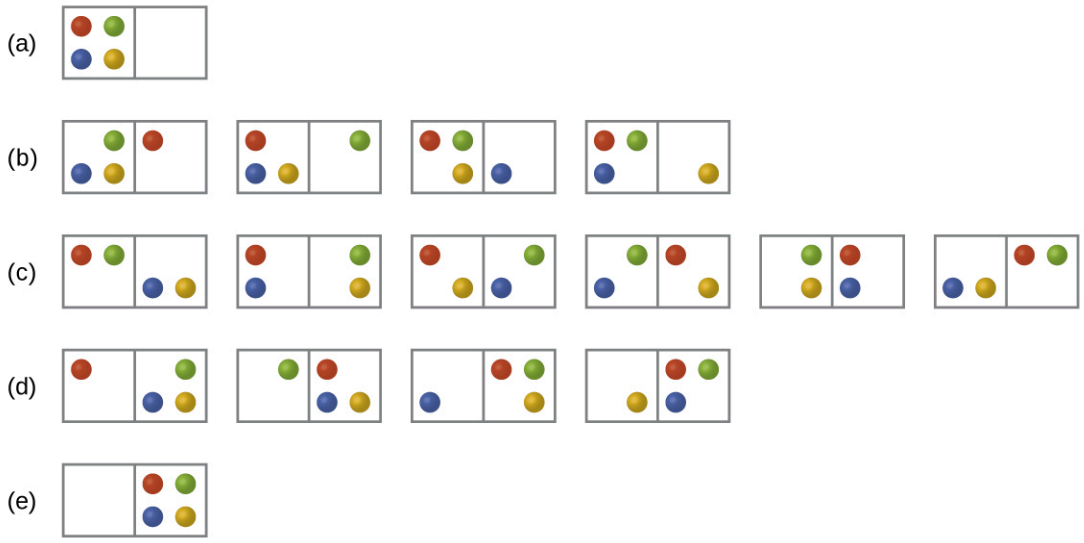


FIGURA 16.8 Se muestran los dieciséis microestados asociados a la colocación de cuatro partículas en dos cajas. Los microestados se reúnen en cinco distribuciones: (a), (b), (c), (d) y (e) en función del número de partículas en cada caja.

Para este sistema, la configuración más probable es uno de los seis microestados asociados a la distribución (c) en el que las partículas están distribuidas uniformemente entre las cajas, es decir, una configuración de dos partículas en cada caja. La probabilidad de hallar el sistema en esta configuración es $\frac{6}{16}$ o $\frac{3}{8}$. La configuración menos probable del sistema es aquella en la que las cuatro partículas se encuentran en una caja, correspondiente a las distribuciones (a) y (e), cada una con una probabilidad de $\frac{1}{16}$. La probabilidad de encontrar todas las partículas en

una sola caja (ya sea la caja izquierda o la caja derecha) es entonces $\left(\frac{1}{16} + \frac{1}{16}\right) = \frac{2}{16}$ o $\frac{1}{8}$.

A medida que se añaden más partículas al sistema, el número de posibles microestados aumenta exponencialmente (2^N). Un sistema macroscópico (del tamaño de un laboratorio) suele estar formado por moles de partículas ($N \sim 10^{23}$), y el número correspondiente de microestados sería asombrosamente enorme. Sin embargo, independientemente del número de partículas en el sistema, las distribuciones en las que se encuentra un número aproximadamente igual de partículas en cada caja son siempre las configuraciones más probables.

Este modelo de dispersión de la materia de la entropía se describe a menudo cualitativamente en términos de *desorden* del sistema. Según esta descripción, los microestados en los que todas las partículas están en una sola caja son los más ordenados, por lo que poseen la menor entropía. Los microestados en los que las partículas se distribuyen más uniformemente entre las cajas son más desordenados y poseen mayor entropía.

La descripción anterior de un gas ideal que se expande en el vacío (Figura 16.4) es un ejemplo macroscópico de este modelo de partícula en una caja. Para este sistema, se confirma que la distribución más probable es aquella en la que la materia se dispersa o distribuye más uniformemente entre los dos matraces. Inicialmente, las moléculas de gas están confinadas en solo uno de los dos matraces. La apertura de la válvula entre los matraces aumenta el volumen disponible para las moléculas de gas y, en consecuencia, el número de microestados posibles para el sistema. Dado que $W_f > W_i$, el proceso de expansión implica un aumento de la entropía ($\Delta S > 0$) y es espontáneo.

Un enfoque similar puede utilizarse para describir el flujo espontáneo de calor. Consideremos un sistema formado por dos objetos, cada uno de los cuales contiene dos partículas, y dos unidades de energía térmica (representadas como "*") en la Figura 16.9. El objeto caliente está compuesto por las partículas **A** y **B** y contiene inicialmente ambas unidades de energía. El objeto frío está compuesto por las partículas **C** y **D**, que inicialmente no tienen unidades de energía. La distribución (a) muestra los tres microestados posibles para el estado inicial del sistema, con las dos unidades de energía contenidas en el objeto caliente. Si se transfiere una de las dos unidades de energía, el resultado es la distribución (b) que consta de cuatro microestados. Si se transfieren las dos unidades de energía, el resultado es la distribución (c) que consta de tres microestados. Por lo tanto, podemos describir este sistema con un total de diez microestados. La probabilidad de que el calor no fluya al poner en contacto los dos objetos, es decir, que el sistema permanezca en la distribución (a), es $\frac{3}{10}$. Es más probable que el flujo de calor produzca una de las otras dos distribuciones, siendo la probabilidad combinada $\frac{7}{10}$. El resultado más probable es que el flujo de calor produzca la dispersión uniforme de energía representada por la distribución (b), siendo la probabilidad de esta configuración $\frac{4}{10}$. Esto respalda la observación común de que al poner en contacto objetos calientes y fríos se produce un flujo de calor espontáneo que acaba por igualar las temperaturas de los objetos. Y, de nuevo, este proceso espontáneo también se caracteriza por un aumento de la entropía del sistema.

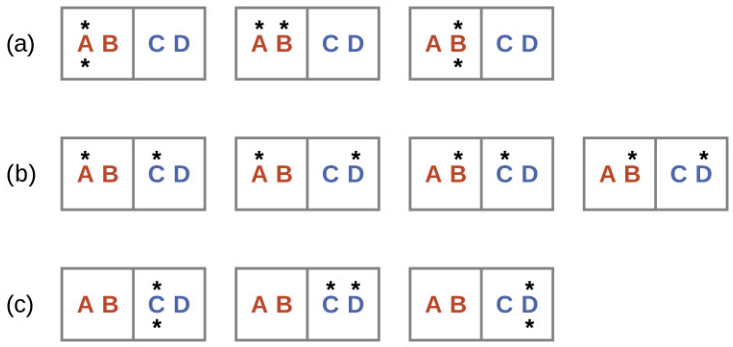
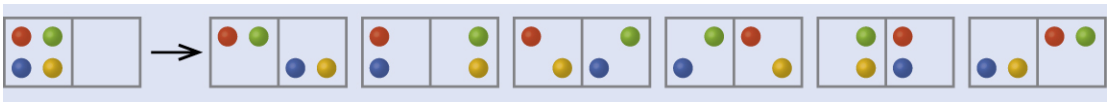


FIGURA 16.9 Esto muestra un modelo de microestados que describe el flujo de calor de un objeto caliente a un objeto frío. (a) Antes de que se produzca el flujo de calor, el objeto compuesto por las partículas **A** y **B** contiene ambas unidades de energía y está representado por una distribución de tres microestados. (b) Si el flujo de calor da lugar a una dispersión uniforme de energía (una unidad de energía transferida), resulta una distribución de cuatro microestados. (c) Si se transfieren ambas unidades de energía, la distribución resultante tiene tres microestados.

EJEMPLO 16.2

Determinación de Δ*S*

Calcule el cambio de entropía para el proceso representado a continuación.



Solución

El número inicial de microestados es uno, el final seis:

$$\Delta S = k \ln \frac{W_c}{W_a} = 1{,}38 \times 10^{-23}\ \text{J/K} \times \ln \frac{6}{1} = 2{,}47 \times 10^{-23}\ \text{J/K}$$

El signo de este resultado es consistente con la expectativa; ya que hay más microestados posibles para el estado final que para el estado inicial, el cambio en la entropía debería ser positivo.

Compruebe lo aprendido

Considere el sistema mostrado en la Figura 16.9. ¿Cuál es el cambio de entropía para el proceso en el que *toda* la energía se transfiere del objeto caliente (**AB**) al objeto frío (**CD**)?

Respuesta:
0 J/K

Predicción del signo de Δ*S*

Las relaciones entre la entropía, los microestados y la dispersión de materia / energía descritas anteriormente nos permiten hacer generalizaciones sobre las entropías relativas de las sustancias y predecir el signo de los cambios de entropía para los procesos químicos y físicos. Considere los cambios de fase ilustrados en la Figura 16.10. En la fase sólida, los átomos o las moléculas están restringidos a posiciones casi fijas entre sí y solo son capaces de oscilar modestamente en torno a estas posiciones. Con ubicaciones esencialmente fijas para las partículas componentes del sistema, el número de microestados es relativamente pequeño. En la fase líquida, los átomos o moléculas son libres de moverse por encima y alrededor de los demás, aunque permanecen relativamente cerca unos de otros. Esta mayor libertad de movimiento se traduce en una mayor variación de las posibles ubicaciones de las partículas, por lo que el número de microestados es correspondientemente mayor que en el caso del sólido. Como resultado, $S_{\text{líquido}} > S_{\text{sólido}}$ y el proceso de conversión de una sustancia de sólido a líquido (fusión) se caracteriza por un aumento de la entropía, $\Delta S > 0$. Bajo la misma lógica, el proceso recíproco (congelación) presenta una disminución de la entropía, $\Delta S < 0$.

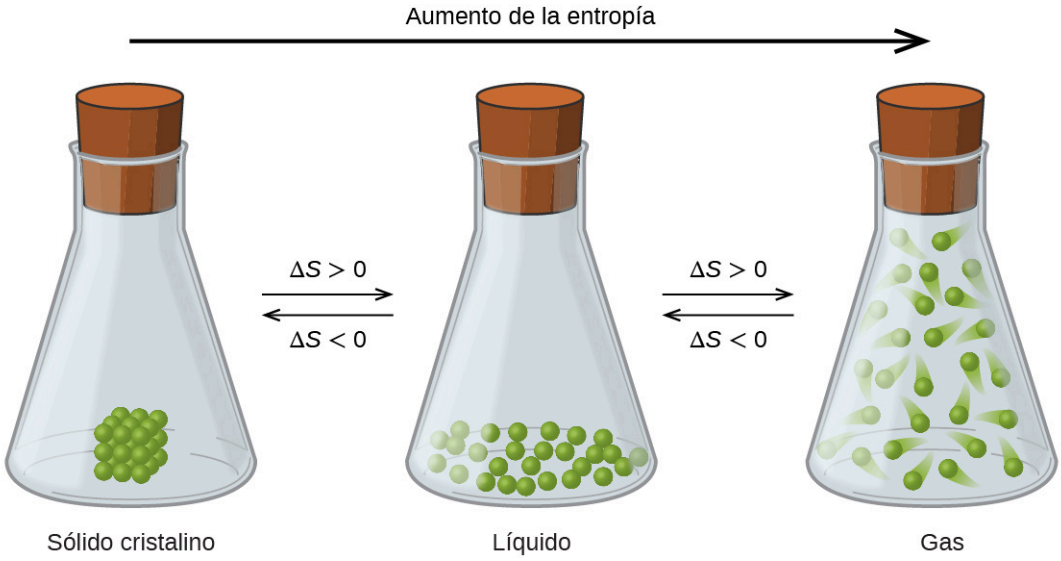


FIGURA 16.10 La entropía de una sustancia aumenta ($\Delta S > 0$) a medida que se transforma de un sólido relativamente ordenado, a un líquido menos ordenado y luego a un gas aún menos ordenado. La entropía disminuye ($\Delta S < 0$) a medida que la sustancia se transforma de gas a líquido y luego a sólido.

Consideremos ahora la fase gaseosa, en la que un número determinado de átomos o moléculas ocupan un volumen *mucho* mayor que en la fase líquida. Cada átomo o molécula puede encontrarse en muchos más lugares, lo que corresponde a un número mucho mayor de microestados. En consecuencia, para cualquier sustancia, $S_{gas} > S_{líquido} > S_{sólido}$, y los procesos de vaporización y sublimación implican igualmente aumentos de entropía, $\Delta S > 0$. Asimismo, las transiciones de fase recíprocas, condensación y deposición, implican disminuciones de entropía, $\Delta S < 0$.

Según la teoría cinético-molecular, la temperatura de una sustancia es proporcional a la energía cinética promedio de sus partículas. Al aumentar la temperatura de una sustancia se producen vibraciones más amplias de las partículas en los sólidos y traslaciones más rápidas de las partículas en los líquidos y los gases. A mayor temperatura, la distribución de las energías cinéticas entre los átomos o moléculas de la sustancia es también más amplia (más dispersa) que a menor temperatura. Por lo tanto, la entropía de cualquier sustancia aumenta con la temperatura (Figura 16.11).

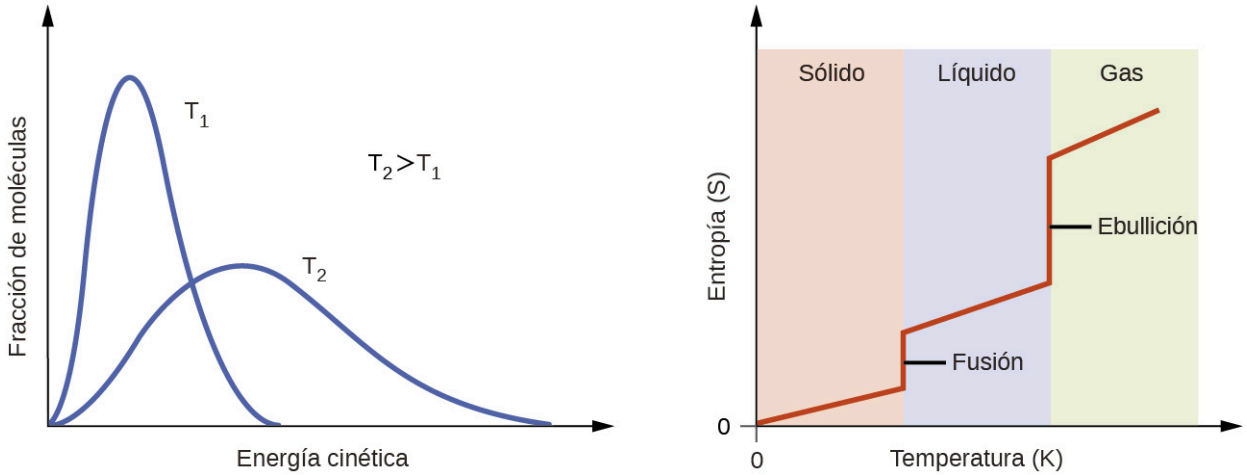


FIGURA 16.11 La entropía aumenta a medida que se eleva la temperatura de una sustancia, lo que corresponde a la mayor dispersión de las energías cinéticas. Cuando una sustancia experimenta una transición de fase, su entropía cambia significativamente.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Pruebe este simulador (http://openstax.org/l/16freemotion) con visualización interactiva de la dependencia de la ubicación y la libertad de movimiento de las partículas con respecto al estado físico y la temperatura.

La entropía de una sustancia está influida por la estructura de las partículas (átomos o moléculas) que la componen. En lo que respecta a las sustancias atómicas, los átomos más pesados poseen una entropía mayor a una temperatura determinada que los átomos más ligeros, lo que es consecuencia de la relación entre la masa de una partícula y el espaciamiento de los niveles de energía traslacional cuantizados (un tema que escapa al alcance de este texto). En el caso de las moléculas, un mayor número de átomos aumenta el número de formas en que estas pueden vibrar y, por lo tanto, el número de microestados posibles y la entropía del sistema.

Por último, las variaciones en los tipos de partículas afectan a la entropía de un sistema. En comparación con una sustancia pura, en la que todas las partículas son idénticas, la entropía de una mezcla de dos o más tipos de partículas diferentes es mayor. Esto se debe a las orientaciones e interacciones adicionales que son posibles en un sistema formado por componentes no idénticos. Por ejemplo, cuando un sólido se disuelve en un líquido, las partículas del sólido experimentan tanto una mayor libertad de movimiento como interacciones adicionales con las partículas del solvente. Esto corresponde a una dispersión más uniforme de la materia y la energía y a un mayor número de microestados. El proceso de disolución implica, por lo tanto, un aumento de la entropía, $\Delta S > 0$.

La consideración de los diversos factores que afectan a la entropía nos permite hacer predicciones informadas del signo de ΔS para diversos procesos químicos y físicos, como se ilustra en el Ejemplo 16.3.

EJEMPLO 16.3

Predicción del signo de ΔS

Prediga el signo del cambio de entropía para los siguientes procesos. Indique la razón de cada una de sus predicciones.

(a) Un mol de agua líquida a temperatura ambiente ⟶ un mol de agua líquida a 50 °C

(b) $\mathrm{Ag^+}(aq) + \mathrm{Cl^-}(aq) \longrightarrow \mathrm{AgCl}(s)$

(c) $\mathrm{C_6H_6}(l) + \frac{15}{2}\mathrm{O_2}(g) \longrightarrow 6\mathrm{CO_2}(g) + 3\mathrm{H_2O}(l)$

(d) $\mathrm{NH_3}(s) \longrightarrow \mathrm{NH_3}(l)$

Solución

(a) positivo, la temperatura aumenta

b) negativo, reducción del número de iones (partículas) en la solución, disminución de la dispersión de la materia

(c) negativo, disminución neta de la cantidad de especies gaseosas

d) positivo, transición de fase de sólido a líquido, aumento neto de la dispersión de la materia

Compruebe lo aprendido

Prediga el signo del cambio de entropía para los siguientes procesos. Dé una razón para su predicción.

(a) $\mathrm{NaNO_3}(s) \longrightarrow \mathrm{Na^+}(aq) + \mathrm{NO_3^-}(aq)$

b) la congelación del agua líquida

(c) $\mathrm{CO_2}(s) \longrightarrow \mathrm{CO_2}(g)$

(d) $\mathrm{CaCO_3}(s) \longrightarrow \mathrm{CaO}(s) + \mathrm{CO_2}(g)$

Respuesta:

(a) Positivo; el sólido se disuelve para dar un aumento de iones móviles en la solución. (b) Negativo; el líquido se convierte en un sólido más ordenado. (c) Positivo; el sólido relativamente ordenado se convierte en un gas. (d) Positivo; hay un aumento neto en la cantidad de especies gaseosas.

16.3 La segunda y la tercera ley de la termodinámica

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Enunciar y explicar la segunda y tercera ley de la termodinámica
- Calcular los cambios de entropía para las transiciones de fase y las reacciones químicas en condiciones estándar

La segunda ley de la termodinámica

En la búsqueda de una propiedad que pueda predecir de forma fiable la espontaneidad de un proceso, se ha identificado un candidato prometedor: la entropía. Los procesos que implican un aumento de la entropía *del sistema* ($\Delta S > 0$) suelen ser espontáneos; sin embargo, abundan los ejemplos de lo contrario. Si ampliamos la consideración de los cambios de entropía para incluir *el entorno*, podemos llegar a una conclusión significativa sobre la relación entre esta propiedad y la espontaneidad. En los modelos termodinámicos, el sistema (System, sys) y el entorno (Surroundings, surr) lo componen todo, es decir, el universo (Universe, univ), por lo que lo siguiente es cierto:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}}$$

Para ilustrar esta relación, consideremos de nuevo el proceso de flujo de calor entre dos objetos, uno identificado como el sistema y el otro como el entorno. Existen tres posibilidades para este proceso:

1. Los objetos están a diferentes temperaturas, y el calor fluye del objeto más caliente al más frío. *Siempre se observa que esto ocurre espontáneamente.* Designando el objeto más caliente como sistema e invocando la definición de entropía se obtiene lo siguiente:

   $$\Delta S_{\text{sys}} = \frac{-q_{\text{rev}}}{T_{\text{sys}}} \qquad \text{y} \qquad \Delta S_{\text{surr}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T_{\text{surr}}}$$

   Las magnitudes de $-q_{\text{rev}}$ y q_{rev} son iguales, sus signos aritméticos opuestos denotan la pérdida de calor por el sistema y la ganancia de calor por el entorno. Dado que $T_{\text{sys}} > T_{\text{surr}}$ en este escenario, la *disminución* de la entropía del sistema será menor que el *aumento* de la entropía del entorno, por lo que *la entropía del universo aumentará*:

   $$|\Delta S_{\text{sys}}| < |\Delta S_{\text{surr}}|$$
   $$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} > 0$$

2. Los objetos están a diferentes temperaturas y el calor fluye del objeto más frío al más caliente. *Nunca se observa que esto ocurra espontáneamente.* Designando de nuevo el objeto más caliente como sistema e invocando la definición de entropía produce lo siguiente:

   $$\Delta S_{\text{sys}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T_{\text{sys}}} \qquad \text{y} \qquad \Delta S_{\text{surr}} = \frac{-q_{\text{rev}}}{T_{\text{surr}}}$$

   Los signos aritméticos de q_{rev} denotan la ganancia de calor por el sistema y la pérdida de calor por el entorno. La magnitud del cambio de entropía para el entorno será de nuevo mayor que la del sistema, pero en este caso, los signos de los cambios de calor (es decir, *la dirección del flujo de calor*) darán un valor negativo para ΔS_{univ}. *Este proceso implica una disminución de la entropía del universo.*
3. Los objetos están esencialmente a la misma temperatura, $T_{\text{sys}} \approx T_{\text{surr}}$, por lo que las magnitudes de los cambios de entropía son esencialmente las mismas para el sistema y el entorno. En este caso, el cambio de entropía del universo es cero, y el sistema está *en equilibrio*.

   $$|\Delta S_{\text{sys}}| \approx |\Delta S_{\text{surr}}|$$
   $$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} = 0$$

Estos resultados conducen a una profunda afirmación sobre la relación entre entropía y espontaneidad, conocida como la **segunda ley de la termodinámica**: *todos los cambios espontáneos provocan un aumento de la entropía del universo.* Un resumen de estas tres relaciones se ofrece en la Tabla 16.1.

La segunda ley de la termodinámica

$\Delta S_{univ} > 0$	espontáneo
$\Delta S_{univ} < 0$	no espontáneo (espontáneo en sentido contrario)
$\Delta S_{univ} = 0$	en equilibrio

TABLA 16.1

En muchas aplicaciones realistas, el entorno es inmenso en comparación con el sistema. En estos casos, el calor ganado o perdido por el entorno como resultado de algún proceso representa una fracción muy pequeña, casi infinitesimal, de su energía térmica total. Por ejemplo, la combustión de un combustible en el aire implica la transferencia de calor desde un sistema (las moléculas de combustible y oxígeno que reaccionan) a un entorno infinitamente más masivo (la atmósfera terrestre). En consecuencia, q_{surr} es una buena aproximación de q_{rev}, y la segunda ley puede enunciarse como sigue:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = \Delta S_{sys} + \frac{q_{surr}}{T}$$

Podemos utilizar esta ecuación para predecir la espontaneidad de un proceso como se ilustra en el Ejemplo 16.4.

EJEMPLO 16.4

¿Se derrite el hielo de forma espontánea?

El cambio de entropía para el proceso

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$$

es de 22,1 J/K y requiere que el entorno transfiera 6,00 kJ de calor al sistema. ¿El proceso es espontáneo a -10,00 °C? ¿Es espontáneo a +10,00 °C?

Solución

Podemos evaluar la espontaneidad del proceso calculando el cambio de entropía del universo. Si ΔS_{univ} es positivo, entonces el proceso es espontáneo. A ambas temperaturas, ΔS_{sys} = 22,1 J/K y q_{surr} = -6,00 kJ.

A -10,00 °C (263,15 K), lo siguiente es cierto:

$$\begin{aligned}\Delta S_{univ} &= \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = \Delta S_{sys} + \frac{q_{surr}}{T} \\ &= 22{,}1\ \text{J/K} + \frac{-6{,}00 \times 10^3\ \text{J}}{263{,}15\ \text{K}} = -0{,}7\ \text{J/K}\end{aligned}$$

S_{univ} < 0, por lo que la fusión *no* es espontánea a -10,0 °C.

A 10,00 °C (283,15 K), lo siguiente es cierto:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \frac{q_{surr}}{T}$$

$$= 22{,}1\ \text{J/K} + \frac{-6{,}00 \times 10^3\ \text{J}}{283{,}15\ \text{K}} = +0{,}9\ \text{J/K}$$

S_{univ} > 0, por lo que la fusión *es* espontánea a 10,00 °C.

Compruebe lo aprendido

Utilizando esta información, determine si el agua líquida se congelará espontáneamente a las mismas temperaturas. ¿Qué puede decir sobre los valores de S_{univ}?

Respuesta:
La entropía es una función de estado, por lo que $\Delta S_{\text{congelación}} = -\Delta S_{\text{congelación}} = -22{,}1$ J/K y $q_{\text{surr}} = +6{,}00$ kJ. A -10,00 °C es espontánea, +0,7 J/K; a +10,00 °C no es espontánea, -0,9 J/K.

La tercera ley de la termodinámica

En el apartado anterior se han descrito las distintas contribuciones de la dispersión de materia y energía que contribuyen a la entropía de un sistema. Teniendo en cuenta estas contribuciones, consideremos la entropía de un sólido puro, perfectamente cristalino y sin energía cinética (es decir, a una temperatura de cero absoluto, 0 K). Este sistema puede describirse mediante un único microestado, ya que su pureza, su perfecta cristalinidad y su total ausencia de movimiento hacen que solo exista una ubicación posible para cada átomo o molécula idéntica que compone el cristal ($W = 1$). Según la ecuación de Boltzmann, la entropía de este sistema es cero.

$$S = k \ln W = k \text{ dentro}(1) = 0$$

Esta condición límite para la entropía de un sistema representa la **tercera ley de la termodinámica**: *la entropía de una sustancia cristalina pura y perfecta a 0 K es cero.*

Se pueden realizar cuidadosas mediciones calorimétricas para determinar la dependencia de la temperatura de la entropía de una sustancia y obtener valores absolutos de entropía en condiciones específicas. Las **entropías estándar ($S°$)** son para un mol de sustancia en condiciones estándar (una presión de 1 bar y una temperatura de 298,15 K; vea los detalles relativos a las condiciones estándar en el capítulo de termoquímica de este texto). El **cambio de entropía estándar ($\Delta S°$)** para una reacción puede calcularse utilizando entropías estándar como se muestra a continuación:

$$\Delta S^\circ = \sum \nu S^\circ(\text{productos}) - \sum \nu S^\circ(\text{reactivos})$$

donde v representa los coeficientes estequiométricos en la ecuación balanceada que representa el proceso. Por ejemplo, el $\Delta S°$ para la siguiente reacción a temperatura ambiente

$$m\text{A} + n\text{B} \longrightarrow x\text{C} + y\text{D},$$

se calcula como:

$$= [xS^\circ(\text{C}) + yS^\circ(\text{D})] - [mS^\circ(\text{A}) + nS^\circ(\text{B})]$$

En la Tabla 16.2 se proporciona una lista parcial de entropías estándar y en el Apéndice G se proporcionan valores adicionales. Los ejercicios de ejemplo que siguen demuestran el uso de los valores de $S°$ en el cálculo de los cambios de entropía estándar para los procesos físicos y químicos.

Sustancia	S° **(J mol^{-1} K^{-1})**
carbono	
C(*s*, grafito)	5,740
C(*s*, diamante)	2,38
CO(*g*)	197,7

TABLA 16.2 Entropías estándar de sustancias seleccionadas medidas a 1 atm y 298,15 K. (Los valores son aproximadamente iguales a los medidos a 1 bar, la presión de estado estándar actualmente aceptada).

$CO_2(g)$	213,8
$CH_4(g)$	186,3
$C_2H_4(g)$	219,5
$C_2H_6(g)$	229,5
$CH_3OH(l)$	126,8
$C_2H_5OH(l)$	160,7
hidrógeno	
$H_2(g)$	130,57
$H(g)$	114,6
$H_2O(g)$	188,71
$H_2O(l)$	69,91
$HCI(g)$	186,8
$H_2S(g)$	205,7
oxígeno	
$O_2(g)$	205,03

TABLA 16.2 Entropías estándar de sustancias seleccionadas medidas a 1 atm y 298,15 K. (Los valores son aproximadamente iguales a los medidos a 1 bar, la presión de estado estándar actualmente aceptada).

EJEMPLO 16.5

Determinación del $\Delta S°$

Calcule el cambio de entropía estándar para el siguiente proceso:

$$H_2O(g) \longrightarrow H_2O(l)$$

Solución

Calcule el cambio de entropía usando entropías estándar como se muestra arriba:

$$\Delta S° = (1\ \text{mol})(70{,}0\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) - (1\ \text{mol})(188{,}8\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) = -118{,}8\ \text{J/K}$$

El valor del $\Delta S°$ es negativo, como se esperaba para esta transición de fase (condensación), que se discutió en la sección anterior.

Compruebe lo aprendido

Calcule el cambio de entropía estándar para el siguiente proceso:

$$H_2(g) + C_2H_4(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$$

Respuesta:

-120,6 J K^{-1} mol^{-1}

EJEMPLO 16.6

Determinación del $\Delta S°$

Calcule el cambio de entropía estándar para la combustión del metanol, CH_3OH:

$$2CH_3OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 4H_2O(l)$$

Solución

Calcule el cambio de entropía usando entropías estándar como se muestra arriba:

$$\Delta S° = \sum \nu S°(\text{productos}) - \sum \nu S°(\text{reactivos})$$

$$[2\ \text{mol} \times S°(CO_2(g)) + 4\ \text{mol} \times S°(H_2O(l))] - [2\ \text{mol} \times S°(CH_3OH(l)) + 3\ \text{mol} \times S°(O_2(g))]$$

$$= \{[2(213,8) + 4 \times 70,0] - [2(126,8) + 3(205,03)]\} = -161,1\ \text{J/K}$$

Compruebe lo aprendido

Calcule el cambio de entropía estándar para la siguiente reacción:

$$Ca(OH)_2(s) \longrightarrow CaO(s) + H_2O(l)$$

Respuesta:

24,7 J/K

16.4 Energía libre

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Definir la energía libre de Gibbs y describir su relación con la espontaneidad
- Calcular el cambio de energía libre de un proceso utilizando las energías libres de formación de sus reactivos y productos
- Calcular el cambio de energía libre de un proceso utilizando las entalpías de formación y las entropías de sus reactivos y productos
- Explicar cómo la temperatura afecta a la espontaneidad de algunos procesos
- Relacionar los cambios de energía libre estándar con las constantes de equilibrio

Uno de los retos de utilizar la segunda ley de la termodinámica para determinar si un proceso es espontáneo es que requiere mediciones del cambio de entropía del sistema *y* del cambio de entropía del entorno. A finales del siglo XIX, el matemático estadounidense Josiah Willard Gibbs introdujo un enfoque alternativo que incluía una nueva propiedad termodinámica definida únicamente en términos de propiedades del sistema. Esta nueva propiedad se denomina **energía libre de Gibbs (*G*)** (o simplemente *energía libre*), y se define en función de la entalpía y la entropía de un sistema de la siguiente manera:

$$G = H - TS$$

La energía libre es una función de estado, y a temperatura y presión constantes el **cambio de energía libre (ΔG)** puede expresarse de la siguiente manera:

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

(Para simplificar, el subíndice "sys" se omitirá en lo sucesivo).

La relación entre esta propiedad del sistema y la espontaneidad de un proceso puede entenderse recordando la expresión de la segunda ley derivada anteriormente:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S + \frac{q_{\text{surr}}}{T}$$

La primera ley requiere que $q_{\text{surr}} = -q_{\text{sys}}$, y a presión constante $q_{\text{sys}} = \Delta H$, por lo que esta expresión puede reescribirse como:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T}$$

Multiplicando ambos lados de esta ecuación por $-T$, y reordenando se obtiene lo siguiente:

$$-T\Delta S_{\text{univ}} = \Delta H - T\Delta S$$

Si se compara esta ecuación con la anterior para el cambio de energía libre, se observa la siguiente relación:

$$\Delta G = -T\Delta S_{\text{univ}}$$

El cambio de energía libre es, por tanto, un indicador fiable de la espontaneidad de un proceso, estando directamente relacionado con el indicador de espontaneidad previamente identificado, ΔS_{univ}. La Tabla 16.3 resume la relación entre la espontaneidad de un proceso y los signos aritméticos de estos indicadores.

Relación entre la espontaneidad del proceso y los signos de las propiedades termodinámicas

$\Delta S_{\text{univ}} > 0$	$\Delta G < 0$	espontáneo
$\Delta S_{\text{univ}} < 0$	$\Delta G > 0$	no espontáneo
$\Delta S_{\text{univ}} = 0$	$\Delta G = 0$	en equilibrio

TABLA 16.3

¿Qué tiene de "libre" el ΔG?

Además de indicar la espontaneidad, el cambio de energía libre también proporciona información sobre la cantidad de trabajo útil (w) que puede realizar un proceso espontáneo. Aunque un tratamiento riguroso de este tema está fuera del alcance de un texto de introducción a la química, una breve exposición es útil para obtener una mejor perspectiva de esta importante propiedad termodinámica.

Para ello, considere un proceso espontáneo y exotérmico que implique una disminución de la entropía. La energía libre, definida por

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

puede interpretarse como la diferencia entre la energía producida por el proceso, ΔH, y la energía perdida en el entorno, $T\Delta S$. La diferencia entre la energía producida y la energía perdida es la energía disponible (o "libre") para realizar un trabajo útil por el proceso, ΔG. Si de alguna manera se pudiera hacer que el proceso tuviera lugar en condiciones de reversibilidad termodinámica, la cantidad de trabajo que se podría realizar sería máxima:

$$\Delta G = w_{\text{máx.}}$$

Sin embargo, como se señaló anteriormente en este capítulo, estas condiciones no son realistas. Además, las tecnologías utilizadas para extraer trabajo de un proceso espontáneo (por ejemplo, el motor de un automóvil o una turbina de vapor) nunca son eficientes al 100 %, por lo que el trabajo realizado por estos procesos es siempre inferior al máximo teórico. Un razonamiento similar puede aplicarse a un proceso no espontáneo, para el que el cambio de energía libre representa la cantidad *mínima* de trabajo que debe realizarse *en* el sistema para llevar a cabo el proceso.

Calcular el cambio de energía libre

La energía libre es una función de estado, por lo que su valor depende únicamente de las condiciones de los estados

inicial y final del sistema. Un enfoque conveniente y común para el cálculo de los cambios de energía libre para las reacciones físicas y químicas es mediante el uso de compilaciones ampliamente disponibles de datos termodinámicos de estado estándar. Un método implica el uso de entalpías y entropías estándar para calcular los **cambios de energía libre estándar, $\Delta G°$**, de acuerdo con la siguiente relación.

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

EJEMPLO 16.7

Uso de los cambios de entalpía y entropía estándar para calcular $\Delta G°$

Utilice los datos de entalpía y entropía estándar del Apéndice G para calcular el cambio de energía libre estándar para la vaporización del agua a temperatura ambiente (298 K). ¿Qué dice el valor calculado en $\Delta G°$ sobre la espontaneidad de este proceso?

Solución

El proceso de interés es el siguiente:

$$\mathrm{H_2O}(l) \longrightarrow \mathrm{H_2O}(g)$$

El cambio estándar de la energía libre puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

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

Del Apéndice G:

Sustancia	ΔH_f°(kJ/mol)	S°(J/K-mol)
$H_2O(l)$	-285,83	70,0
$H_2O(g)$	-241,82	188,8

Al utilizar los datos del apéndice para calcular los cambios de entalpía y entropía estándar se obtiene:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ\,(\mathrm{H_2O}(g)) - \Delta H_f^\circ\,(\mathrm{H_2O}(l))$$
$$= [\text{-}241{,}82\ \text{kJ/mol} - (\text{-}285{,}83)]\ \text{kJ/mol} = 44{,}01\ \text{kJ}$$
$$\Delta S^\circ = 1\ \text{mol} \times S^\circ\,(\mathrm{H_2O}(g)) - 1\ \text{mol} \times S^\circ\,(\mathrm{H_2O}(l))$$
$$= (1\ \text{mol})188{,}8\ \text{J/mol-K} - (1\ \text{mol})70{,}0\ \text{J/mol K} = 118{,}8\ \text{J/K}$$
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

La sustitución en la ecuación estándar de la energía libre da como resultado:

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

$$= 44{,}01\ \text{kJ} - (298\ \text{K} \times 118{,}8\ \text{J/K}) \times \frac{1\ \text{kJ}}{1.000\ \text{J}}$$
$$44{,}01\ \text{kJ} - 35{,}4\ \text{kJ} = 8{,}6\ \text{kJ}$$

A 298 K (25 °C) $\Delta G^\circ > 0$, por lo que la ebullición no es espontánea (*no* espontánea).

Compruebe sus conocimientos

Utilice los datos de entalpía y entropía estándar del Apéndice G para calcular el cambio de energía libre estándar en la reacción mostrada aquí (298 K). ¿Qué dice el valor calculado en $\Delta G°$ sobre la espontaneidad de este proceso?

$$\mathrm{C_2H_6}(g) \longrightarrow \mathrm{H_2}(g) + \mathrm{C_2H_4}(g)$$

Respuesta:

$\Delta G^\circ = 102{,}0\ \text{kJ/mol}$; la reacción *no* es espontánea a 25 °C.

El cambio de energía libre estándar para una reacción también puede calcularse a partir de los valores de **energía**

libre estándar de formación $\Delta G_f°$ de los reactivos y productos que intervienen en la reacción. La energía libre estándar de formación es el cambio de energía libre que acompaña a la formación de un mol de una sustancia a partir de sus elementos en sus estados estándar. Similar a la entalpía de formación estándar, ΔG_f° es por definición cero para las sustancias elementales en sus estados estándar. El enfoque utilizado para calcular ΔG° en una reacción de ΔG_f° es el mismo que el que demostró anteriormente en los cambios de entalpía y entropía. En la reacción

$$m\text{A} + n\text{B} \longrightarrow x\text{C} + y\text{D},$$

el cambio de energía libre estándar a temperatura ambiente puede calcularse como

$$\Delta G^\circ = \sum \nu \Delta G^\circ(\text{productos}) - \sum \nu \Delta G^\circ(\text{reactivos})$$

$$= \left[x\Delta G_f^\circ\,(\text{C}) + y\Delta G_f^\circ\,(\text{D})\right] - \left[m\Delta G_f^\circ\,(\text{A}) + n\Delta G_f^\circ\,(\text{B})\right].$$

EJEMPLO 16.8

Uso de energías libres estándar de formación para calcular $\Delta G°$

Consideremos la descomposición del óxido de mercurio (II) amarillo.

$$\text{HgO}(s,\ \text{amarillo}) \longrightarrow \text{Hg}(l) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g)$$

Calcule el cambio de energía libre estándar a temperatura ambiente, ΔG°, utilizando (a) energías libres estándar de formación y (b) entalpías estándar de formación y entropías estándar. ¿Indican los resultados que la reacción es espontánea o no espontánea en condiciones estándar?

Solución

Los datos necesarios están disponibles en el Apéndice G y se muestran aquí.

Compuesto	ΔG_f° (kJ/mol)	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/K-mol)
HgO(*s*, amarillo)	-58,43	-90,46	71,13
Hg(*l*)	0	0	75,9
$O_2(g)$	0	0	205,2

(a) Utilizando las energías libres de formación:

$$\Delta G^\circ = \sum \nu G_f^\circ(\text{productos}) - \sum \nu \Delta G_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$= \left[1\Delta G_f^\circ \text{Hg}(l) + \frac{1}{2}\Delta G_f^\circ \text{O}_2(g)\right] - 1\Delta G_f^\circ \text{HgO}(s,\ \text{amarillo})$$

$$= \left[1\ \text{mol}(0\ \text{kJ/mol}) + \frac{1}{2}\ \text{mol}(0\ \text{kJ/mol})\right] - 1\ \text{mol}(-58{,}43\ \text{kJ/mol}) = 58{,}43\ \text{kJ/mol}$$

b) Utilizar las entalpías y entropías de formación:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \nu \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$= \left[1\Delta H_f^\circ \text{Hg}(l) + \frac{1}{2}\Delta H_f^\circ \text{O}_2(g)\right] - 1\Delta H_f^\circ \text{HgO}(s,\ \text{amarillo})$$

$$= \left[1\ \text{mol}(0\ \text{kJ/mol}) + \frac{1}{2}\ \text{mol}(0\ \text{kJ/mol})\right] - 1\ \text{mol}(\text{-}90{,}46\ \text{kJ/mol}) = 90{,}46\ \text{kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ = \sum \nu \Delta S^\circ(\text{productos}) - \sum \nu \Delta S^\circ(\text{reactivos})$$

$$= \left[1\Delta S^\circ \text{Hg}(l) + \frac{1}{2}\Delta S^\circ \text{O}_2(g)\right] - 1\Delta S^\circ \text{HgO}(s,\ \text{amarillo})$$

$$= \left[1\ \text{mol}\ (75{,}9\ \text{J/mol K}) + \frac{1}{2}\ \text{mol}(205{,}2\ \text{J/mol K})\right] - 1\ \text{mol}(71{,}13\ \text{J/mol K}) = 107{,}4\ \text{J/mol K}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 90{,}46\ \text{kJ} - 298{,}15\ \text{K} \times 107{,}4\ \text{J/K-mol} \times \frac{1\ \text{kJ}}{1.000\ \text{J}}$$

$$\Delta G^\circ = (90{,}46 - 32{,}01)\ \text{kJ/mol} = 58{,}45\ \text{kJ/mol}$$

Ambas formas de calcular el cambio de energía libre estándar a 25 °C dan el mismo valor numérico (con tres cifras significativas), y ambas predicen que el proceso *no es* espontáneo a temperatura ambiente.

Compruebe lo aprendido

Calcule $\Delta G°$ utilizando (a) energías libres de formación y (b) entalpías de formación y entropías (Apéndice G). ¿Indican los resultados que la reacción es espontánea o no espontánea a 25 °C?

$$\text{C}_2\text{H}_4(g) \longrightarrow \text{H}_2(g) + \text{C}_2\text{H}_2(g)$$

Respuesta:

(a) 140,8 kJ/mol, no espontánea

(b) 141,5 kJ/mol, no espontánea

Cambios de energía libre para reacciones acopladas

El uso de las energías libres de formación para calcular los cambios de energía libre de las reacciones, como se ha descrito anteriormente, es posible porque ΔG es una función de estado, y el enfoque es análogo al uso de la Ley de Hess para calcular los cambios de entalpía (vea el capítulo sobre termoquímica). Consideremos como ejemplo la vaporización del agua:

$$\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$$

Una ecuación que represente este proceso puede derivarse sumando las reacciones de formación en las dos fases del agua (invirtiendo necesariamente la reacción para la fase líquida). El cambio de energía libre para la reacción de suma es la suma de los cambios de energía libre para las dos reacciones añadidas:

$$\begin{array}{ll} \text{H}_2(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g) & \Delta G_\text{f}^\circ \text{gas} \\ \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) & -\Delta G_\text{f}^\circ \text{líquido} \end{array}$$

$$\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g) \qquad \Delta G^\circ = \Delta G_\text{f}^\circ \text{gas} - \Delta G_\text{f}^\circ \text{líquido}$$

Este enfoque también puede utilizarse en los casos en los que se habilita una reacción no espontánea acoplándola a una reacción espontánea. Por ejemplo, la producción de zinc elemental a partir de sulfuro de zinc es termodinámicamente desfavorable, como indica un valor positivo de $\Delta G°$:

$$\text{ZnS}(s) \rightarrow \text{Zn}(s) + \text{S}(s) \qquad \Delta G_1^\circ = 201{,}3\ \text{kJ}$$

El proceso industrial para la producción de zinc a partir de minerales sulfídicos implica el acoplamiento de esta reacción de descomposición a la oxidación termodinámicamente favorable del azufre:

$$\text{S}(s) + \text{O}_2(g) \rightarrow \text{SO}_2(g) \qquad \Delta G_2^\circ = -300{,}1\ \text{kJ}$$

La reacción acoplada presenta un cambio de energía libre negativo y es espontánea:

$$\mathrm{ZnS}(s) + \mathrm{O_2}(g) \rightarrow \mathrm{Zn}(s) + \mathrm{SO_2}(g) \qquad \Delta G^\circ = 201{,}3\ \mathrm{kJ} + -300{,}1\ \mathrm{kJ} = -98{,}8\ \mathrm{kJ}$$

Este proceso se lleva a cabo normalmente a temperaturas elevadas, por lo que este resultado obtenido utilizando valores estándar de energía libre es solo una estimación. Sin embargo, la esencia del cálculo se mantiene.

EJEMPLO 16.9

Calcular el cambio de energía libre de una reacción acoplada

¿Es de esperar que una reacción que acople la descomposición del ZnS a la formación de H2S sea espontánea en condiciones estándar?

Solución

Siguiendo el enfoque descrito anteriormente y utilizando los valores de energía libre del Apéndice G:

Descomposición del sulfuro de zinc: $\mathrm{ZnS}(s) \rightarrow \mathrm{Zn}(s) + \mathrm{S}(s) \qquad \Delta G^\circ_1 = 201{,}3\ \mathrm{kJ}$

Formación de sulfuro de hidrógeno: $\mathrm{S}(s) + \mathrm{H_2}(g) \rightarrow \mathrm{H_2S}(g) \qquad \Delta G^\circ_2 = -33{,}4\ \mathrm{kJ}$

Reacción acoplada: $\mathrm{ZnS}(s) + \mathrm{H_2}(g) \rightarrow \mathrm{Zn}(s. + \mathrm{H_2S}(g) \qquad \Delta G^\circ = 201{,}3\ \mathrm{kJ} + -33{,}4\ \mathrm{kJ} = 167{,}9\ \mathrm{kJ}$

La reacción acoplada presenta un cambio de energía libre positivo y por tanto no es espontánea.

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es el cambio de energía libre estándar para la reacción a continuación? ¿Se espera que la reacción sea espontánea en condiciones estándar?

$$\mathrm{FeS}(s) + \mathrm{O_2}(g) \rightarrow \mathrm{Fe}(s) + \mathrm{SO_2}(g)$$

Respuesta:

-199,7 kJ; espontánea

Dependencia de la temperatura de la espontaneidad

Como se demostró anteriormente en la sección de este capítulo sobre la entropía, la espontaneidad de un proceso puede depender de la temperatura del sistema. Las transiciones de fase, por ejemplo, se producirán de forma espontánea en un sentido u otro en función de la temperatura de la sustancia en cuestión. Asimismo, algunas reacciones químicas también pueden presentar espontaneidades dependientes de la temperatura. Para ilustrar este concepto, se considera la ecuación que relaciona el cambio de energía libre con los cambios de entalpía y entropía del proceso:

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

La espontaneidad de un proceso, reflejada en el signo aritmético de su cambio de energía libre, viene determinada entonces por los signos de los cambios de entalpía y entropía y, en algunos casos, por la temperatura absoluta. Como T es la temperatura absoluta (kelvin), solo puede tener valores positivos. Por lo tanto, existen cuatro posibilidades con respecto a los signos de los cambios de entalpía y entropía:

1. **Tanto Δ*H* como Δ*S* son positivos.** Esta condición describe un proceso endotérmico que implica un aumento de la entropía del sistema. En este caso, Δ*G* será negativo si la magnitud del término *T*Δ*S* es mayor que Δ*H*. Si el término *T*Δ*S* es menor que Δ*H*, el cambio de energía libre será positivo. Este proceso es *espontáneo a altas temperaturas y no espontáneo a bajas temperaturas.*
2. **Tanto Δ*H* como Δ*S* son negativos.** Esta condición describe un proceso exotérmico que implica una disminución de la entropía del sistema. En este caso, Δ*G* será negativo si la magnitud del término *T*Δ*S* es menor que Δ*H*. Si la magnitud del término *T*Δ*S* es mayor que Δ*H*, el cambio de energía libre será positivo. Este proceso es *espontáneo a bajas temperaturas y no espontáneo a altas temperaturas.*
3. **Δ*H* es positivo y Δ*S* es negativo.** Esta condición describe un proceso endotérmico que implica una disminución de la entropía del sistema. En este caso, Δ*G* será positivo independientemente de la temperatura. Este proceso es *no espontáneo a todas las temperaturas.*
4. **Δ*H* es negativo y Δ*S* es positivo.** Esta condición describe un proceso exotérmico que implica un aumento de la entropía del sistema. En este caso, Δ*G* será negativo independientemente de la temperatura. Este proceso es

espontáneo a todas las temperaturas.

Estos cuatro escenarios se resumen en la Figura 16.12.

Resumen de los cuatro escenarios de cambios de entalpía y entropía

	$\Delta H > 0$ (endotérmico)	$\Delta H < 0$ (exotérmico)
$\Delta S > 0$ (aumento de la entropía)	$\Delta G < 0$ a alta temperatura $\Delta G > 0$ a baja temperatura El proceso es espontáneo a alta temperatura	$\Delta G < 0$ a cualquier temperatura El proceso es espontáneo a cualquier temperatura
$\Delta S < 0$ (disminución de la entropía)	$\Delta G > 0$ a cualquier temperatura El proceso es no espontáneo a cualquier temperatura	$\Delta G < 0$ a baja temperatura $\Delta G > 0$ a alta temperatura El proceso es espontáneo a baja temperatura

FIGURA 16.12 Existen cuatro posibilidades en cuanto a los signos de los cambios de entalpía y entropía.

EJEMPLO 16.10

Predecir la dependencia de la temperatura de la espontaneidad

La combustión incompleta del carbono se describe mediante la siguiente ecuación:

$$2\mathrm{C}(s) + \mathrm{O_2}(g) \longrightarrow 2\mathrm{CO}(g)$$

¿Cómo depende la espontaneidad de este proceso de la temperatura?

Solución

Los procesos de combustión son exotérmicos ($\Delta H < 0$). Esta reacción en particular implica un aumento de la entropía debido al aumento de la cantidad de especies gaseosas que la acompaña (ganancia neta de un mol de gas, $\Delta S > 0$). Por lo tanto, la reacción es espontánea ($\Delta G < 0$) a todas las temperaturas.

Compruebe lo aprendido

Los populares calentadores de manos químicos generan calor mediante la oxidación del hierro en el aire:

$$4\mathrm{Fe}(s) + 3\mathrm{O_2}(g) \longrightarrow 2\mathrm{Fe_2O_3}(s).$$

¿Cómo depende la espontaneidad de este proceso de la temperatura?

Respuesta:

ΔH y ΔS son negativos; la reacción es espontánea a bajas temperaturas.

Al considerar las conclusiones extraídas sobre la dependencia de la temperatura de la espontaneidad, es importante tener en cuenta lo que significan los términos "alto" y "bajo". Como estos términos son adjetivos, las temperaturas en cuestión se consideran altas o bajas en relación con alguna temperatura de referencia. Un proceso no espontáneo a una temperatura, pero espontáneo a otra, sufrirá necesariamente un cambio de "espontaneidad" (reflejado en su ΔG) al variar la temperatura. Esto se ilustra claramente mediante una presentación gráfica de la ecuación de cambio de energía libre, en la que ΔG se representa en el eje y en función de T en el eje x:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$y = b + mx$$

Este gráfico se muestra en la Figura 16.13. Un proceso cuyos cambios de entalpía y entropía tienen el mismo signo aritmético mostrará una espontaneidad dependiente de la temperatura, tal y como representan las dos líneas amarillas del gráfico. Cada línea cruza de un dominio de espontaneidad (ΔG positivo o negativo) a otro a una temperatura característica del proceso en cuestión. Esta temperatura está representada por la intersección en x de la recta, es decir, el valor de T para el que ΔG es cero:

$$\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S$$

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Por lo tanto, decir que un proceso es espontáneo a temperaturas "altas" o "bajas" significa que la temperatura está por encima o por debajo, respectivamente, de la temperatura a la que Δ*G* para el proceso es cero. Como se ha señalado anteriormente, la condición de ΔG = 0 describe un sistema en equilibrio.

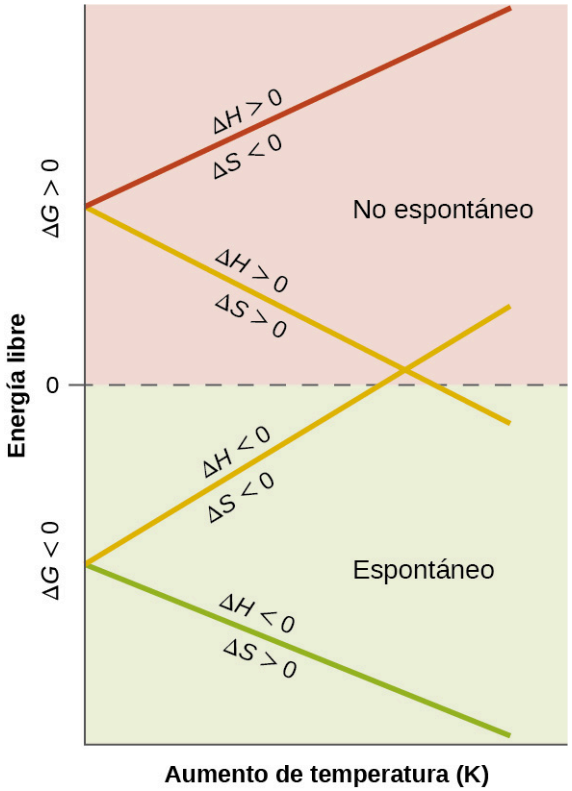


FIGURA 16.13 Estos gráficos muestran la variación de Δ*G* con la temperatura para las cuatro posibles combinaciones de signo aritmético para Δ*H* y Δ*S*.

EJEMPLO 16.11

Temperatura de equilibrio para una transición de fase

Como se define en el capítulo sobre líquidos y sólidos, el punto de ebullición de un líquido es la temperatura a la que sus fases líquida y gaseosa están en equilibrio (es decir, cuando la vaporización y la condensación se producen a igual velocidad). Utilice la información del Apéndice G para estimar el punto de ebullición del agua.

Solución

El proceso de interés es el siguiente cambio de fase:

$$\mathrm{H_2O}(l) \longrightarrow \mathrm{H_2O}(g)$$

Cuando este proceso está en equilibrio, Δ*G* = 0, por lo que se cumple lo siguiente:

$$0 = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \qquad \text{o} \qquad T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$$

Utilizando los datos termodinámicos estándar del Apéndice G,

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= 1\ \text{mol} \times \Delta H_\text{f}^\circ\,(\mathrm{H_2O}(g)) - 1\ \text{mol} \times \Delta H_\text{f}^\circ\,(\mathrm{H_2O}(l)) \\ &= (1\ \text{mol}) - 241{,}82\ \text{kJ/mol} - (1\ \text{mol})\,(-286{,}83\ \text{kJ/mol}) = 44{,}01\ \text{kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= 1\text{ mol} \times \Delta S^\circ(H_2O(g)) - 1\text{ mol} \times \Delta S^\circ(H_2O(l)) \\ &= (1\text{ mol})\,188{,}8\text{ J/K·mol} - (1\text{ mol})\,70{,}0\text{ J/K·mol} = 118{,}8\text{ J/K}\end{aligned}$$

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{44{,}01 \times 10^3\text{ J}}{118{,}8\text{ J/K}} = 370{,}5\text{ K} = 97{,}3\text{ °C}$$

El valor aceptado para el punto de ebullición normal del agua es de 373,2 K (100,0 °C), por lo que este cálculo coincide razonablemente. Observe que los valores de los datos de cambios de entalpía y entropía utilizados se obtuvieron a partir de datos estándar a 298 K (Apéndice G). Si lo desea, puede obtener resultados más precisos utilizando los cambios de entalpía y entropía determinados en el punto de ebullición real (o al menos más cerca de él).

Compruebe lo aprendido

Utilice la información del Apéndice G para estimar el punto de ebullición del CS_2.

Respuesta:

313 K (valor aceptado 319 K)

Energía libre y equilibrio

El cambio de energía libre de un proceso puede considerarse como una medida de su fuerza impulsora. Un valor negativo de ΔG representa una fuerza impulsora para el proceso en la dirección de avance, mientras que un valor positivo representa una fuerza impulsora para el proceso en la dirección inversa. Cuando ΔG es cero, las fuerzas impulsoras hacia adelante y hacia atrás son iguales, y el proceso ocurre en ambas direcciones a la misma tasa (el sistema está en equilibrio).

En el capítulo sobre el equilibrio se introdujo el *cociente de reacción*, Q, como una medida conveniente del estado de un sistema en equilibrio. Recuerde que Q es el valor numérico de la expresión de la acción de la masa para el sistema, y que puede utilizar su valor para identificar la dirección en la que procederá una reacción para alcanzar el equilibrio. Cuando Q es menor que la constante de equilibrio, K, la reacción procederá en dirección hacia adelante hasta que se alcance el equilibrio y $Q = K$. Por el contrario, si $Q > K$, el proceso procederá en dirección inversa hasta que se alcance el equilibrio.

El cambio de energía libre para un proceso que tiene lugar con reactivos y productos presentes en *condiciones no estándar* (presiones distintas de 1 bar, concentraciones distintas de 1 M) se relaciona con el cambio de energía libre estándar según esta ecuación:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

R es la constante de los gases (8,314 J/K mol), T es la temperatura kelvin o absoluta y Q es el cociente de reacción. Para los equilibrios en fase gaseosa, se utiliza el cociente de reacción basado en la presión, Q_P. El cociente de reacción basado en la concentración, Q_C, se utiliza para los equilibrios en fase condensada. Esta ecuación puede utilizarse para predecir la espontaneidad de un proceso bajo cualquier conjunto de condiciones, como se ilustra en el Ejemplo 16.12.

EJEMPLO 16.12

Calcular ΔG en condiciones no estándar

¿Cuál es el cambio de energía libre para el proceso mostrado aquí bajo las condiciones especificadas?

T = 25 °C, $P_{N_2} = 0{,}870$ atm, $P_{H_2} = 0{,}250$ atm, y $P_{NH_3} = 12{,}9$ atm

$$2NH_3(g) \longrightarrow 3H_2(g) + N_2(g) \qquad \Delta G^\circ = 33{,}0\text{ kJ/mol}$$

Solución

La ecuación que relaciona el cambio de energía libre con el cambio de energía libre estándar y el cociente de reacción puede utilizarse directamente:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = 33{,}0\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + \left(8{,}314\ \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \times 298\ \text{K} \times \ln \frac{\left(0{,}250^3\right) \times 0{,}870}{12{,}9^2}\right)$$

$$= 9.680\ \frac{\text{J}}{\text{mol}}\ \text{o}\ 9{,}68\ \text{kJ/mol}$$

Como el valor calculado para ΔG es positivo, la reacción no es espontánea en estas condiciones.

Compruebe lo aprendido

Calcule el cambio de energía libre para esta misma reacción a 875 °C en una mezcla de 5,00 L que contiene 0,100 mol de cada gas. ¿La reacción es espontánea en estas condiciones?

Respuesta:

ΔG = -123,5 kJ/mol; sí

Para un sistema en equilibrio, $Q = K$ y $\Delta G = 0$, y la ecuación anterior puede escribirse como

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K \qquad \text{(en equilibrio)}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \qquad \text{o} \qquad K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

Esta forma de la ecuación proporciona un vínculo útil entre estas dos propiedades termodinámicas esenciales, y puede utilizarse para derivar las constantes de equilibrio a partir de los cambios de energía libre estándar y viceversa. Las relaciones entre los cambios de energía libre estándar y las constantes de equilibrio se resumen en la Tabla 16.4.

Relaciones entre los cambios de energía libre estándar y las constantes de equilibrio

K	$\Delta G°$	Composición de una mezcla de equilibrio
> 1	< 0	Los productos son más abundantes
< 1	> 0	Los reactivos son más abundantes
= 1	= 0	Los reactivos y los productos son comparativamente abundantes

TABLA 16.4

EJEMPLO 16.13

Calcular una constante de equilibrio mediante el cambio de energía libre estándar

Dado que las energías libres estándar de formación de $Ag^+(aq)$, $Cl^-(aq)$ y $AgCl(s)$ son 77,1 kJ/mol, -131,2 kJ/mol y -109,8 kJ/mol, respectivamente, calcule el producto de solubilidad, K_{sp}, para el AgCl.

Solución

La reacción de interés es la siguiente:

$$\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq) \qquad K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

El cambio de energía libre estándar para esta reacción se calcula primero utilizando las energías libres de formación estándar para sus reactivos y productos:

$$\Delta G^\circ = \left[\Delta G_f^\circ\left(\text{Ag}^+(aq)\right) + \Delta G_f^\circ\left(\text{Cl}^-(aq)\right)\right] - \left[\Delta G_f^\circ\left(\text{AgCl}(s)\right)\right]$$
$$= [77{,}1\ \text{kJ/mol} - 131{,}2\ \text{kJ/mol}] - [-109{,}8\ \text{kJ/mol}] = 55{,}7\ \text{kJ/mol}$$

La constante de equilibrio de la reacción puede derivarse entonces de su cambio de energía libre estándar:

$$K_{\text{sp}} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{55{,}7 \times 10^3 \text{ J/mol}}{8{,}314 \text{ J/mol-K} \times 298{,}15 \text{ K}}\right) = \exp(-22{,}470) = e^{-22{,}470} = 1{,}74 \times 10^{-10}$$

Este resultado concuerda razonablemente con el valor proporcionado en el Apéndice J.

Compruebe lo aprendido

Utilice los datos termodinámicos proporcionados en el Apéndice G para calcular la constante de equilibrio para la disociación del tetróxido de dinitrógeno a 25 °C.

$$2\text{NO}_2(g) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(g)$$

Respuesta:

$K = 6{,}9$

Para ilustrar mejor la relación entre estos dos conceptos termodinámicos esenciales, consideremos la observación de que las reacciones proceden espontáneamente en una dirección que finalmente establece el equilibrio. Como puede demostrarse trazando la energía libre frente a la extensión de la reacción (por ejemplo, como se refleja en el valor de Q), el equilibrio se establece cuando la energía libre del sistema se minimiza (Figura 16.14). Si un sistema está formado por reactivos y productos en cantidades no equilibradas ($Q \neq K$), la reacción procederá espontáneamente en la dirección necesaria para establecer el equilibrio.

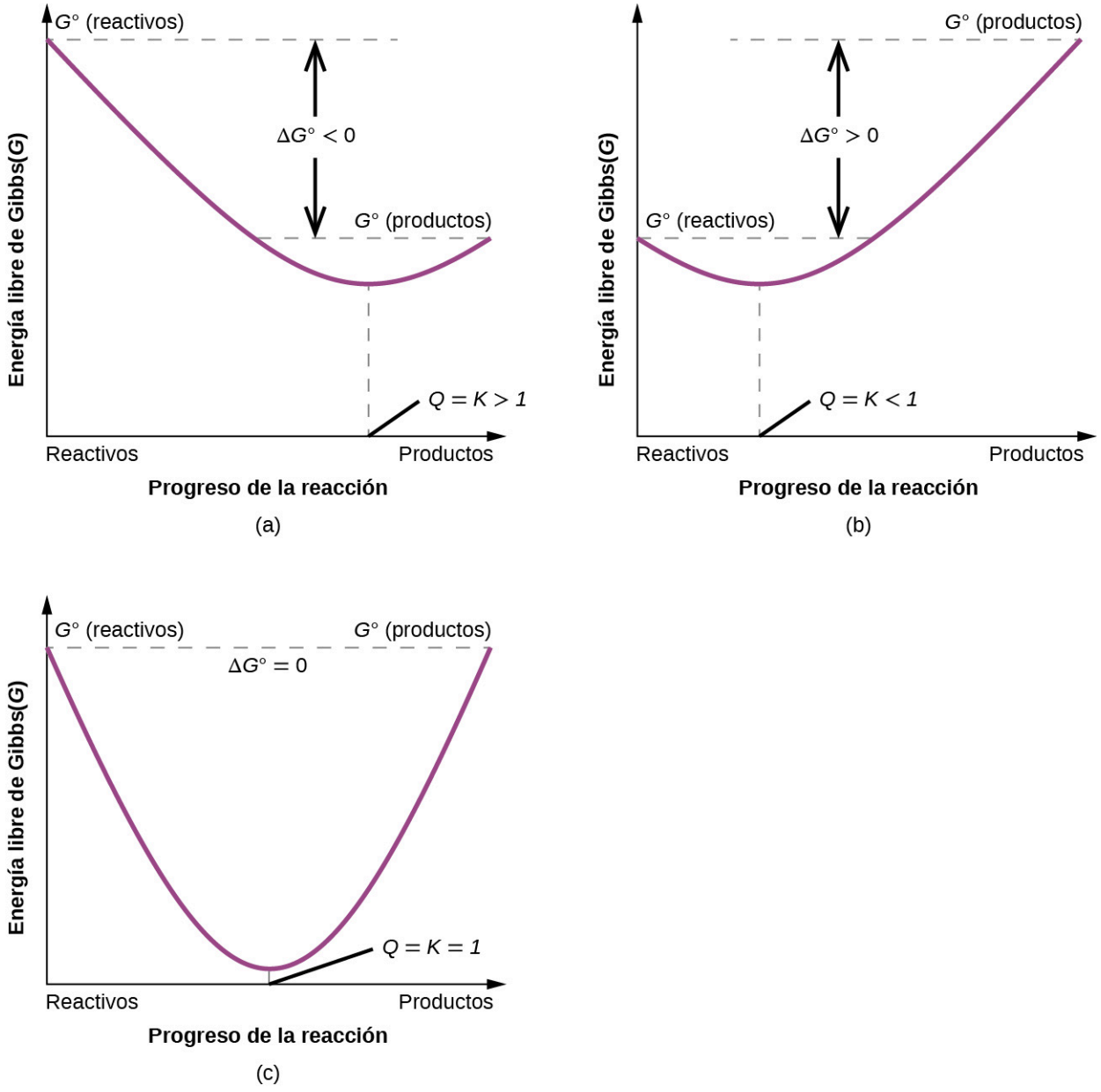


FIGURA 16.14 Estos gráficos muestran la energía libre frente al progreso de la reacción para sistemas cuyos cambios de energía libre estándar son (a) negativos, (b) positivos y (c) cero. Los sistemas que no están en equilibrio procederán espontáneamente en cualquier dirección que sea necesaria para minimizar la energía libre y establecer el equilibrio.

Términos clave

cambio de energía libre de Gibbs (*G*) propiedad termodinámica definida en términos de entalpía y entropía del sistema; todos los procesos espontáneos implican una disminución de *G*.

cambio de energía libre estándar (Δ*G*°) cambio en la energía libre para un proceso que ocurre en condiciones estándar (1 bar de presión para los gases, 1 M de concentración para las soluciones).

cambio de entropía estándar (Δ*S*°) cambio de entropía para una reacción calculada mediante las entropías estándar

cambio espontáneo proceso que tiene lugar sin un aporte continuo de energía de una fuente externa

energía libre estándar de formación (ΔG_f°) cambio en la energía libre que acompaña a la formación de un mol de sustancia a partir de sus elementos en sus estados estándar.

entropía (*S*) función de estado que es una medida de la dispersión de materia o energía dentro de un sistema, determinada por el número de microestados del sistema; a menudo se describe como una medida del desorden del sistema

entropía estándar (*S*°) entropía para un mol de una sustancia a 1 bar de presión; los valores tabulados suelen determinarse a 298,15 K

microestado posible configuración o disposición de la materia y la energía dentro de un sistema

proceso no espontáneo proceso que requiere un aporte continuo de energía de una fuente externa

proceso reversible proceso que tiene lugar tan lentamente que es capaz de invertir su dirección en respuesta a un cambio infinitesimal de las condiciones; construcción hipotética que solo puede ser aproximada por procesos reales

segunda ley de la termodinámica todos los procesos espontáneos implican un aumento de la entropía del universo

tercera ley de la termodinámica la entropía de un cristal perfecto en el cero absoluto (0 K) es cero

Ecuaciones clave

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

$$S = k \ln W$$

$$\Delta S = k \ln \frac{W_f}{W_i}$$

$$\Delta S^\circ = \sum \nu S^\circ(\text{productos}) - \sum \nu S^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = \Delta S_{sys} + \frac{q_{surr}}{T}$$

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

Resumen

16.1 Espontaneidad

Los procesos químicos y físicos tienen una tendencia natural a producirse en una dirección bajo ciertas condiciones. Un proceso espontáneo se produce sin necesidad de un aporte continuo de energía de alguna fuente externa, mientras que un proceso no espontáneo lo requiere. Los sistemas que experimentan un proceso espontáneo pueden o no experimentar una ganancia o una pérdida de energía, pero experimentarán un cambio en la forma en que se distribuye la materia o la energía dentro del sistema.

16.2 Entropía

La entropía (*S*) es una función de estado que puede relacionarse con el número de microestados de un sistema (el número de formas en que puede disponerse el sistema) y con el cociente entre el calor reversible y la temperatura kelvin. Puede interpretarse como una medida de la dispersión o distribución de la materia o la energía en un sistema, y a menudo se describe como una representación del "desorden" del sistema.

Para una sustancia determinada, la entropía depende de la fase con $S_{sólido} < S_{líquido} < S_{gas}$. Para diferentes sustancias en el mismo estado físico a una temperatura determinada, la entropía suele ser mayor para los átomos más pesados o las moléculas más complejas. La entropía aumenta cuando un sistema se calienta y cuando se forman soluciones. Utilizando estas pautas, se puede predecir de forma fiable el signo de los cambios de entropía de algunas reacciones químicas y cambios físicos.

16.3 La segunda y la tercera ley de la termodinámica

La segunda ley de la termodinámica establece que un proceso espontáneo aumenta la entropía del universo, $S_{univ} > 0$. Si $\Delta S_{univ} < 0$, el proceso es no espontáneo, y si $\Delta S_{univ} = 0$, el sistema está en equilibrio. La tercera ley de la termodinámica establece que el cero de la entropía es el de un sólido cristalino perfecto y puro a 0 K. Con un solo microestado posible, la entropía es cero. Podemos calcular el cambio de entropía estándar para un proceso utilizando los valores de entropía estándar para los reactivos y productos involucrados en el proceso.

16.4 Energía libre

La energía libre de Gibbs (G) es una función de estado definida únicamente con respecto a las cantidades del sistema y puede utilizarse para predecir la espontaneidad de un proceso. Un valor negativo de ΔG indica un proceso espontáneo; un ΔG positivo indica un proceso no espontáneo; y un ΔG de cero indica que el sistema está en equilibrio. Son posibles varios enfoques para el cálculo de los cambios de energía libre.

Ejercicios

16.1 Espontaneidad

1. ¿Qué es una reacción espontánea?

2. ¿Qué es una reacción no espontánea?

3. Indique si los siguientes procesos son espontáneos o no.
(a) Congelación del agua líquida a una temperatura inferior a su punto de congelación
(b) Congelación del agua líquida a una temperatura superior a su punto de congelación
(c) La combustión de gasolina
(d) Una pelota lanzada al aire
(e) Una gota de lluvia que cae al suelo
(f) Oxidación del hierro en una atmósfera húmeda

4. Un globo lleno de helio se desinfla espontáneamente de la noche a la mañana cuando los átomos de He se difunden a través de la pared del globo. Describa la redistribución de materia o energía que acompaña a este proceso.

5. Muchos materiales plásticos son polímeros orgánicos que contienen carbono e hidrógeno. La oxidación de estos plásticos en el aire para formar dióxido de carbono y agua es un proceso espontáneo; sin embargo, los materiales plásticos tienden a persistir en el ambiente. Explique.

16.2 Entropía

6. En la Figura 16.8 se muestran todas las distribuciones y microestados posibles para cuatro partículas diferentes compartidas entre dos cajas. Determine el cambio de entropía, ΔS, si las partículas se distribuyen inicialmente de manera uniforme entre las dos cajas, pero al redistribuirse todas terminan en la caja (b).

7. En la Figura 16.8 se muestran todas las distribuciones y microestados posibles para cuatro partículas diferentes compartidas entre dos cajas. Determine el cambio de entropía, ΔS, para el sistema cuando se convierte de la distribución (b) a la distribución (d).

8. ¿Cómo se relaciona el proceso descrito en el punto anterior con el sistema mostrado en la Figura 16.4?

9. Consideremos un sistema similar al de la Figura 16.8, excepto que contiene seis partículas en lugar de cuatro. ¿Cuál es la probabilidad de que todas las partículas estén en una sola de las dos cajas del caso? Compare esto con la probabilidad similar para el sistema de cuatro partículas que hemos deducido que es igual a $\frac{1}{8}$. ¿Qué nos dice esta comparación sobre sistemas aún más grandes?

10. Considere el sistema mostrado en la Figura 16.9. ¿Cuál es el cambio de entropía para el proceso en el que la energía está inicialmente asociada solo a la partícula A, pero en el estado final la energía se distribuye entre dos partículas diferentes?

11. Considere el sistema mostrado en la Figura 16.9. ¿Cuál es el cambio de entropía para el proceso en el que la energía está inicialmente asociada a las partículas A y B, y la energía se distribuye entre dos partículas en cajas diferentes (una en A-B, la otra en C-D)?

12. Ordene los siguientes conjuntos de sistemas en orden de entropía creciente. Supongamos un mol de cada sustancia y la misma temperatura para cada miembro de un conjunto.
(a) $H_2(g)$, $HBrO_4(g)$, $HBr(g)$
(b) $H_2O(l)$, $H_2O(g)$, $H_2O(s)$
(c) $He(g)$, $Cl_2(g)$, $P_4(g)$

13. A temperatura ambiente, la entropía de los halógenos aumenta de I_2 a Br_2 a Cl_2. Explique.

14. Consideremos dos procesos: la sublimación de $I_2(s)$ y la fusión de $I_2(s)$ (Nota: este último proceso puede ocurrir a la misma temperatura pero a una presión algo mayor).
$I_2(s) \longrightarrow I_2(g)$
$I_2(s) \longrightarrow I_2(l)$
¿Es ΔS positivo o negativo en estos procesos? ¿En cuál de los procesos será mayor la magnitud del cambio de entropía?

15. Indique qué sustancia de los pares dados tiene el mayor valor de entropía. Explique sus elecciones.
(a) $C_2H_5OH(l)$ o $C_3H_7OH(l)$
(b) $C_2H_5OH(l)$ o $C_2H_5OH(g)$
(c) $2H(g)$ o $H(g)$

16. Prediga el signo del cambio de entropía para los siguientes procesos.
(a) Se calienta un cubo de hielo hasta casi su punto de fusión.
(b) El aliento exhalado forma niebla en una mañana fría.
(c) La nieve se derrite.

17. Prediga el signo del cambio de entropía para los siguientes procesos. Dé una razón para su predicción.
(a) $Na^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow NaCl(s)$
(b) $2Fe(s) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow Fe_2O_2(s)$
(c) $2C_6H_{14}(l) + 19O_2(g) \longrightarrow 14H_2O(g) + 12CO_2(g)$

18. Escriba la ecuación química balanceada para la combustión del metano, $CH_4(g)$, para obtener dióxido de carbono y vapor de agua. Explique por qué es difícil predecir si el ΔS es positivo o negativo para esta reacción química.

19. Escriba la ecuación química balanceada para la combustión del benceno, $C_6H_6(l)$, para obtener dióxido de carbono y vapor de agua. ¿Espera que el ΔS sea positivo o negativo en este proceso?

16.3 La segunda y la tercera ley de la termodinámica

20. ¿Cuál es la diferencia entre ΔS y $\Delta S°$ para un cambio químico?

21. Calcule $\Delta S°$ para los siguientes cambios.
(a) $SnCl_4(l) \longrightarrow SnCl_4(g)$
(b) $CS_2(g) \longrightarrow CS_2(l)$
(c) $Cu(s) \longrightarrow Cu(g)$
(d) $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$
(e) $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$
(f) $2HCl(g) + Pb(s) \longrightarrow PbCl_2(s) + H_2(g)$
(g) $Zn(s) + CuSO_4(s) \longrightarrow Cu(s) + ZnSO_4(s)$

22. Determine el cambio de entropía para la combustión del etanol líquido, C_2H_5OH, en las condiciones estándar para producir dióxido de carbono gaseoso y agua líquida.

23. Determine el cambio de entropía para la combustión del propano gaseoso, C_3H_8, bajo las condiciones estándar para producir dióxido de carbono gaseoso y agua.

24. Las reacciones de "termita" se han utilizado para soldar piezas metálicas como los rieles del ferrocarril y en el refinado de metales. Una de estas reacciones de termita es $Fe_2O_3(s) + 2Al(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2Fe(s)$. ¿Es la reacción espontánea a temperatura ambiente en condiciones estándar? Durante la reacción, el entorno absorbe 851,8 kJ/mol de calor.

25. Utilizando los valores correspondientes de $S°$ que figuran en el Apéndice G, calcule $\Delta S°_{298}$ para los siguientes cambios:
(a) $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$
(b) $N_2(g) + \frac{5}{2}O_2(g) \longrightarrow N_2O_5(g)$

26. A partir de la siguiente información, determine $\Delta S°$ para lo siguiente:

$N(g) + O(g) \longrightarrow NO(g)$ $\quad \Delta S° =$con dígito d?

$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$ $\quad \Delta S° = 24{,}8$ J/K

$N_2(g) \longrightarrow 2N(g)$ $\quad \Delta S° = 115{,}0$ J/K

$O_2(g) \longrightarrow 2O(g)$ $\quad \Delta S° = 117{,}0$ J/K

27. Calculando ΔS_{univ} a cada temperatura, determine si la fusión de 1 mol de NaCl(*s*) es espontánea a 500 °C y a 700 °C.

$S°_{NaCl(s)} = 72{,}11 \frac{J}{mol \cdot K}$ $\quad S°_{NaCl(l)} = 95{,}06 \frac{J}{mol \cdot K}$ $\quad \Delta H°_{fusión} = 27{,}95$ kJ/mol

¿Qué suposiciones se hacen sobre la información termodinámica (valores de entropía y entalpía) que se utiliza para resolver este problema?

28. Utilice los datos de entropía estándar del Apéndice G para determinar el cambio de entropía para cada una de las siguientes reacciones. Todos los procesos se producen en las condiciones estándar y a 25 °C.

(a) $MnO_2(s) \longrightarrow Mn(s) + O_2(g)$

(b) $H_2(g) + Br_2(l) \longrightarrow 2HBr(g)$

(c) $Cu(s) + S(g) \longrightarrow CuS(s)$

(d) $2LiOH(s) + CO_2(g) \longrightarrow Li_2CO_3(s) + H_2O(g)$

(e) $CH_4(g) + O_2(g) \longrightarrow C(s,\ \text{grafito}) + 2H_2O(g)$

(f) $CS_2(g) + 3Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(g) + S_2Cl_2(g)$

29. Utilice los datos de entropía estándar del Apéndice G para determinar el cambio de entropía para cada una de las siguientes reacciones. Todos los procesos se producen en las condiciones estándar y a 25 °C.

(a) $C(s,\ \text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$

(b) $O_2(g) + N_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$

(c) $2Cu(s) + S(g) \longrightarrow Cu_2S(s)$

(d) $CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s)$

(e) $Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \longrightarrow 2Fe(s) + 3CO_2(g)$

(f) $CaSO_4 \cdot 2H_2O(s) \longrightarrow CaSO_4(s) + 2H_2O(g)$

16.4 Energía libre

30. ¿Cuál es la diferencia entre ΔG y $\Delta G°$ en un cambio químico?

31. Una reacción tiene $\Delta H°$ = 100 kJ/mol y $\Delta S° = 250$ J/mol-K. ¿La reacción es espontánea a temperatura ambiente? Si no es así, ¿en qué condiciones de temperatura se volverá espontánea?

32. Explique qué ocurre cuando una reacción comienza con $\Delta G < 0$ (negativo) y llega al punto en que $\Delta G = 0$.

33. Utilice los datos de la energía libre de formación estándar del Apéndice G para determinar el cambio de energía libre para cada una de las siguientes reacciones, que se llevan a cabo en condiciones de estado estándar y a 25 °C. Identifique cada una como espontánea o no espontánea en estas condiciones.

(a) $MnO_2(s) \longrightarrow Mn(s) + O_2(g)$

(b) $H_2(g) + Br_2(l) \longrightarrow 2HBr(g)$

(c) $Cu(s) + S(g) \longrightarrow CuS(s)$

(d) $2LiOH(s) + CO_2(g) \longrightarrow Li_2CO_3(s) + H_2O(g)$

(e) $CH_4(g) + O_2(g) \longrightarrow C(s,\ \text{grafito}) + 2H_2O(g)$

(f) $CS_2(g) + 3Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(g) + S_2Cl_2(g)$

34. Utilice los datos de energía libre estándar del Apéndice G para determinar el cambio de energía libre para cada una de las siguientes reacciones, que se llevan a cabo en condiciones de estado estándar y a 25 °C. Identifique cada una como espontánea o no espontánea en estas condiciones.

(a) $C(s,\ \text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$

(b) $O_2(g) + N_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$

(c) $2Cu(s) + S(g) \longrightarrow Cu_2S(s)$

(d) $CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s)$

(e) $Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \longrightarrow 2Fe(s) + 3CO_2(g)$

(f) $CaSO_4 \cdot 2H_2O(s) \longrightarrow CaSO_4(s) + 2H_2O(g)$

35. Dada:

$P_4(s) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$ $\Delta G^\circ = -2697{,}0$ kJ/mol

$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$ $\Delta G^\circ = -457{,}18$ kJ/mol

$6H_2O(g) + P_4O_{10}(s) \longrightarrow 4H_3PO_4(l)$ $\Delta G^\circ = -428{,}66$ kJ/mol

(a) Determine la energía libre estándar de formación, ΔG_f°, para el ácido fosfórico.

(b) ¿Cómo se compara tu resultado calculado con el valor del Apéndice G? Explique.

36. ¿Es la formación de ozono ($O_3(g)$) a partir de oxígeno ($O_2(g)$) espontánea a temperatura ambiente en condiciones de estado estándar?

37. Consideremos la descomposición del óxido de mercurio(II) rojo en condiciones de estado estándar

$2HgO(s, \text{ rojo}) \longrightarrow 2Hg(l) + O_2(g)$

(a) ¿Es la descomposición espontánea en condiciones de estado estándar?

(b) ¿Por encima de qué temperatura la reacción se vuelve espontánea?

38. Entre otras cosas, un combustible ideal para los propulsores de control de un vehículo espacial debe descomponerse en una reacción exotérmica espontánea cuando se expone al catalizador apropiado. Evalúe las siguientes sustancias en condiciones de estado estándar como candidatas adecuadas para los combustibles.

(a) Amoníaco: $2NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3H_2(g)$

(b) Diborano: $B_2H_6(g) \longrightarrow 2B(g) + 3H_2(g)$

(c) Hidracina: $N_2H_4(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2(g)$

d) Peróxido de hidrógeno: $H_2O_2(l) \longrightarrow H_2O(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$

39. Calcule ΔG° para cada una de las siguientes reacciones a partir de la constante de equilibrio a la temperatura dada.

(a) $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$ $T = 2.000\ ^\circ C$ $K_p = 4{,}1 \times 10^{-4}$

(b) $H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$ $T = 400\ ^\circ C$ $K_p = 50{,}0$

(c) $CO_2(g) + H_2(g) \longrightarrow CO(g) + H_2O(g)$ $T = 980\ ^\circ C$ $K_p = 1{,}67$

(d) $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$ $T = 900\ ^\circ C$ $K_p = 1{,}04$

(e) $HF(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + F^-(aq)$ $T = 25\ ^\circ C$ $K_p = 7{,}2 \times 10^{-4}$

(f) $AgBr(s) \longrightarrow Ag^+(aq) + Br^-(aq)$ $T = 25\ ^\circ C$ $K_p = 3{,}3 \times 10^{-13}$

40. Calcule ΔG° en cada una de las siguientes reacciones a partir de la constante de equilibrio a la temperatura dada.

(a) $Cl_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2BrCl(g)$ $T = 25\ ^\circ C$ $K_p = 4{,}7 \times 10^{-2}$

(b) $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ $T = 500\ ^\circ C$ $K_p = 48{,}2$

(c) $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$ $T = 60\ ^\circ C$ $K_p = 0{,}196$

(d) $CoO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Co(s) + CO_2(g)$ $T = 550\ ^\circ C$ $K_p = 4{,}90 \times 10^2$

(e)

$CH_3NH_2(aq) + H_2O(l) \longrightarrow CH_3NH_3^+(aq) + OH^-(aq)$ $T = 25\ ^\circ C$ $K_p = 4{,}4 \times 10^{-4}$

(f) $PbI_2(s) \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2I^-(aq)$ $T = 25\ ^\circ C$ $K_p = 8{,}7 \times 10^{-9}$

41. Calcule la constante de equilibrio a 25 °C para cada una de las siguientes reacciones a partir del valor de ΔG° dado.

(a) $O_2(g) + 2F_2(g) \longrightarrow 2OF_2(g)$ $\Delta G^\circ = -9{,}2$ kJ

(b) $I_2(s) + Br_2(l) \longrightarrow 2IBr(g)$ $\Delta G^\circ = 7{,}3$ kJ

(c) $2LiOH(s) + CO_2(g) \longrightarrow Li_2CO_3(s) + H_2O(g)$ $\Delta G^\circ = -79$ kJ

(d) $N_2O_3(g) \longrightarrow NO(g) + NO_2(g)$ $\Delta G^\circ = -1{,}6$ kJ

(e) $SnCl_4(l) \longrightarrow SnCl_4(l)$ $\Delta G^\circ = 8{,}0$ kJ

42. Calcule la constante de equilibrio a 25 °C para cada una de las siguientes reacciones a partir del valor de ΔG° dado.

(a) $I_2(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2ICl(g)$ $\Delta G^\circ = -10{,}88$ kJ

(b) $H_2(g) + I_2(s) \longrightarrow 2HI(g)$ $\Delta G^\circ = 3{,}4$ kJ

(c) $CS_2(g) + 3Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(g) + S_2Cl_2(g)$ $\Delta G^\circ = -39$ kJ

(d) $2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$ $\Delta G^\circ = -141{,}82$ kJ

(e) $CS_2(g) \longrightarrow CS_2(l)$ $\Delta G^\circ = -1{,}88$ kJ

43. Calcule la constante de equilibrio a la temperatura dada.
(a) $O_2(g) + 2F_2(g) \longrightarrow 2F_2O(g)$ $(T = 100\ °C)$
(b) $I_2(s) + Br_2(l) \longrightarrow 2IBr(g)$ $(T = 0{,}0\ °C)$
(c) $2LiOH(s) + CO_2(g) \longrightarrow Li_2CO_3(s) + H_2O(g)$ $(T = 575\ °C)$
(d) $N_2O_3(g) \longrightarrow NO(g) + NO_2(g)$ $(T = -10{,}0\ °C)$
(e) $SnCl_4(l) \longrightarrow SnCl_4(g)$ $(T = 200\ °C)$

44. Calcule la constante de equilibrio a la temperatura dada.
(a) $I_2(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2ICl(g)$ $(T = 100\ °C)$
(b) $H_2(g) + I_2(s) \longrightarrow 2HI(g)$ $(T = 0{,}0\ °C)$
(c) $CS_2(g) + 3Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(g) + S_2Cl_2(g)$ $(T = 125\ °C)$
(d) $2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$ $(T = 675\ °C)$
(e) $CS_2(g) \longrightarrow CS_2(l)$ $(T = 90\ °C)$

45. Considere la siguiente reacción a 298 K:
$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ $K_P = 0{,}142$
¿Cuál es el cambio de energía libre estándar a esta temperatura? Describa lo que ocurre con el sistema inicial, en el que los reactivos y los productos están en estados estándar, a medida que se acerca al equilibrio.

46. Determine el punto de ebullición normal (en kelvin) del diclorometano, CH_2Cl_2. Encuentre el punto de ebullición real utilizando Internet o alguna otra fuente, y calcule el porcentaje de error en la temperatura. Explique las diferencias, si las hay, entre ambos valores.

47. ¿En qué condiciones $N_2O_3(g) \longrightarrow NO(g) + NO_2(g)$ es espontánea?

48. A temperatura ambiente, la constante de equilibrio (K_w) para la autoionización del agua es de $1{,}00 \times 10^{-14}$. Utilizando esta información, calcule el cambio de energía libre estándar para la reacción acuosa del ion de hidrógeno con el ion de hidróxido para producir agua. (Pista: la reacción es la inversa de la reacción de autoionización).

49. El sulfuro de hidrógeno es un contaminante que se encuentra en el gas natural. Tras su eliminación, se convierte en azufre por la reacción $2H_2S(g) + SO_2(g) \rightleftharpoons \frac{3}{8}S_8(s,\ \text{rómbico}) + 2H_2O(l)$. ¿Cuál es la constante de equilibrio para esta reacción? ¿La reacción es endotérmica o exotérmica?

50. Considere la descomposición del $CaCO_3(s)$ en $CaO(s)$ y $CO_2(g)$. ¿Cuál es la presión parcial de equilibrio del CO_2 a temperatura ambiente?

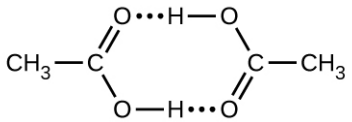
51. En el laboratorio, el cloruro de hidrógeno ($HCl(g)$) y el amoníaco ($NH_3(g)$) a menudo se escapan de las botellas de sus soluciones y reaccionan para formar el cloruro de amonio ($NH_4Cl(s)$), el esmalte blanco que a menudo se ve en la cristalería. Suponiendo que el número de moles de cada gas que escapa a la habitación es el mismo, ¿cuál es la máxima presión parcial de HCl y NH_3 en el laboratorio a temperatura ambiente? (Pista: Las presiones parciales serán iguales y están en su valor máximo cuando están en equilibrio).

52. El benceno puede prepararse a partir del acetileno. $3C_2H_2(g) \rightleftharpoons C_6H_6(g)$. Determine la constante de equilibrio a 25 °C y a 850 °C. ¿Es la reacción espontánea a cualquiera de estas temperaturas? ¿Por qué no se encuentra todo el acetileno como benceno?

53. El dióxido de carbono se descompone en CO y O_2 a temperaturas elevadas. ¿Cuál es la presión parcial de equilibrio del oxígeno en una muestra a 1.000 °C para la que la presión inicial de CO_2 fuera de 1,15 atm?

54. El tetracloruro de carbono, un importante disolvente industrial, se prepara mediante la cloración del metano a 850 K.
$CH_4(g) + 4Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(g) + 4HCl(g)$
¿Cuál es la constante de equilibrio para la reacción a 850 K? ¿Habría que calentar o enfriar el recipiente de reacción para mantener constante la temperatura de la reacción?

55. El ácido acético, CH_3CO_2H, puede formar un dímero, $(CH_3CO_2H)_2$, en la fase gaseosa.
$2CH_3CO_2H(g) \longrightarrow (CH_3CO_2H)_2(g)$
El dímero se mantiene unido por dos enlaces de hidrógeno con una fuerza total de 66,5 kJ por mol de dímero.



A 25 °C, la constante de equilibrio para la dimerización es de $1{,}3 \times 10^3$ (presión en atm). ¿Cuál es el $\Delta S°$ para la reacción?

56. Determine el ΔG° para las siguientes reacciones.
(a) El pentacloruro de antimonio se descompone a 448 °C. La reacción es
$\mathrm{SbCl_5}(g) \longrightarrow \mathrm{SbCl_3}(g) + \mathrm{Cl_2}(g)$
Una mezcla en equilibrio en un matraz de 5,00 L a 448 °C contiene 3,85 g de $SbCl_5$, 9,14 g de $SbCl_3$ y 2,84 g de Cl_2.
(b) Las moléculas de cloro se disocian según esta reacción:
$\mathrm{Cl_2}(g) \longrightarrow 2\mathrm{Cl}(g)$
1,00 % de las moléculas de Cl_2 se disocian a 975 K y una presión de 1,00 atm.

57. Dado que el ΔG_f° para $Pb^{2+}(aq)$ y $Cl^{-}(aq)$ es de -24,3 kJ/mol y -131,2 kJ/mol respectivamente, determine el producto de solubilidad, K_{sp}, para $PbCl_2(s)$.

58. Determine el cambio de energía libre estándar, ΔG_f°, para la formación de $S^{2-}(aq)$ dado que el ΔG_f° para $Ag^{+}(aq)$ y $Ag_2S(s)$ son 77,1 kJ/mol y -39,5 kJ/mol respectivamente, y el producto de solubilidad para $Ag_2S(s)$ es 8×10^{-51}.

59. Determine el cambio de entalpía estándar, el cambio de entropía y el cambio de energía libre para la conversión del diamante en grafito. Discuta la espontaneidad de la conversión con respecto a los cambios de entalpía y entropía. Explique por qué no se observa que el diamante se transforme espontáneamente en grafito.

60. La evaporación de un mol de agua a 298 K tiene un cambio de energía libre estándar de 8,58 kJ
$\mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_2O}(g) \qquad \Delta G^{\circ} = 8{,}58 \text{ kJ}$
(a) La evaporación del agua en condiciones termodinámicas estándar, ¿es espontánea?
(b) Determine la constante de equilibrio, K_P en este proceso físico.
(c) Al calcular ΔG, determine si la evaporación del agua a 298 K es espontánea cuando la presión parcial del agua, $P_{\mathrm{H_2O}}$, es 0,011 atm.
(d) Si la evaporación del agua siempre fuera no espontánea a temperatura ambiente, la ropa mojada nunca se secaría cuando se colocara en el exterior. Para que la ropa se seque, ¿cuál debe ser el valor de $P_{\mathrm{H_2O}}$ en el aire?

61. En la glucólisis, la reacción de la glucosa (Glu) para formar glucosa-6-fosfato (G6P) requiere la presencia del trifosfato de adenosina (ATP), tal como se describe en la siguiente ecuación
$\mathrm{Glu} + \mathrm{ATP} \longrightarrow \mathrm{G6P} + \mathrm{ADP} \qquad \Delta G^{\circ} = \text{-}17 \text{ kJ}$
En este proceso, el ATP se convierte en difosfato de adenosina (ADP) resumido en la siguiente ecuación
$\mathrm{ATP} \longrightarrow \mathrm{ADP} \qquad \Delta G^{\circ} = \text{-}30 \text{ kJ}$
Determine el cambio de energía libre estándar para la siguiente reacción y explique por qué el ATP es necesario para impulsar este proceso
$\mathrm{Glu} \longrightarrow \mathrm{G6P} \qquad \Delta G^{\circ} = \text{con dígito d?}$

62. Una de las reacciones importantes en la vía bioquímica de la glucólisis es la reacción de la glucosa-6-fosfato (G6P) para formar fructosa-6-fosfato (F6P):
$\mathrm{G6P} \rightleftharpoons \mathrm{F6P} \qquad \Delta G^{\circ} = 1{,}7 \text{ kJ}$
(a) ¿La reacción es espontánea o no espontánea en condiciones termodinámicas estándar?
(b) Las condiciones termodinámicas estándar implican que las concentraciones de G6P y F6P sean de 1 *M*; sin embargo, en una célula típica, ni siquiera se acercan a estos valores. Calcule ΔG cuando las concentraciones de G6P y F6P son 120 µ*M* y 28 µ*M* respectivamente, y discuta la espontaneidad de la reacción directa en estas condiciones. Supongamos que la temperatura es de 37 °C.

63. Sin hacer un cálculo numérico, determine cuál de los siguientes elementos reducirá el cambio de energía libre para la reacción, es decir, lo hará menos positivo o más negativo, cuando se aumente la temperatura. Explique.
(a) $\mathrm{N_2}(g) + 3\mathrm{H_2}(g) \longrightarrow 2\mathrm{NH_3}(g)$
(b) $\mathrm{HCl}(g) + \mathrm{NH_3}(g) \longrightarrow \mathrm{NH_4Cl}(s)$
(c) $(\mathrm{NH_4})_2\mathrm{Cr_2O_7}(s) \longrightarrow \mathrm{Cr_2O_3}(s) + 4\mathrm{H_2O}(g) + \mathrm{N_2}(g)$
(d) $2\mathrm{Fe}(s) + 3\mathrm{O_2}(g) \longrightarrow \mathrm{Fe_2O_3}(s)$

64. Cuando se añade cloruro de amonio al agua y se agita, se disuelve espontáneamente y la solución resultante se siente fría. Sin hacer ningún cálculo, deduzca los signos de ΔG, ΔH y ΔS para este proceso, y justifique sus elecciones.

65. Una fuente importante de cobre es el mineral de cobre, la calcocita, una forma de sulfuro de cobre(I). Cuando se calienta, el Cu_2S se descompone para formar cobre y azufre descrito por la siguiente ecuación:
$\mathrm{Cu_2S}(s) \longrightarrow \mathrm{Cu}(s) + \mathrm{S}(s)$
(a) Determine ΔG° para la descomposición del $Cu_2S(s)$.
(b) La reacción del azufre con el oxígeno produce dióxido de azufre como único producto. Escriba una ecuación que describa esta reacción y determine ΔG° para el proceso.
(c) La producción de cobre a partir de la calcosina se realiza mediante la tostación del Cu_2S en aire para producir el Cu. Combinando las ecuaciones de las partes (a) y (b), escriba la ecuación que describe la tostación de la calcocita, y explique por qué el acoplamiento de estas reacciones permite un proceso más eficiente para la producción del cobre.

66. ¿Qué pasa con ΔG (se vuelve más negativo o más positivo) para las siguientes reacciones químicas cuando se aumenta la presión parcial de oxígeno?
(a) $\mathrm{S}(s) + \mathrm{O_2}(g) \longrightarrow \mathrm{SO_2}(g)$
(b) $2\mathrm{SO_2}(g) + \mathrm{O_2}(g) \longrightarrow 2\mathrm{SO_3}(g)$
(c) $\mathrm{HgO}(s) \longrightarrow \mathrm{Hg}(l) + \mathrm{O_2}(g)$

CAPÍTULO 17
Electroquímica



FIGURA 17.1 Los vehículos eléctricos funcionan con baterías, dispositivos que aprovechan la energía de las reacciones redox espontáneas (créditos: modificación del trabajo de Robert Couse-Baker).

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

17.1 Repaso de química redox
17.2 Celdas galvánicas
17.3 Potenciales del electrodo y de la celda
17.4 Potencial, energía libre y equilibrio
17.5 Baterías y pilas de combustible
17.6 Corrosión
17.7 Electrólisis

INTRODUCCIÓN Otro capítulo de este texto introduce la química de las reacciones de reducción-oxidación (redox). Esta importante clase de reacción se define por los cambios en los estados de oxidación de uno o más elementos reactivos, e incluye un subconjunto de reacciones que implican la transferencia de electrones entre especies reactivas. Hacia finales del siglo XIX, los químicos empezaron a explorar formas de transferir estos electrones *de forma indirecta* a través de un circuito externo, en lugar de hacerlo directamente a través del contacto íntimo de los reactivos redox. En los dos siglos transcurridos desde entonces, el campo de la *electroquímica* ha evolucionado hasta aportar importantes conocimientos sobre los aspectos fundamentales de la química redox, así como una gran cantidad de tecnologías que van desde los procesos metalúrgicos a escala industrial hasta las robustas baterías recargables para vehículos eléctricos (Figura 17.1). En este capítulo se abordarán los conceptos esenciales de la electroquímica.

17.1 Repaso de química redox

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir los rasgos definitorios de la química redox
- Identificar el oxidante y el reductor de una reacción redox
- Balancear las ecuaciones químicas de las reacciones redox utilizando el método de la semirreacción

Dado que las reacciones que implican la transferencia de electrones son esenciales para el tema de la electroquímica, se ofrece aquí un breve repaso de la química redox que resume y amplía el contenido de un capítulo anterior del texto (vea el capítulo sobre estequiometría de las reacciones). Los lectores que deseen un repaso adicional deben remitirse al capítulo del texto sobre estequiometría de las reacciones.

Números de oxidación

Por definición, una reacción redox es aquella que conlleva cambios en el *número de oxidación* (o *estado de oxidación*) de uno o varios de los elementos implicados. El número de oxidación de un elemento en un compuesto es esencialmente una evaluación de cómo el entorno electrónico de sus átomos es diferente en comparación con los átomos del elemento puro. Según esta descripción, *el número de oxidación de un átomo de un elemento es igual a cero*. Para un átomo de un compuesto, *el número de oxidación es igual a la carga que tendría el átomo en el compuesto si este fuera iónico*. Según estas reglas, *la suma de los números de oxidación de todos los átomos de una molécula es igual a la carga de la molécula*. Para ilustrar este formalismo, se considerarán ejemplos de las dos clases de compuestos, iónicos y covalentes.

Los compuestos iónicos simples presentan los ejemplos más sencillos para ilustrar este formalismo, ya que por definición los números de oxidación de los elementos son numéricamente equivalentes a las cargas iónicas. El cloruro de sodio, NaCl, está compuesto por cationes Na^+ y aniones Cl^-, por lo que los números de oxidación del sodio y del cloro son, respectivamente, +1 y -1. El fluoruro de calcio, CaF_2, está compuesto por cationes Ca^{2+} y aniones F^-, por lo que los números de oxidación del calcio y del flúor son, respectivamente, +2 y -1.

Los compuestos covalentes requieren un uso más difícil del formalismo. El agua es un compuesto covalente cuyas moléculas están formadas por dos átomos de H enlazados por separado a un átomo de O central mediante enlaces covalentes polares O-H. Los electrones compartidos que componen un enlace O-H son más fuertemente atraídos por el átomo O más electronegativo, por lo que adquiere una carga negativa parcial en la molécula de agua (en relación con un átomo O del oxígeno elemental). En consecuencia, los átomos de H de una molécula de agua presentan cargas positivas parciales en comparación con los átomos de H del hidrógeno elemental. La suma de las cargas parciales negativas y positivas de cada molécula de agua es cero, y la molécula de agua es neutra.

Imagine que la polarización de los electrones compartidos dentro de los enlaces O-H del agua fuera completa al 100 %: el resultado sería la *transferencia* de electrones de H a O, y el agua sería un compuesto iónico formado por aniones O^{2-} y cationes H^+. Y por lo tanto, los números de oxidación del oxígeno y del hidrógeno en el agua son -2 y +1, respectivamente. Aplicando esta misma lógica al tetracloruro de carbono, CCl_4, se obtienen números de oxidación de +4 para el carbono y -1 para el cloro. En el ion de nitrato, NO_3^-, el número de oxidación del nitrógeno es +5 y el del oxígeno es -2, sumándose para igualar la carga 1- de la molécula:

$$(1\text{N átomo})\left(\frac{+5}{\text{N átomo}}\right)+(3\text{ O átomos})\left(\frac{-2}{\text{O átomo}}\right)=+5+-6=-1$$

Balancear las ecuaciones redox

La ecuación desbalanceada siguiente describe la descomposición del cloruro de sodio fundido:

$$\text{NaCl}(l)\longrightarrow\text{Na}(l)+\text{Cl}_2(g)\qquad\text{desbalanceada}$$

Esta reacción satisface el criterio de clasificación redox, ya que el número de oxidación del Na disminuye de +1 a 0 (sufre una *reducción*) y el del Cl aumenta de -1 a 0 (sufre una *oxidación*). La ecuación en este caso se balancea fácilmente por inspección, requiriendo coeficientes estequiométricos de 2 para el NaCl y el Na:

$$2\text{NaCl}(l)\longrightarrow2\text{Na}(l)+\text{Cl}_2(g)\qquad\text{balanceada}$$

Las reacciones redox que tienen lugar en soluciones acuosas se encuentran comúnmente en la electroquímica, y muchas involucran al agua o a sus iones característicos, $H^+(aq)$ y $OH^-(aq)$, como reactivos o productos. En estos casos, las ecuaciones que representan la reacción redox pueden ser muy difíciles de equilibrar por inspección, y es útil el uso de un enfoque sistemático llamado *método de la semirreacción*. Este enfoque implica los siguientes pasos:

1. Escribir ecuaciones esqueletales para las semirreacciones de oxidación y reducción.
2. Balancear cada semirreacción para todos los elementos excepto el H y el O.
3. Balancear cada semirreacción para el O añadiendo H_2O.
4. Balancear cada semirreacción para el H añadiendo H^+.
5. Balancear cada semirreacción para la carga añadiendo electrones.
6. Si es necesario, multiplique una o ambas semirreacciones para que el número de electrones consumidos en una sea igual al número producido en la otra.
7. Sume las dos semirreacciones y simplifique.
8. Si la reacción tiene lugar en un medio básico, añada iones de OH^- a la ecuación obtenida en el paso 7 para neutralizar los iones de H^+ (añada en igual número a ambos lados de la ecuación) y simplifique.

Los ejemplos siguientes demuestran la aplicación de este método a las ecuaciones de equilibrio para reacciones redox acuosas.

EJEMPLO 17.1

Balancear ecuaciones para reacciones redox en soluciones ácidas

Escriba la ecuación balanceada que representa la reacción entre el cobre sólido y el ácido nítrico para producir iones de cobre(II) acuosos y monóxido de nitrógeno gaseoso.

Solución

Siguiendo los pasos del método de semirreacción:

1. *Escriba ecuaciones esqueletales para las semirreacciones de oxidación y reducción.*
   oxidación: $\mathrm{Cu}(s) \longrightarrow \mathrm{Cu}^{2+}(aq)$
   reducción: $\mathrm{HNO_3}(aq) \longrightarrow \mathrm{NO}(g)$
2. *Balancee cada semirreacción para todos los elementos excepto el H y el O.*
   oxidación: $\mathrm{Cu}(s) \longrightarrow \mathrm{Cu}^{2+}(aq)$
   reducción: $\mathrm{HNO_3}(aq) \longrightarrow \mathrm{NO}(g)$
3. *Balancee cada semirreacción para el O añadiendo H_2O.*
   oxidación: $\mathrm{Cu}(s) \longrightarrow \mathrm{Cu}^{2+}(aq)$
   reducción: $\mathrm{HNO_3}(aq) \longrightarrow \mathrm{NO}(g) + \mathbf{2H_2O}(l)$
4. *Balancee cada semirreacción para el H añadiendo H^+.*
   oxidación: $\mathrm{Cu}(s) \longrightarrow \mathrm{Cu}^{2+}(aq)$
   reducción: $\mathbf{3H^+}(aq) + \mathrm{HNO_3}(aq) \longrightarrow \mathrm{NO}(g) + 2\mathrm{H_2O}(l)$
5. *Balancee cada semirreacción para la carga añadiendo electrones.*
   oxidación: $\mathrm{Cu}(s) \longrightarrow \mathrm{Cu}^{2+}(aq) + \mathbf{2e^-}$
   reducción: $\mathbf{3e^-} + 3\mathrm{H}^+(aq) + \mathrm{HNO_3}(aq) \longrightarrow \mathrm{NO}(g) + 2\mathrm{H_2O}(l)$
6. *Si es necesario, multiplique una o ambas semirreacciones para que el número de electrones consumidos en una sea igual al número producido en la otra.*
   oxidación (×3): $\mathbf{3}\mathrm{Cu}(s) \longrightarrow \mathbf{3}\mathrm{Cu}^{2+}(aq) + \mathbf{6}\cancel{\mathbf{2}}\mathrm{e}^-$
   reducción (×2): $\mathbf{6}\cancel{\mathbf{3}}\mathrm{e}^- + \mathbf{6}\cancel{\mathbf{3}}\mathrm{H}^+(aq) + \mathbf{2}\mathrm{HNO_3}(aq) \longrightarrow \mathbf{2}\mathrm{NO}(g) + \mathbf{4}\cancel{\mathbf{2}}\mathrm{H_2O}(l)$
7. *Sume las dos semirreacciones y simplifique.*
   $3\mathrm{Cu}(s) + \cancel{\mathbf{6e^-}} + 6\mathrm{H}^+(aq) + 2\mathrm{HNO_3}(aq) \longrightarrow 3\mathrm{Cu}^{2+}(aq) + \cancel{\mathbf{6e^-}} + 2\mathrm{NO}(g) + 4\mathrm{H_2O}(l)$
   $3\mathrm{Cu}(s) + 6\mathrm{H}^+(aq) + 2\mathrm{HNO_3}(aq) \longrightarrow 3\mathrm{Cu}^{2+}(aq) + 2\mathrm{NO}(g) + 4\mathrm{H_2O}(l)$
8. *Si la reacción tiene lugar en un medio básico, añada iones de OH^- a la ecuación obtenida en el paso 7 para neutralizar los iones de H^+ (añada en igual número a ambos lados de la ecuación) y simplifique.*
   Este paso no es necesario ya que la solución está estipulada como ácida.

La ecuación balanceada para la reacción en una solución ácida es entonces

$$3Cu(s) + 6H^+(aq) + 2HNO_3(aq) \longrightarrow 3Cu^{2+}(aq) + 2NO(g) + 4H_2O(l)$$

Compruebe lo aprendido

La reacción anterior se produce cuando se utiliza ácido nítrico relativamente diluido. Si se utiliza ácido nítrico concentrado, se produce dióxido de nitrógeno en lugar de monóxido de nitrógeno. Escriba una ecuación balanceada para esta reacción.

Respuesta:

$Cu(s) + 2H^+(aq) + 2HNO_3(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2NO_2(g) + 2H_2O(l)$

EJEMPLO 17.2

Balancear ecuaciones para reacciones redox en soluciones básicas

Escriba la ecuación balanceada que representa la reacción entre el ion de permanganato acuoso, MnO_4^-, y el hidróxido de cromo(III) sólido, $Cr(OH)_3$, para producir óxido de manganeso(IV) sólido, MnO_2, y el ion de cromato acuoso, CrO_4^{2-} La reacción tiene lugar en una solución básica.

Solución

Siguiendo los pasos del método de semirreacción:

1. *Escriba ecuaciones esqueletales para las semirreacciones de oxidación y reducción.*
   oxidación: $Cr(OH)_3(s) \longrightarrow CrO_4^{2-}(aq)$
   reducción: $MnO_4^-(aq) \longrightarrow MnO_2(s)$
2. *Balancee cada semirreacción para todos los elementos excepto el H y el O.*
   oxidación: $Cr(OH)_3(s) \longrightarrow CrO_4^{2-}(aq)$
   reducción: $MnO_4^-(aq) \longrightarrow MnO_2(s)$
3. *Balancee cada semirreacción para el O añadiendo H_2O.*
   oxidación: $\mathbf{H_2O}(l) + Cr(OH)_3(s) \longrightarrow CrO_4^{2-}(aq)$
   reducción: $MnO_4^-(aq) \longrightarrow MnO_2(s) + \mathbf{2H_2O}(l)$
4. *Balancee cada semirreacción para el H añadiendo H^+.*
   oxidación: $H_2O(l) + Cr(OH)_3(s) \longrightarrow CrO_4^{2-}(aq) + \mathbf{5H^+}(\boldsymbol{aq})$
   reducción: $\mathbf{4H^+}(\boldsymbol{aq}) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow MnO_2(s) + 2H_2O(l)$
5. *Balancee cada semirreacción para la carga añadiendo electrones.*
   oxidación: $H_2O(l) + Cr(OH)_3(s) \longrightarrow CrO_4^{2-}(aq) + 5H^+(aq) + \mathbf{3e^-}$
   reducción: $\mathbf{3e^-} + 4H^+(aq) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow MnO_2(s) + 2H_2O(l)$
6. *Si es necesario, multiplique una o ambas semirreacciones para que el número de electrones consumidos en una sea igual al número producido en la otra.*
   Este paso no es necesario porque el número de electrones ya está equilibrado.
7. *Sume las dos semirreacciones y simplifique.*
   $\cancel{\mathbf{H_2O}(l)} + Cr(OH)_3(s) + \cancel{3e^-} + \cancel{4H^+(aq)} + MnO_4^-(aq) \longrightarrow CrO_4^{2-}(aq) + \cancel{5}H^+(aq) + \cancel{3e^-} + MnO_2(s) + \mathbf{2}H_2O(l)$
   $Cr(OH)_3(s) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow CrO_4^{2-}(aq) + H^+(aq) + MnO_2(s) + H_2O(l)$
8. *Si la reacción tiene lugar en un medio básico, añada iones de OH^- a la ecuación obtenida en el paso 7 para neutralizar los iones de H^+ (añada en igual número a ambos lados de la ecuación) y simplifique.*
   $\mathbf{OH^-}(\boldsymbol{aq}) + Cr(OH)_3(s) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow CrO_4^{2-}(aq) + H^+(aq) + \mathbf{OH^-}(\boldsymbol{aq}) + MnO_2(s) + H_2O(l)$
   $OH^-(aq) + Cr(OH)_3(s) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow CrO_4^{2-}(aq) + MnO_2(s) + 2H_2O(l)$

Compruebe lo aprendido

El ion de permanganato acuoso también puede reducirse utilizando el ion de bromuro acuoso, Br^-, siendo los productos de esta reacción el óxido de manganeso(IV) sólido y el ion de bromato acuoso, BrO_3^-. Escriba la ecuación balanceada para esta reacción que ocurre en un medio básico.

Respuesta:

$$H_2O(l) + 2MnO_4^-(aq) + Br^-(aq) \longrightarrow 2MnO_2(s) + BrO_3^-(aq) + 2OH^-(aq)$$

17.2 Celdas galvánicas

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir la función de una celda galvánica y sus componentes
- Utilizar la notación de celdas para simbolizar la composición y construcción de celdas galvánicas

Como demostración del cambio químico espontáneo, la Figura 17.2 muestra el resultado de sumergir un alambre de cobre enrollado en una solución acuosa de nitrato de plata. Se produce espontáneamente un cambio gradual pero visualmente impresionante, ya que la solución inicialmente incolora se vuelve cada vez más azul, y el alambre de cobre, inicialmente liso, se cubre con un sólido gris poroso.

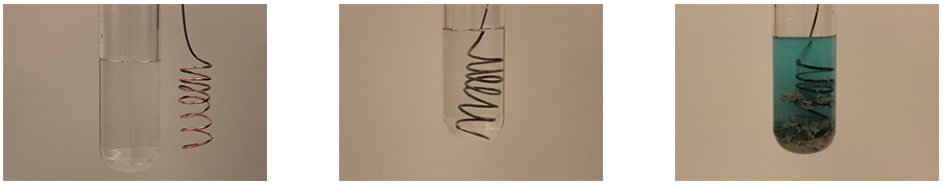


FIGURA 17.2 Un alambre de cobre y una solución acuosa de nitrato de plata (izquierda) se ponen en contacto (centro) y se produce una transferencia espontánea de electrones, creando $Cu^{2+}(aq)$ azul y $Ag(s)$ gris (derecha).

Estas observaciones son consistentes con (i) la oxidación del cobre elemental para producir iones de cobre(II), $Cu^{2+}(aq)$, que imparten un color azul a la solución, y (ii) la reducción de los iones de plata(I) para producir plata elemental, que se deposita como un sólido esponjoso en la superficie del alambre de cobre. Por lo tanto, *la transferencia directa de electrones desde el alambre de cobre a los iones de plata acuosos es espontánea* en las condiciones empleadas. Estas ecuaciones proporcionan un resumen de este sistema redox:

$$\begin{aligned} &\text{reacción global:} && Cu(s) + 2Ag^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s) \\ &\text{semirreacción de oxidación:} && Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^- \\ &\text{semirreacción de reducción:} && 2Ag^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2Ag(s) \end{aligned}$$

Considere la construcción de un dispositivo que contenga todos los reactivos y productos de un sistema redox como el que se muestra aquí, pero que impida el contacto físico entre los reactivos. Por lo tanto, se impide la transferencia directa de electrones; la transferencia, en cambio, tiene lugar de forma indirecta a través de un circuito externo que entra en contacto con los reactivos separados. Los dispositivos de este tipo se denominan generalmente *celdas electroquímicas*, y aquellos en los que se produce una reacción redox espontánea se llaman **celdas galvánicas** (o **celdas voltaicas**).

Una celda galvánica basada en la reacción espontánea entre el cobre y la plata(I) se representa en la Figura 17.3. La celda se compone de dos **semiceldas**, cada una de las cuales contiene el par redox conjugado ("pareja") de un único reactivo. La semicelda mostrada a la izquierda contiene el par Cu(0)/Cu(II) en forma de una lámina de cobre sólida y una solución acuosa de nitrato de cobre. La semicelda de la derecha contiene el par Ag(I)/Ag(0) como lámina de plata sólida y una solución acuosa de nitrato de plata. Un circuito externo se conecta a cada semicelda en su lámina sólida, lo que significa que la lámina de Cu y Ag funcionan cada una como un *electrodo*. Por definición, el **ánodo** de una celda electroquímica es el electrodo donde se produce la oxidación (en este caso, la lámina de Cu) y el **cátodo** es el electrodo donde se produce la reducción (la lámina de Ag). Las reacciones redox en una celda galvánica se producen solo en la interfaz entre la mezcla de reacción de cada semicelda y su electrodo. Para mantener los reactivos separados mientras se mantiene el equilibrio de carga, las dos soluciones de las semiceldas están conectadas por un tubo lleno de solución electrolítica inerte llamado **puente salino**. La reacción espontánea en esta celda produce cationes Cu^{2+} en la semicelda anódica y consume iones de Ag^+ en la semicelda catódica, lo que da lugar a un flujo compensatorio de iones inertes desde el puente salino que mantiene el equilibrio de carga. Las concentraciones crecientes de Cu^{2+} en la semicelda anódica se equilibran con la llegada de NO_3^- desde el puente salino, mientras que un flujo de Na^+ en la semicelda catódica compensa la disminución de la concentración de Ag^+.

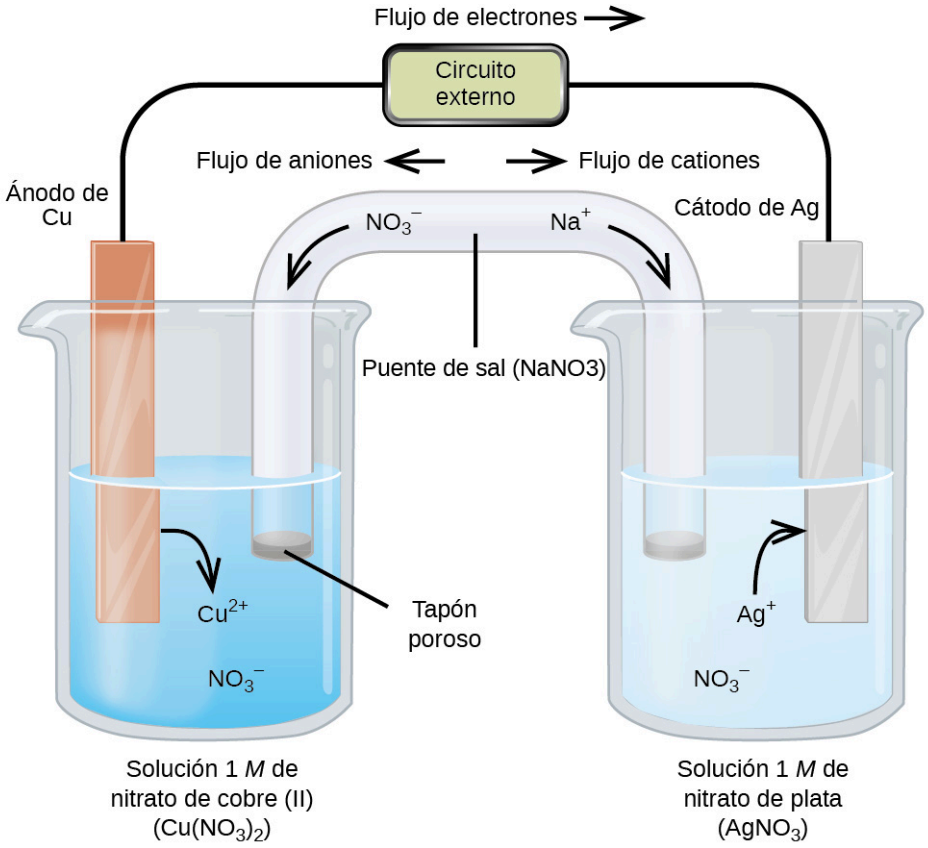


FIGURA 17.3 Una celda galvánica basada en la reacción espontánea entre iones de cobre y plata(I).

Notación de celdas

La simbología abreviada se utiliza habitualmente para representar una celda galvánica proporcionando información esencial sobre su composición y estructura. Estas representaciones simbólicas se denominan **notaciones de celdas** o **esquemas de celdas**, y se escriben siguiendo unas cuantas pautas:

- Los componentes relevantes de cada semicelda se representan mediante sus fórmulas químicas o símbolos de elementos.
- Todas las interfaces entre las fases de los componentes están representadas por líneas verticales paralelas; si hay dos o más componentes en la misma fase, sus fórmulas están separadas por comas.
- Por convención, el esquema comienza con el ánodo y procede de izquierda a derecha identificando las fases e interfaces que se encuentran dentro de la celda, terminando con el cátodo.

Una descripción verbal de la celda vista de ánodo a cátodo suele ser un primer paso útil para escribir su esquema. Por ejemplo, la celda galvánica mostrada en la Figura 17.3 consiste de un ánodo de cobre sólido sumergido en una solución acuosa de nitrato de cobre(II) que está conectada a través de un puente salino a una solución acuosa de nitrato de plata(I), inmersa en la cual hay un cátodo de plata sólida. Convirtiendo este enunciado en simbología siguiendo las pautas anteriores se obtiene el esquema de la celda:

$$\mathrm{Cu}(s)\,|\,1\ M\ \mathrm{Cu(NO_3)_2}(aq)\,\|\,1\ M\ \mathrm{AgNO_3}(aq)\,|\,\mathrm{Ag}(s).$$

Considere una celda galvánica diferente (vea la Figura 17.4) basada en la reacción espontánea entre el magnesio sólido y los iones de hierro(III) acuosos:

$$\begin{aligned}
&\text{reacción neta de la celda:} && \mathrm{Mg}(s) + 2\mathrm{Fe}^{3+}(aq) \longrightarrow \mathrm{Mg}^{2+}(aq) + 2\mathrm{Fe}^{2+}(aq)\\
&\text{semirreacción de oxidación:} && \mathrm{Mg}(s) \longrightarrow \mathrm{Mg}^{2+}(aq) + 2\mathrm{e}^-\\
&\text{semirreacción de reducción:} && 2\mathrm{Fe}^{3+}(aq) + 2\mathrm{e}^- \longrightarrow 2\mathrm{Fe}^{2+}(aq)
\end{aligned}$$

En esta celda, un ánodo de magnesio sólido se sumerge en una solución acuosa de cloruro de magnesio que se

conecta a través de un puente salino a una solución acuosa que contiene una mezcla de cloruro de hierro(III) y cloruro de hierro(II), inmersa en la cual hay un cátodo de platino. El esquema de la celda se escribe entonces como

$$\mathrm{Mg}(s)\,|\,0{,}1\ M\ \mathrm{MgCl_2}(aq)\,\|\,0{,}2\ M\ \mathrm{FeCl_3}(aq), 0{,}3\ M\ \mathrm{FeCl_2}(aq)\,|\,\mathrm{Pt}(s).$$

Observe que la semicelda catódica se diferencia de las otras consideradas hasta ahora en que su electrodo está compuesto por una sustancia (Pt) que no es ni reactivo ni producto de la reacción de la celda. Esto es necesario cuando ninguno de los miembros del par redox de la semicelda puede funcionar razonablemente como un electrodo, que debe ser eléctricamente conductor y estar en una fase separada de la solución de la semicelda. En este caso, ambos miembros del par redox son especies de soluto, por lo que el Pt se utiliza como un **electrodo inerte** que simplemente puede proporcionar o aceptar electrones a las especies redox en solución. Los electrodos construidos a partir de un miembro del par redox, como el ánodo de Mg en esta celda, se denominan **electrodos activos**.

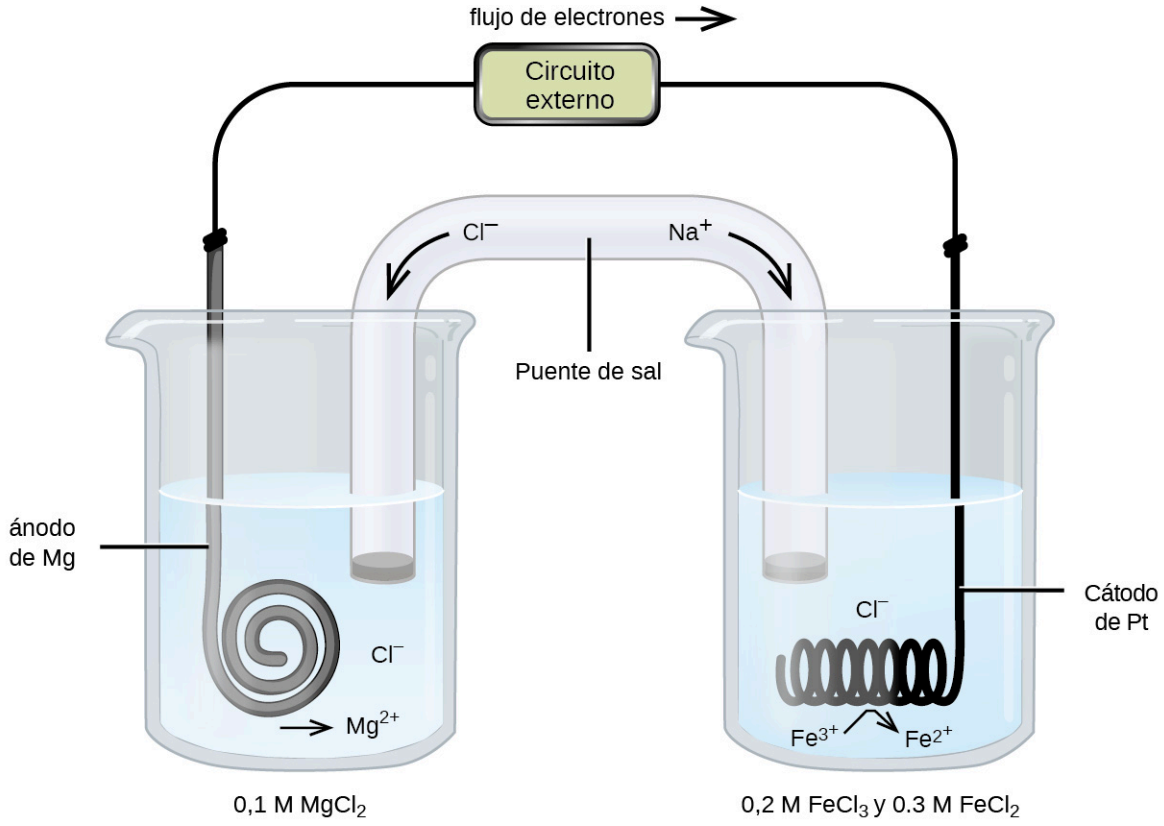


FIGURA 17.4 Una celda galvánica basada en la reacción espontánea entre iones de magnesio y de hierro(III).

EJEMPLO 17.3

Escribir esquemas de celdas galvánicas

Se fabrica una celda galvánica conectando dos semiceldas con un puente salino, en una se sumerge un alambre de cromo en una solución de 1 M de $CrCl_3$ y en la otra se sumerge un alambre de cobre en 1 M de $CuCl_2$. Suponiendo que el alambre de cromo funciona como un ánodo, escriba el esquema de esta celda junto con las ecuaciones para la semirreacción del ánodo, la semirreacción del cátodo y la reacción global de la celda.

Solución

Dado que se estipula que el alambre de cromo es el ánodo, el esquema comienza con él y procede de izquierda a derecha, simbolizando los demás componentes de la celda hasta terminar con el cátodo del alambre de cobre:

$$\mathrm{Cr}(s)\,|\,1\ M\ \mathrm{CrCl_3}(aq)\,\|\,1\ M\ \mathrm{CuCl_2}(aq)\,|\,\mathrm{Cu}(s).$$

Las semirreacciones de esta celda son

$$\text{ánodo (oxidación):} \quad \text{Cr}(s) \longrightarrow \text{Cr}^{3+}(aq) + 3\text{e}^-$$
$$\text{cátodo (reducción):} \quad \text{Cu}^{2+}(aq) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$$

Multiplicando para igualar el número de electrones perdidos por el Cr y ganados por el Cu^{2+} produce

$$\text{ánodo (oxidación):} \quad 2\text{Cr}(s) \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(aq) + 6\text{e}^-$$
$$\text{cátodo (reducción):} \quad 3\text{Cu}^{2+}(aq) + 6\text{e}^- \longrightarrow 3\text{Cu}(s)$$

Sumando las ecuaciones de semirreacción y simplificando se obtiene una ecuación para la reacción de la celda:

$$2\text{Cr}(s) + 3\text{Cu}^{2+}(aq) \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(aq) + 3\text{Cu}(s).$$

Compruebe lo aprendido

Omitiendo las concentraciones de los solutos y las identidades del ion espectador, escriba el esquema de una celda galvánica cuya reacción neta se muestra a continuación.

$$\text{Sn}^{4+}(aq) + \text{Zn}(s) \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(aq) + \text{Zn}^{2+}(aq)$$

Respuesta:

$\text{Zn}(s) \,|\, \text{Zn}^{2+}(aq) \,\|\, \text{Sn}^{4+}(aq), \text{Sn}^{2+}(aq) \,|\, \text{Pt}(s)$

17.3 Potenciales del electrodo y de la celda

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir y relacionar las definiciones de los potenciales del electrodo y de la celda
- Interpretar los potenciales de los electrodos en términos de las fuerzas relativas del oxidante y del reductor
- Calcular los potenciales de las celdas y predecir la espontaneidad redox utilizando los potenciales de electrodos estándar

A diferencia de la oxidación espontánea del cobre por iones de plata(I) acuosos descrita en el apartado 17.2, la inmersión de un alambre de cobre en una solución acuosa de iones de plomo(II) no produce ninguna reacción. Las dos especies, $Ag^+(aq)$ y $Pb^{2+}(aq)$, muestran así una clara diferencia en su actividad redox hacia el cobre: el ion de plata oxida espontáneamente el cobre, pero el ion de plomo no. Las celdas electroquímicas permiten cuantificar esta actividad redox relativa mediante una propiedad fácil de medir, el *potencial*. Esta propiedad se denomina más comúnmente *voltaje* cuando se refiere a aplicaciones eléctricas, y es una medida de energía que acompaña a la transferencia de carga. Los potenciales se miden en la unidad voltio, definida como un julio de energía por un culombio de carga, V = J/C.

Cuando se mide con fines electroquímicos, un potencial refleja la fuerza impulsora de un tipo específico de proceso de transferencia de carga, a saber, la transferencia de electrones entre reactivos redox. Teniendo en cuenta la naturaleza del potencial en este contexto, está claro que no se puede medir el potencial de una sola semicelda o de un solo electrodo; la "transferencia" de electrones requiere un donante y un receptor, en este caso un reductor y un oxidante, respectivamente. En cambio, el potencial de una semicelda solo puede evaluarse en relación con el de otra semicelda. Solo se puede medir la *diferencia de potencial* entre dos semiceldas, y estos potenciales medidos se denominan **potenciales de celda, E_{celda},** definidos como

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

donde $E_{cátodo}$ y $E_{ánodo}$ son los potenciales de dos semiceldas diferentes que funcionan como se especifica en los subíndices. Como en el caso de otras magnitudes termodinámicas, el **potencial estándar de celda, $E°_{celda}$,** es un potencial de celda medido cuando ambas semiceldas están en condiciones de estado estándar (concentraciones de 1 *M*, presiones de 1 bar, 298 K):

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$$

Para simplificar la recopilación y divulgación de los datos de potencial de las semirreacciones, la comunidad

científica ha designado una semicelda en particular para que sirva de referencia universal para las mediciones del potencial de la celda, asignándole un potencial de exactamente 0 V. Esta semicelda es el **electrodo estándar de hidrógeno (Standard Hydrogen Electrode, SHE)** y se basa en la semirreacción que se indica a continuación:

$$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$$

Un SHE típico contiene un electrodo de platino inerte sumergido en 1 *M* de H^+ acuoso exactamente y una corriente de gas burbujeante de H_2 a 1 bar de presión, todo ello mantenido a una temperatura de 298 K (vea la Figura 17.5).

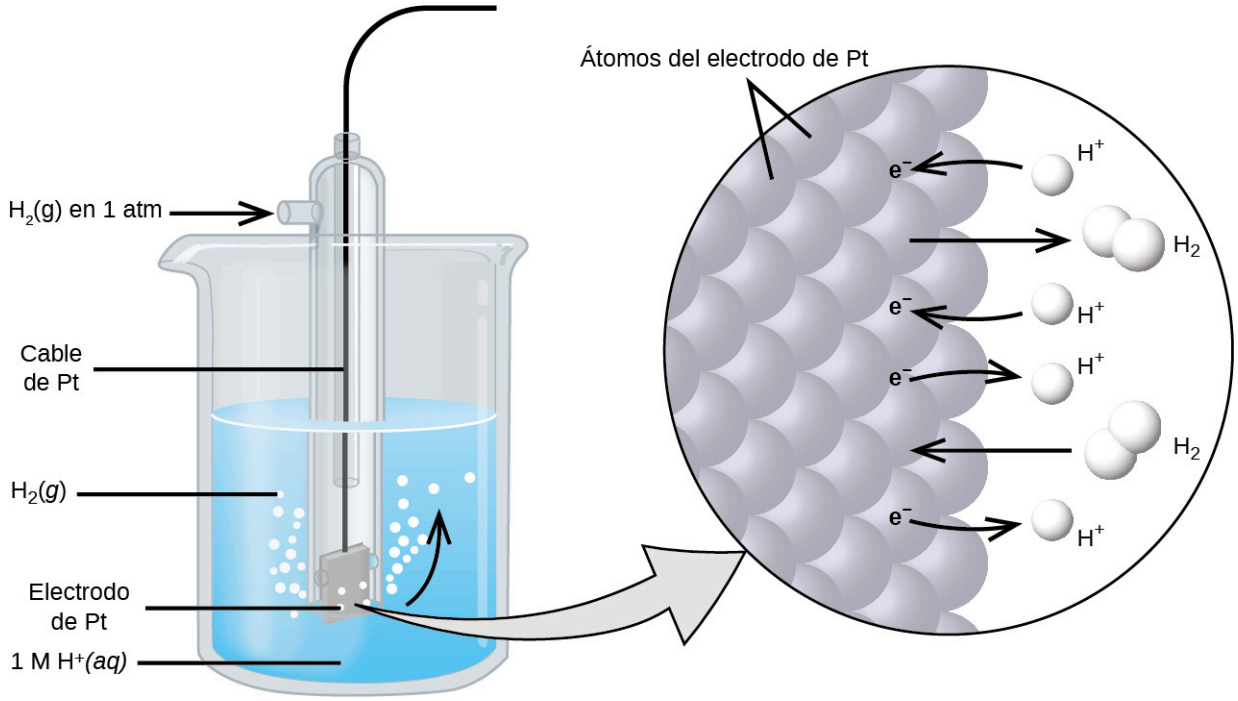


FIGURA 17.5 Un electrodo estándar de hidrógeno (SHE).

El potencial asignado del SHE permite definir un potencial convenientemente medido para una sola semicelda. El **potencial de electrodo (E_X)** para una semicelda *X* se define como *el potencial medido para una celda compuesta por X actuando como cátodo y el SHE actuando como ánodo*:

$$E_{celda} = E_X - E_{SHE}$$
$$E_{SHE} = 0\ V\ (definido)$$
$$E_{celda} = E_X$$

Cuando la semicelda *X* está en condiciones de estado estándar, su potencial es el **potencial de electrodo estándar, $E°_X$**. Dado que la definición de potencial de celda requiere que las semiceldas funcionen como cátodos, estos potenciales se denominan a veces *potenciales de reducción estándar.*

Este enfoque para medir los potenciales de los electrodos se ilustra en la Figura 17.6, que representa una celda compuesta por un SHE conectado a una semicelda de cobre(II) / cobre(0) en condiciones de estado estándar. Un voltímetro en el circuito externo permite medir la diferencia de potencial entre las dos semiceldas. Como la semicelda de Cu se designa como cátodo en la definición del potencial de la celda, se conecta a la entrada roja (positiva) del voltímetro, mientras que el ánodo designado de SHE se conecta a la entrada negra (negativa). Estas conexiones aseguran que el signo del potencial medido será consistente con las convenciones de signos de la electroquímica según las diversas definiciones discutidas anteriormente. Se mide un potencial de celda de +0,337 V, y así

$$E^\circ_{celda} = E^\circ_{Cu} = +0{,}337\ V$$

Como literatura de referencia se dispone de tabulaciones de los valores de E° de otras semiceldas medidas de

forma similar para permitir el cálculo de los potenciales de las celdas y la predicción de la espontaneidad de los procesos redox.

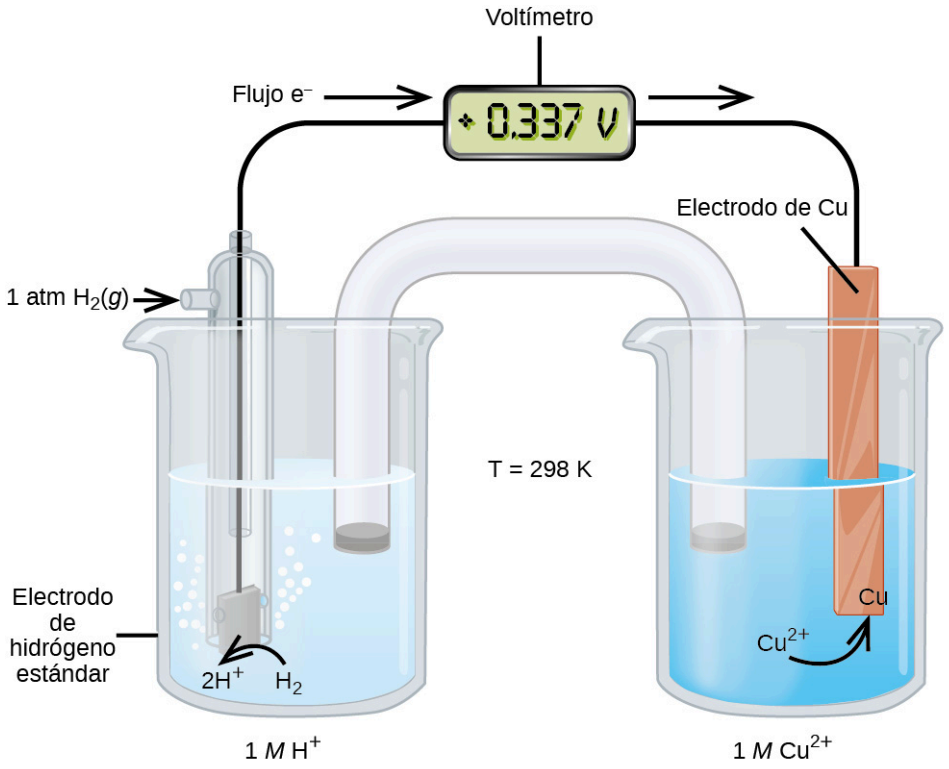


FIGURA 17.6 Una celda que permite la medición experimental del potencial de electrodo estándar para la semirreacción $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$

La Tabla 17.1 ofrece un listado de potenciales de electrodo estándar para una selección de semirreacciones en orden numérico, y en el Apéndice L se ofrece un listado alfabético más extenso.

Potenciales de reducción estándar seleccionados a 25 °C

Semirreacción	$E°$ (V)
$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$	+2,866
$PbO_2(s) + SO_4{}^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$	+1,69
$MnO_4{}^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	+1,507
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Au(s)$	+1,498
$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$	+1,35827
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$	+1,229
$Pt^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Pt(s)$	+1,20
$Br_2(aq) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$	+1,0873

TABLA 17.1

Semirreacción	$E°$ (V)
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0,7996
$Hg_2{}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l)$	+0,7973
$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0,771
$MnO_4{}^-(aq) + 2H_2O(l) + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$	+0,558
$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$	+0,5355
$NiO_2(s) + 2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow Ni(OH)_2(s) + 2OH^-(aq)$	+0,49
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0,34
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(aq)$	+0,26808
$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0,22233
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0,151
$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$	0,00
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0,1262
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$	-0,1375
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0,257
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Co(s)$	-0,28
$PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4{}^{2-}(aq)$	-0,3505
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0,4030
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0,447
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Cr(s)$	-0,744
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mn(s)$	-1,185
$Zn(OH)_2(s) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) + 2OH^-(aq)$	-1,245
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0,7618
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$	-1,662
$Mg^2(aq) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2,372

TABLA 17.1

Semirreacción	$E°$ (V)
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2,71
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ca(s)$	-2,868
$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ba(s)$	-2,912
$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	-2,931
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3,04

TABLA 17.1

EJEMPLO 17.4

Calcular los potenciales estándar de celda

¿Cuál es el potencial estándar de la celda galvánica mostrada en la Figura 17.3?

Solución

La celda en la Figura 17.3 es galvánica, la reacción espontánea de la celda implica la oxidación de su ánodo de cobre y la reducción de los iones de plata(I) en su cátodo de plata:

$$\begin{aligned}&\text{reacción de la celda:} && Cu(s) + 2Ag^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)\\ &\text{semirreacción anódica:} && Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-\\ &\text{semirreacción catódica:} && 2Ag^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2Ag(s)\end{aligned}$$

El potencial estándar de celda calculado como

$$\begin{aligned}E^\circ_{\text{celda}} &= E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}\\ &= E^\circ_{Ag} - E^\circ_{Cu}\\ &= 0{,}7996\ \text{V} - 0{,}34\ \text{V}\\ &= +0{,}46\ \text{V}\end{aligned}$$

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es el potencial estándar de celda que se espera si se sustituye la semicelda de cátodo de plata en la Figura 17.3 por una semicelda de plomo? $Pb^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$?

Respuesta:

-0,47 V

Interpretar los potenciales del electrodo y de la celda

Si pensamos detenidamente en las definiciones de los potenciales de la celda y del electrodo y en las observaciones del cambio redox espontáneo presentadas hasta ahora, se observa una relación significativa. En la sección anterior se describió la oxidación espontánea del cobre por iones de plata(I) acuosos, pero no se observó ninguna reacción con iones de plomo(II) acuosos. Los resultados de los cálculos en el Ejemplo 17.4 acaban de mostrar que *el proceso espontáneo se describe con un potencial de celda positivo* mientras que *el proceso no espontáneo presenta un potencial de celda negativo*. Y así, con respecto a la eficacia relativa ("fuerza") con la que los iones de Ag^+ y Pb^{2+} acuosos oxidan el Cu en condiciones estándar, *el oxidante más fuerte es el que presenta el mayor potencial de electrodo estándar, $E°$*. Dado que, por convención, los potenciales de electrodo son para procesos de reducción, un valor mayor de $E°$ corresponde a una mayor fuerza impulsora de la reducción de la especie (por lo tanto, una mayor eficacia de su acción como *agente oxidante* sobre alguna otra especie). Los valores negativos de

los potenciales de electrodo son simplemente una consecuencia de asignar un valor de 0 V al SHE, lo que indica que el reactivo de la semirreacción es un oxidante más débil que los iones de hidrógeno acuosos.

Si se aplica esta lógica a la lista ordenada numéricamente de los potenciales de electrodo estándar en la Tabla 17.1, se observa que esta lista está igualmente ordenada en función de la fuerza oxidante de las especies reactivas de la semirreacción, disminuyendo del oxidante más fuerte (el $E°$ más positivo) al oxidante más débil (el $E°$ más negativo). Las predicciones relativas a la espontaneidad de las reacciones redox en condiciones de estado estándar pueden entonces hacerse fácilmente simplemente comparando las posiciones relativas de sus entradas en la tabla. Por definición, $E°_{\text{celda}}$ es positivo cuando $E°_{\text{cátodo}} > E°_{\text{ánodo}}$, por lo que cualquier reacción redox en la que la entrada del oxidante esté por encima de la entrada del reductor se predice como espontánea.

La reconsideración de las dos reacciones redox en el Ejemplo 17.4 proporciona apoyo a este hecho. La entrada para la semirreacción plata(I) / plata(0) está por encima de la de la semirreacción cobre(II) / cobre(0), por lo que se predice que la oxidación del Cu por Ag^+ es espontánea ($E°_{\text{cátodo}} > E°_{\text{ánodo}}$ y, por lo tanto, $E°_{\text{celda}} > 0$). Por el contrario, la entrada de la semicelda de plomo(II) / plomo(0) está por debajo de la de cobre(II) / cobre(0), y la oxidación del Cu por el Pb^{2+} es no espontánea ($E°_{\text{cátodo}} < E°_{\text{ánodo}}$ y, por lo tanto, $E°_{\text{celda}} < 0$).

Recordando el capítulo de termodinámica, las espontaneidades de las reacciones directas e inversas de un proceso reversible muestran una relación recíproca: si un proceso es espontáneo en un sentido, es no espontáneo en el sentido contrario. Como indicador de espontaneidad para las reacciones redox, el potencial de una reacción de celda muestra una relación consecuente en su signo aritmético. *No* se observa la oxidación espontánea del cobre por los iones de plomo(II),

$$\text{Cu}(s) + \text{Pb}^{2+}(aq) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(aq) + \text{Pb}(s) \quad E^{\circ}_{firectd} = -0{,}47 \text{ V (negativo, no espontánea)}$$

por lo que se prevé que la reacción inversa, la oxidación del plomo por los iones de cobre(II), se produzca espontáneamente:

$$\text{Pb}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq) \longrightarrow \text{Pb}^{2+}(aq) + \text{Cu}(s) \quad E^{\circ}_{firectd} = +0{,}47 \text{ V (positivo, espontánea)}$$

Observe que al invertir el sentido de una reacción redox se intercambian efectivamente las identidades de las semirreacciones catódica y anódica, por lo que el potencial de la celda se calcula a partir de los potenciales de los electrodos en el orden de sustracción inverso al de la reacción directa. En la práctica, un voltímetro indicaría un potencial de -0,47 V con sus entradas roja y negra conectadas a los electrodos de Pb y Cu, respectivamente. Si se intercambiaran las entradas, el voltaje indicado sería de +0,47 V.

EJEMPLO 17.5

Predecir la espontaneidad redox

¿Se prevé que los iones de hierro (II) acuosos oxiden espontáneamente el cromo elemental en condiciones de estado estándar? Supongamos que las semirreacciones son las disponibles en la Tabla 17.1.

Solución

Refiriéndose a las semirreacciones tabuladas, la reacción redox en cuestión puede representarse mediante las siguientes ecuaciones:

$$\text{Cr}(s) + \text{Fe}^{2+}(aq) \longrightarrow \text{Cr}^{3+}(aq) + \text{Fe}(s).$$

La entrada del oxidante putativo, Fe^{2+}, aparece *por encima* de la entrada del reductor, Cr, por lo que se predice una reacción espontánea según el enfoque rápido descrito anteriormente. Si se apoya esta predicción calculando el potencial estándar de celda para esta reacción, se obtiene

$$\begin{aligned} E^{\circ}_{\text{celda}} &= E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} \\ &= E^{\circ}_{\text{Fe(II)}} - E^{\circ}_{\text{Cr}} \\ &= -0{,}447 \text{ V} - -0{,}744 \text{ V} = +0{,}297 \text{ V} \end{aligned}$$

El valor positivo del potencial estándar de celda indica que el proceso es espontáneo en condiciones de estado

estándar.

Compruebe lo aprendido

Utilice los datos de la Tabla 17.1 para predecir la espontaneidad de la oxidación del ion de bromuro por el yodo molecular en condiciones de estado estándar, apoyando la predicción mediante el cálculo del potencial estándar de celda para la reacción. Repita para la oxidación del ion de yoduro por el bromo molecular.

Respuesta:

$$\mathrm{I_2}(s) + 2\mathrm{Br^-}(aq) \longrightarrow 2\mathrm{I^-}(aq) + \mathrm{Br_2}(l) \qquad E^\circ_{\text{celda}} = -0{,}5518\ \text{V (no espontánea)}$$

$$\mathrm{Br_2}(s) + 2\mathrm{I^-}(aq) \longrightarrow 2\mathrm{Br^-}(aq) + \mathrm{I_2}(l) \qquad E^\circ_{\text{celda}} = +0{,}5518\ \text{V (espontánea)}$$

17.4 Potencial, energía libre y equilibrio

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Explicar las relaciones entre el potencial, el cambio de energía libre y las constantes de equilibrio
- Realizar cálculos que impliquen las relaciones entre los potenciales de celda, los cambios de energía libre y el equilibrio
- Utilizar la ecuación de Nernst para determinar los potenciales de celda en condiciones no estándar

Hasta ahora, en este capítulo, se ha descrito la relación entre el potencial de celda y la *espontaneidad* de la reacción, sugiriendo un vínculo con el cambio de energía libre para la reacción (vea el capítulo sobre termodinámica). Se presentó la interpretación de los potenciales como medidas de la *fuerza* de los oxidantes, lo que hace pensar en medidas similares de la fuerza ácido-base reflejadas en las constantes de equilibrio (vea el capítulo sobre los equilibrios ácido-base). Esta sección proporciona un resumen de las relaciones entre el potencial y las propiedades termodinámicas relacionadas ΔG y K.

E° y ΔG°

El cambio de energía libre estándar de un proceso, Δ*G*°, se definió en un capítulo anterior como el trabajo máximo que puede realizar un sistema, $w_{\text{máx}}$. En el caso de una reacción redox que tiene lugar dentro de una celda galvánica en condiciones de estado estándar, esencialmente todo el trabajo está asociado a la transferencia de los electrones del reductor al oxidante, w_{elec}:

$$\Delta G^\circ = w_{\text{máx.}} = w_{\text{elec}}$$

El trabajo asociado a la transferencia de electrones viene determinado por la cantidad total de carga (culombios) transferida y el potencial de celda:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ = w_{\text{elec}} &= -nFE^\circ_{\text{celda}} \\ \Delta G^\circ &= -nFE^\circ_{\text{celda}} \end{aligned}$$

donde *n* es el número de moles de electrones transferidos, *F* es la **constante de Faraday** y E°_{celda} es el potencial estándar de celda. La relación entre el cambio de energía libre y el potencial estándar de celda confirma las convenciones de signo y los criterios de espontaneidad discutidos anteriormente para ambas propiedades: las reacciones redox espontáneas presentan potenciales positivos y cambios de energía libre negativos.

E° y K

Combinando una relación derivada previamente entre ΔG° y K (vea el capítulo sobre termodinámica) y la ecuación anterior que relaciona ΔG° y E°_{celda} se obtiene lo siguiente:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{celda}} \\ E^\circ_{\text{celda}} &= \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln K \end{aligned}$$

Esta ecuación indica que las reacciones redox con potenciales estándar de celda grandes (positivos) avanzarán mucho hacia su finalización, alcanzando el equilibrio cuando la mayoría del reactivo se haya convertido en producto. Un resumen de las relaciones entre *E*°, Δ*G*° y *K* se representa en la Figura 17.7, y una tabla que correlaciona la

espontaneidad de la reacción con los valores de estas propiedades se proporciona en la Tabla 17.2.

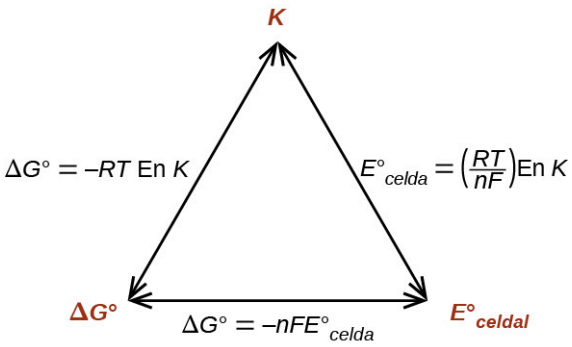


FIGURA 17.7 Gráfico que representa la relación entre tres importantes propiedades termodinámicas.

K	$\Delta G°$	$E°_{celda}$	
> 1	< 0	> 0	La reacción es espontánea en condiciones estándar Productos más abundantes en el equilibrio
< 1	> 0	< 0	La reacción es no espontánea en condiciones estándar Reactivos más abundantes en el equilibrio
= 1	= 0	= 0	La reacción está en equilibrio en condiciones estándar Reactivos y productos igualmente abundantes

TABLA 17.2

EJEMPLO 17.6

Constantes de equilibrio, potenciales estándar de celda y cambios de energía libre estándar

Utilice los datos del Apéndice L para calcular el potencial estándar de celda, el cambio de energía libre estándar y la constante de equilibrio para la siguiente reacción a 25 °C. Comente la espontaneidad de la reacción directa y la composición de una mezcla de equilibrio de reactivos y productos.

$$2Ag^+(aq) + Fe(s) \rightleftharpoons 2Ag(s) + Fe^{2+}(aq)$$

Solución

La reacción implica una reacción de reducción-oxidación, por lo que el potencial estándar de celda se puede calcular utilizando los datos del Apéndice L.

$$\begin{aligned}
&\text{ánodo (oxidación):} && Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^- && E°_{Fe^{2+}/Fe} &= \text{-0,447 V}\\
&\text{cátodo (reducción):} && 2 \times (Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)) && E°_{Ag^+/Ag} &= 0{,}7996\ \text{V}\\
& && E°_{celda} = E°_{cátodo} - E°_{ánodo} = && E°_{Ag^+/Ag} - E°_{Fe^{2+}/Fe} &= +1{,}247\ \text{V}
\end{aligned}$$

Con $n = 2$, la constante de equilibrio es entonces

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{celda}} &= \frac{0{,}0592\text{ V}}{n}\log K \\ K &= 10^{n\times E^\circ_{\text{celda}}/0{,}0592\text{ V}} \\ K &= 10^{2\times 1{,}247\text{ V}/0{,}0592\text{ V}} \\ K &= 10^{42{,}128} \\ K &= 1{,}3\times 10^{42} \end{aligned}$$

La energía libre estándar es entonces

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -nFE^\circ_{\text{celda}} \\ \Delta G^\circ &= -2\times 96.485\ \tfrac{\text{C}}{\text{mol}}\times 1{,}247\ \tfrac{\text{J}}{\text{C}} = -240{,}6\ \tfrac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

La reacción es espontánea, como indica un cambio de energía libre negativo y un potencial de celda positivo. El valor *K* es muy grande, lo que indica que la reacción procede hasta casi su finalización para producir una mezcla de equilibrio que contiene principalmente productos.

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es el cambio de energía libre estándar y la constante de equilibrio para la siguiente reacción a temperatura ambiente? ¿La reacción es espontánea?

$$\text{Sn}(s) + 2\text{Cu}^{2+}(aq) \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}(aq) + 2\text{Cu}^{+}(aq)$$

Respuesta:

Espontánea; $n = 2$; $E^\circ_{\text{celda}} = +0{,}291\text{ V}$; $\Delta G^\circ = -56{,}2\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; $K = 6{,}8\times 10^9$.

Potenciales en condiciones no estándar: la ecuación de Nernst

La mayoría de los procesos redox que interesan a la ciencia y a la sociedad no se producen en condiciones de estado estándar, por lo que los potenciales de estos sistemas en condiciones no estándar son una propiedad digna de atención. Una vez establecida la relación entre el potencial y el cambio de energía libre en esta sección, se puede utilizar para este propósito la relación previamente discutida entre el cambio de energía libre y la composición de la mezcla de reacción.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln Q$$

Observe que el cociente de reacción, *Q*, aparece en esta ecuación, haciendo que el cambio de energía libre dependa de la composición de la mezcla de reacción. Sustituyendo la ecuación que relaciona el cambio de energía libre con el potencial de celda produce la **ecuación de Nernst**:

$$-nFE_{\text{celda}} = -nFE^\circ_{\text{celda}} + RT\ln Q$$

$$E_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{celda}} - \frac{RT}{nF}\ln Q$$

Esta ecuación describe cómo varía el potencial de un sistema redox (como una celda galvánica) con respecto a su valor de estado estándar, concretamente, mostrando que es una función del número de electrones transferidos, *n*, de la temperatura, *T*, y de la composición de la mezcla de reacción reflejada en *Q*. Una forma conveniente de la ecuación de Nernst para la mayoría de los trabajos es aquella en la que se incluyen los valores de las constantes fundamentales (R y F) y de la temperatura estándar (298 K), junto con un factor que convierte logaritmos naturales a base-10:

$$E_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{celda}} - \frac{0{,}0592\text{V}}{n}\log Q$$

EJEMPLO 17.7

Predecir la espontaneidad redox en condiciones no estándar

Utilice la ecuación de Nernst para predecir la espontaneidad de la reacción redox que se muestra a continuación.

$$\mathrm{Co}(s) + \mathrm{Fe}^{2+}(aq,\ 1{,}94\ M) \longrightarrow \mathrm{Co}^{2+}(aq,\ 0{,}15\ M) + \mathrm{Fe}(s).$$

Solución

Recopilando información del Apéndice L y del problema,

$$\begin{aligned}
&\text{Ánodo (oxidación):} && \mathrm{Co}(s) \longrightarrow \mathrm{Co}^{2+}(aq) + 2\mathrm{e}^- && E^\circ_{\mathrm{Co}^{2+}/\mathrm{Co}} &= \text{-0,28 V}\\
&\text{Cátodo (reducción):} && \mathrm{Fe}^{2+}(aq) + 2\mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{Fe}(s) && E^\circ_{\mathrm{Fe}^{2+}/\mathrm{Fe}} &= \text{-0,447 V}\\
& && E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = && \text{-0,447 V} - (\text{-0,28 V}) &= \text{-0,17 V}
\end{aligned}$$

Observe que el valor negativo del potencial estándar de celda indica que el proceso no es espontáneo en condiciones estándar. La sustitución de los términos de la ecuación de Nernst por las condiciones no estándar produce:

$$\begin{aligned}
Q &= \frac{[\mathrm{Co}^{2+}]}{[\mathrm{Fe}^{2+}]} = \frac{0{,}15\ M}{1{,}94\ M} = 0{,}077\\
E_{\text{celda}} &= E^\circ_{\text{celda}} - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{n}\ \log Q\\
E_{\text{celda}} &= -0{,}17\ \text{V} - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{2}\ \log 0{,}077\\
E_{\text{celda}} &= \text{-0,17 V} + 0{,}033\ \text{V} = -0{,}14\ \text{V}
\end{aligned}$$

El potencial de celda sigue siendo negativo (ligeramente) en las condiciones especificadas, por lo que la reacción sigue siendo no espontánea.

Compruebe lo aprendido

Para el siguiente esquema de celda, identifique los valores de n y Q, y calcule el potencial de celda, E_{celda}.

$$\mathrm{Al}(s)\,\big|\,\mathrm{Al}^{3+}(aq,\ 0{,}15\ M)\,\big\|\,\mathrm{Cu}^{2+}(aq,\ 0{,}025\ M)\,\big|\,\mathrm{Cu}(s).$$

Respuesta:

$n = 6$; $Q = 1440$; $E_{\text{celda}} = +1{,}97$ V, espontánea.

Una **celda de concentración** se construye conectando dos semiceldas casi idénticas, cada una de ellas basada en la misma semirreacción y utilizando el mismo electrodo, variando únicamente la concentración de una especie redox. El potencial de una celda de concentración, por lo tanto, está determinado únicamente por la diferencia de concentración de las especies redox elegidas. El problema de ejemplo que se presenta a continuación ilustra el uso de la ecuación de Nernst en cálculos que involucran celdas de concentración.

EJEMPLO 17.8

Celdas de concentración

Cuál es el potencial de celda de la celda de concentración descrita por

$$\mathrm{Zn}(s)\,\big|\,\mathrm{Zn}^{2+}(aq,\ 0{,}10\ M)\,\big\|\,\mathrm{Zn}^{2+}(aq,\ 0{,}50\ M)\,\big|\,\mathrm{Zn}(s).$$

Solución

De la información dada:

$$\begin{array}{lll} \text{Ánodo:} & \text{Zn}(s) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(aq, 0{,}10\ M) + 2\text{e}^- & E^\circ_{\text{ánodo}} = -0{,}7618\ \text{V} \\ \text{Cátodo:} & \text{Zn}^{2+}(aq, 0{,}50\ M) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(s) & E^\circ_{\text{cátodo}} = -0{,}7618\ \text{V} \\ \hline \text{Global:} & \text{Zn}^{2+}(aq, 0{,}50\ M) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(aq, 0{,}10\ M) & E^\circ_{\text{celda}} = 0{,}000\ \text{V} \end{array}$$

Sustituyendo en la ecuación de Nernst,

$$E_{\text{celda}} = 0{,}000\ \text{V} - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{2} \log \frac{0{,}10}{0{,}50} = +0{,}021\ \text{V}$$

El valor positivo del potencial de celda indica que la reacción global de la celda (ver arriba) es espontánea. Esta reacción espontánea es aquella en la que la concentración de ion de zinc en el cátodo disminuye (se reduce a zinc elemental) mientras que la del ánodo aumenta (se produce por oxidación del ánodo de zinc). La fuerza impulsora para la reducción del zinc es mayor en el cátodo, donde la concentración de ion de zinc(II) es mayor ($E_{\text{cátodo}} > E_{\text{ánodo}}$).

Compruebe lo aprendido

La celda de concentración anterior se dejó funcionar hasta que la reacción de la celda alcanzó el equilibrio. ¿Cuál es el potencial de la celda y las concentraciones de zinc(II) en cada semicelda para la celda ahora?

Respuesta:

$E_{\text{celda}} = 0{,}000$ V; $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{cátodo}} = [\text{Zn}^{2+}]_{\text{ánodo}} = 0{,}30\ M$

17.5 Baterías y pilas de combustible

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir la electroquímica asociada a varias baterías comunes
- Distinguir el funcionamiento de una pila de combustible al de una batería

Hay muchos productos tecnológicos asociados a los dos últimos siglos de investigación electroquímica, pero ninguno tan evidente como la batería. Una **batería** es una celda galvánica que ha sido especialmente diseñada y construida de manera que se adapte mejor a su uso previsto como una fuente de energía eléctrica para aplicaciones específicas. Una de las primeras baterías que tuvo éxito fue la *celda Daniell*, que se basaba en la oxidación espontánea del zinc por los iones de cobre(II) (Figura 17.8):

$$\text{Zn}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + \text{Cu}(s)$$

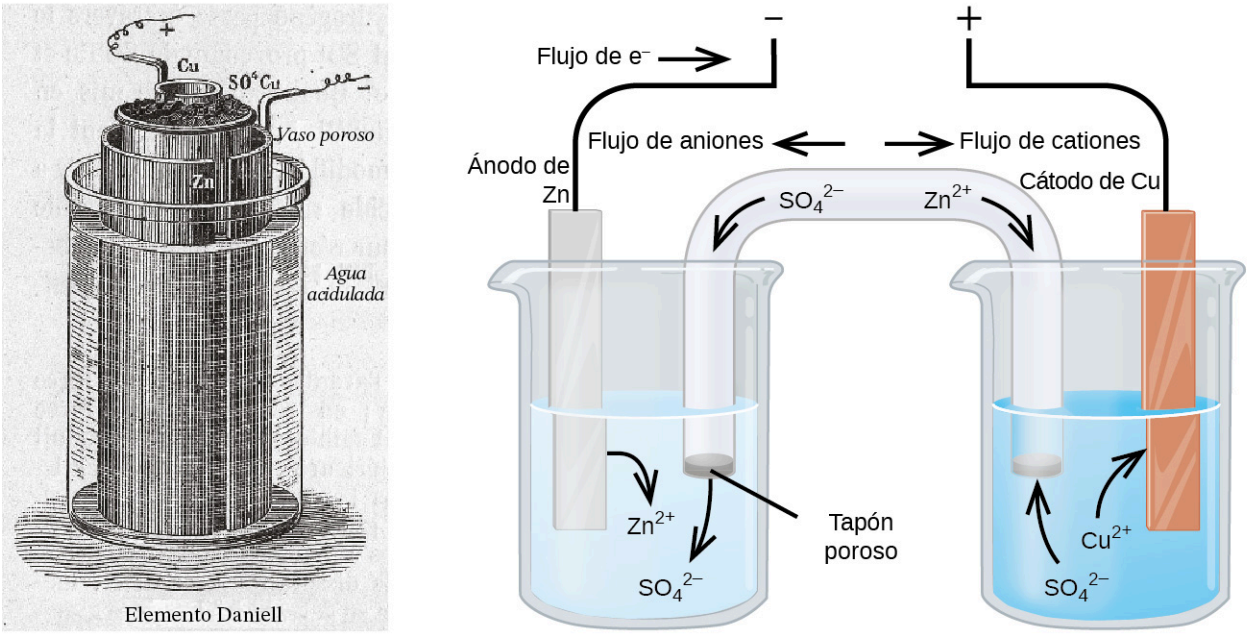


FIGURA 17.8 Ilustración de una celda Daniell tomada de una publicación de 1904 (izquierda) junto con una ilustración simplificada que representa la electroquímica de la celda (derecha). El diseño de 1904 utilizaba una vasija de arcilla porosa para contener uno de los contenidos de la semicelda y para servir de puente salino a la otra semicelda.

Las baterías modernas existen en multitud de formas para adaptarse a diversas aplicaciones, desde las diminutas baterías de botón que satisfacen las modestas necesidades de energía de un reloj de pulsera hasta las grandísimas baterías utilizadas para suministrar energía de reserva a las redes eléctricas municipales. Algunas baterías están diseñadas para aplicaciones de un solo uso y no pueden recargarse (**celdas primarias**), mientras que otras se basan en reacciones de celda convenientemente reversibles que permiten la recarga mediante una fuente de energía externa (**celdas secundarias**). En esta sección se resumirán los aspectos electroquímicos básicos de varias baterías conocidas por la mayoría de los consumidores, y se presentará un dispositivo electroquímico relacionado llamado *pila de combustible* que puede ofrecer un rendimiento mejorado en ciertas aplicaciones.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Visite este sitio (http://openstax.org/l/16batteries) para saber más sobre las baterías.

Baterías de un solo uso

Una batería primaria común es la **pila seca**, que utiliza una lata de zinc como contenedor y ánodo (terminal "-") y una varilla de grafito como cátodo (terminal "+"). La lata de Zn se llena con una pasta electrolítica que contiene óxido de manganeso(IV), cloruro de zinc(II), cloruro de amonio y agua. Una varilla de grafito se sumerge en la pasta electrolítica para completar la celda. La reacción de celda espontánea implica la oxidación del zinc:

$$\text{reacción anódica: } \mathrm{Zn}(s) \longrightarrow \mathrm{Zn^{2+}}(aq) + 2\mathrm{e^-}$$

y la reducción del manganeso(IV)

$$\text{reacción de reducción: } 2\mathrm{MnO_2}(s) + 2\mathrm{NH_4Cl}(aq) + 2\,\mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{Mn_2O_3}(s) + 2\mathrm{NH_3}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) + 2\mathrm{Cl^-}$$

que juntas producen la reacción de celda:

$$\text{reacción de la celda:}$$

$$2\mathrm{MnO_2}(s) + 2\mathrm{NH_4Cl}(aq) + \mathrm{Zn}(s) \longrightarrow \mathrm{Zn^{2+}}(aq) + \mathrm{Mn_2O_3}(s) + 2\mathrm{NH_3}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) + 2\mathrm{Cl^-} \quad E_{\text{celda}} \sim 1{,}5\ \mathrm{V}$$

El voltaje (*potencial de celda*) de una pila seca es de aproximadamente 1,5 V. Las pilas secas están disponibles en varios tamaños (por ejemplo, D, C, AA, AAA). Todos los tamaños de las pilas secas tienen los mismos componentes,

por lo que presentan el mismo voltaje, pero las pilas más grandes contienen mayores cantidades de reactivos redox y, por lo tanto, son capaces de transferir cantidades de carga correspondientemente mayores. Al igual que otras celdas galvánicas, las pilas secas pueden conectarse en serie para producir baterías con mayores voltajes, si es necesario.

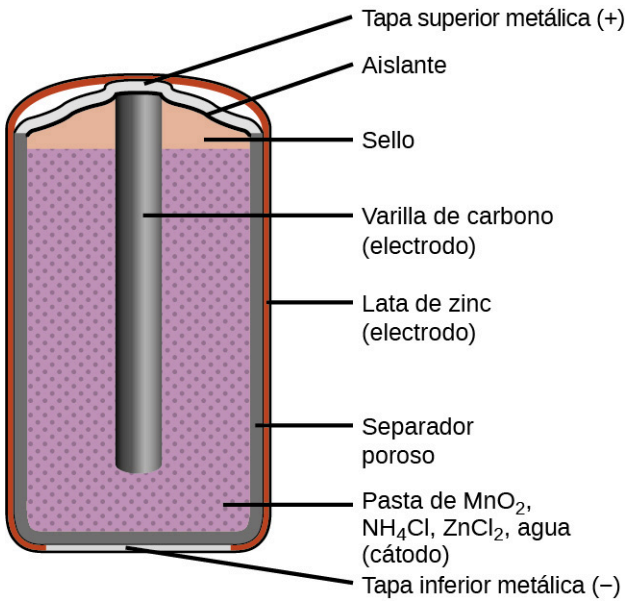


FIGURA 17.9 Un diagrama esquemático muestra una pila seca típica.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Visite este sitio (http://openstax.org/l/16zinccarbon) para saber más sobre las baterías de zinc-carbón.

Las **baterías alcalinas** (Figura 17.10) se desarrollaron en la década de 1950 para mejorar el rendimiento de la pila seca, y se diseñaron en torno a los mismos pares redox. Como su nombre indica, estos tipos de baterías utilizan electrolitos alcalinos, a menudo hidróxido de potasio. Las reacciones son

$$\begin{aligned}
&\text{ánodo:} && \mathrm{Zn}(s) + 2\mathrm{OH}^-(aq) \longrightarrow \mathrm{ZnO}(s) + \mathrm{H_2O}(l) + 2\mathrm{e}^- \\
&\text{cátodo:} && 2\mathrm{MnO_2}(s) + \mathrm{H_2O}(l) + 2\mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{Mn_2O_3}(s) + 2\mathrm{OH}^-(aq) \\
&\text{celda:} && \mathrm{Zn}(s) + 2\mathrm{MnO_2}(s) \longrightarrow \mathrm{ZnO}(s) + \mathrm{Mn_2O_3}(s) \qquad E_{\text{celda}} = +1{,}43\ \text{V}
\end{aligned}$$

Una batería alcalina puede suministrar entre tres y cinco veces la energía de una pila seca de zinc-carbono de tamaño similar. Las baterías alcalinas son propensas a tener fugas de hidróxido de potasio, por lo que deben retirarse de los dispositivos para su almacenamiento a largo plazo. Aunque algunas baterías alcalinas son recargables, la mayoría no lo son. Los intentos de recargar una batería alcalina que no es recargable suelen provocar la ruptura de la batería y la fuga del electrolito de hidróxido de potasio.

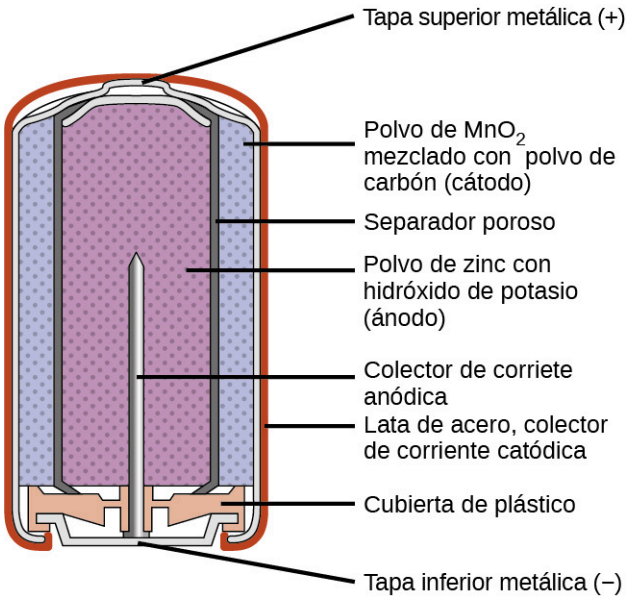


FIGURA 17.10 Las baterías alcalinas se diseñaron como sustitutos mejorados de las baterías de zinc-carbón (pilas secas).

ENLACE AL APRENDIZAJE

Visite este sitio (http://openstax.org/l/16alkaline) para saber más sobre las baterías alcalinas.

Baterías recargables (secundarias)

Las baterías de **níquel-cadmio**, o NiCd, (Figura 17.11) están formadas por un cátodo niquelado, un ánodo cadmiado y un electrodo de hidróxido de potasio. Las placas positivas y negativas, a las que el separador impide el cortocircuito, se enrollan juntas y se introducen en la caja. Se trata de un diseño de "rollo de gelatina" que permite a la celda de NiCd suministrar mucha más corriente que una batería alcalina de tamaño similar. Las reacciones son

$$\text{ánodo:} \quad \mathrm{Cd}(s) + 2\mathrm{OH}^-(aq) \longrightarrow \mathrm{Cd(OH)_2}(s) + 2\mathrm{e}^-$$

$$\text{cátodo:} \quad \mathrm{NiO_2}(s) + 2\mathrm{H_2O}(l) + 2\mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{Ni(OH)_2}(s) + 2\mathrm{OH}^-(aq)$$

$$\text{celda:} \quad \mathrm{Cd}(s) + \mathrm{NiO_2}(s) + 2\mathrm{H_2O}(l) \longrightarrow \mathrm{Cd(OH)_2}(s) + \mathrm{Ni(OH)_2}(s) \qquad E_{\text{celda}} \sim 1{,}2\ \text{V}$$

Si se trata adecuadamente, una batería de NiCd puede recargarse unas 1.000 veces. El cadmio es un metal pesado tóxico, por lo que las baterías de NiCd nunca deben romperse ni incinerarse, y deben eliminarse de acuerdo con las directrices pertinentes sobre residuos tóxicos.

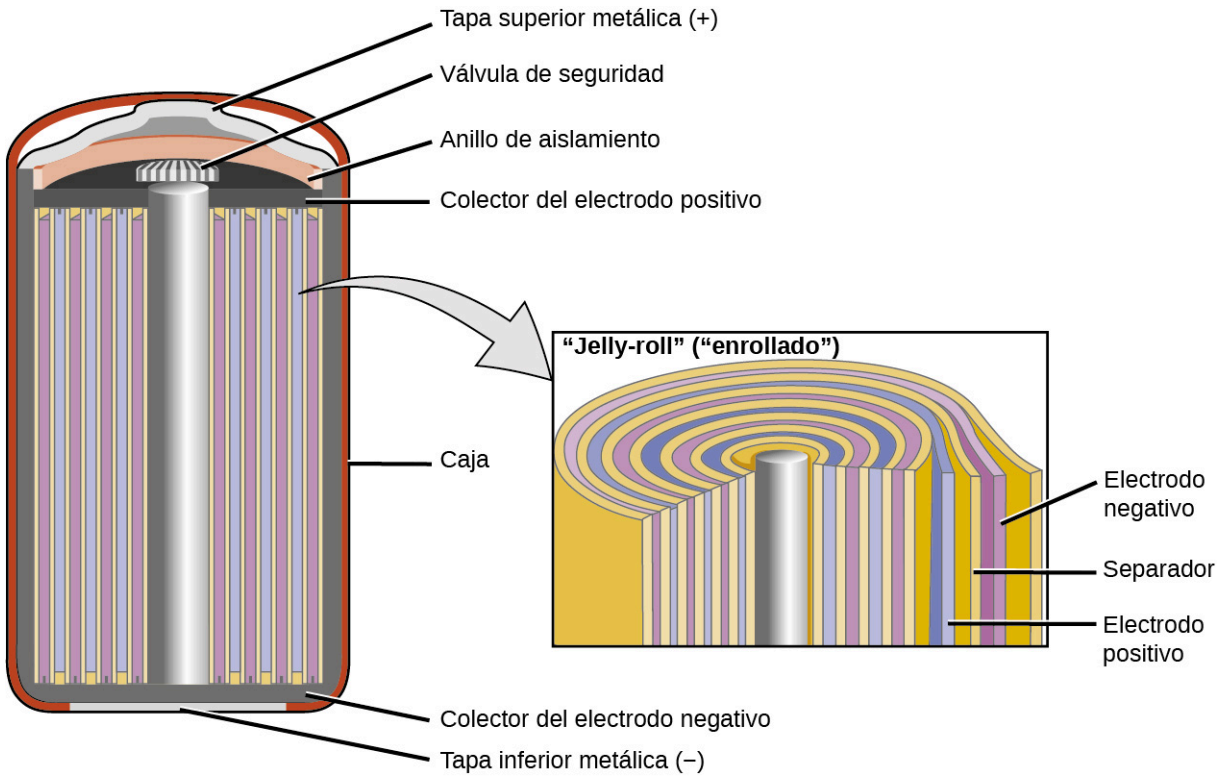


FIGURA 17.11 Las baterías de NiCd utilizan un diseño de "rollo de gelatina" que aumenta significativamente la cantidad de corriente que la batería puede suministrar en comparación con una batería alcalina de tamaño similar.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Visite este sitio (http://openstax.org/l/16NiCdrecharge) para obtener más información sobre las baterías recargables de níquel-cadmio.

Las **baterías de ion de litio** (Figura 17.12) se encuentran entre las baterías recargables más populares y se utilizan en muchos dispositivos electrónicos portátiles. Las reacciones son

$$\begin{aligned}&\text{ánodo:} && \mathrm{LiCoO_2} \rightleftharpoons \mathrm{Li_{1-x}CoO_2} + x\,\mathrm{Li^+} + x\,\mathrm{e^-}\\ &\text{cátodo:} && x\,\mathrm{Li^+} + x\,\mathrm{e^-} + x\,\mathrm{C_6} \rightleftharpoons x\,\mathrm{LiC_6}\\ &\text{celda:} && \mathrm{LiCoO_2} + x\,\mathrm{C_6} \rightleftharpoons \mathrm{Li_{1-x}CoO_2} + x\,\mathrm{LiC_6} \qquad E_{\text{celda}} \sim 3{,}7\ \mathrm{V}\end{aligned}$$

La estequiometría variable de la reacción de la celda conduce a la variación de los voltajes de la celda, pero para las condiciones típicas, x no suele ser más de 0,5 y el voltaje de la celda es de aproximadamente 3,7 V. Las baterías de litio son populares porque pueden proporcionar una gran cantidad de corriente, son más ligeras que las baterías comparables de otros tipos, producen un voltaje casi constante mientras se descargan y solo pierden lentamente su carga cuando se almacenan.

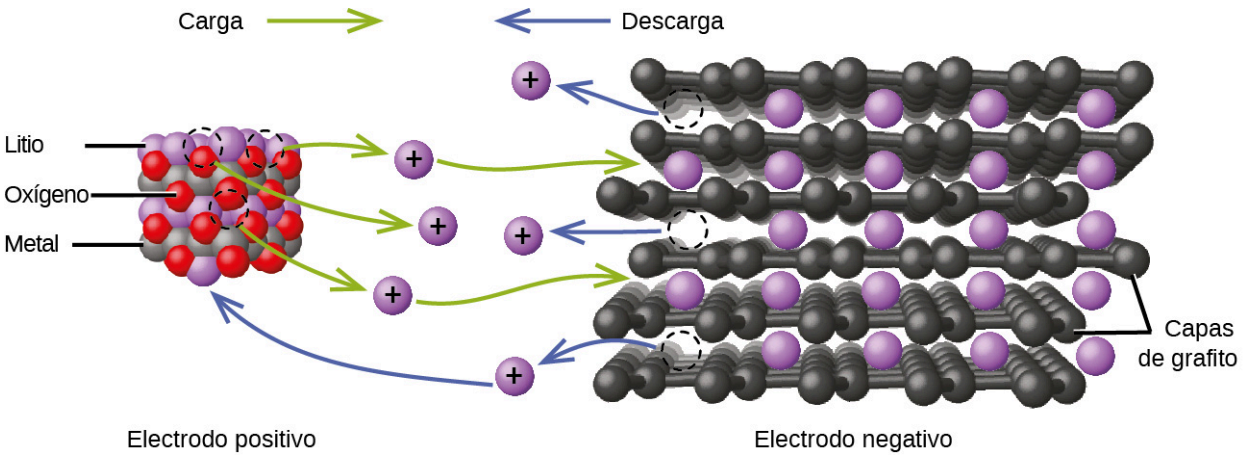


FIGURA 17.12 En una batería de ion de litio, la carga fluye cuando los iones de litio se transfieren entre el ánodo y el cátodo.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Visite este sitio (http://openstax.org/l/16lithiumion) para obtener más información sobre las baterías de ion de litio.

La **batería de ácido-plomo** (Figura 17.13) es el tipo de batería secundaria que se utiliza habitualmente en los automóviles. Es barata y capaz de producir la alta corriente que requieren los motores de arranque de los automóviles. Las reacciones de una batería de ácido-plomo son

$$\text{ánodo:} \quad \mathrm{Pb}(s) + \mathrm{HSO_4^-}(aq) \longrightarrow \mathrm{PbSO_4}(s) + \mathrm{H^+}(aq) + 2\mathrm{e^-}$$

$$\text{cátodo:} \quad \mathrm{PbO_2}(s) + \mathrm{HSO_4^-}(aq) + 3\mathrm{H^+}(aq) + 2\mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{PbSO_4}(s) + 2\mathrm{H_2O}(l)$$

$$\text{celda:} \quad \mathrm{Pb}(s) + \mathrm{PbO_2}(s) + 2\mathrm{H_2SO_4}(aq) \longrightarrow 2\mathrm{PbSO_4}(s) + 2\mathrm{H_2O}(l) \qquad E_{\text{celda}} \sim 2\ \text{V}$$

Cada celda produce 2 V, por lo que se conectan seis celdas en serie para producir una batería de automóvil de 12 V. Las baterías de ácido-plomo son pesadas y contienen un electrolito líquido cáustico, $H_2SO_4(aq)$, pero a menudo siguen siendo la batería elegida por su alta densidad de corriente. Dado que estas baterías contienen una cantidad importante de plomo, deben eliminarse siempre de forma adecuada.

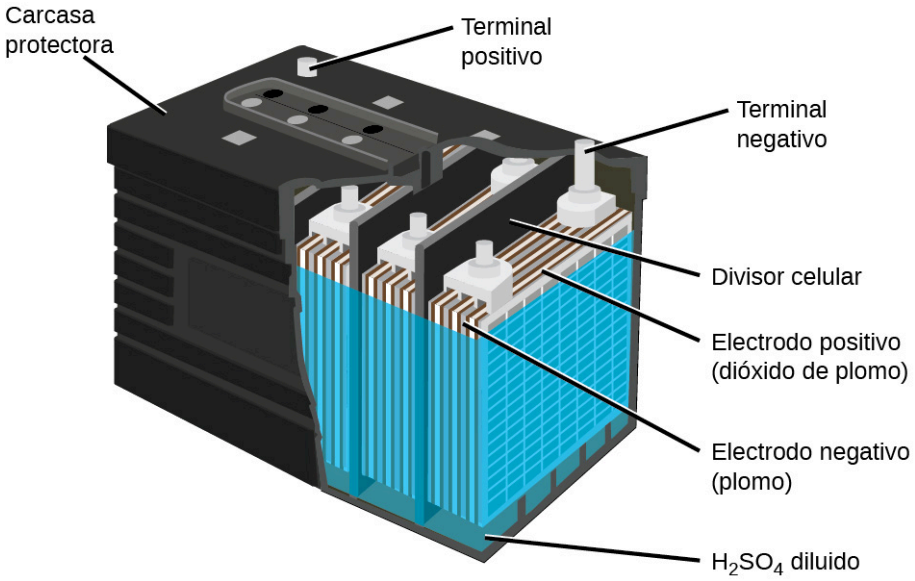


FIGURA 17.13 La batería de ácido-plomo de su automóvil consta de seis celdas conectadas en serie para dar 12 V.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Visite este sitio (http://openstax.org/l/16leadacid) para obtener más información sobre las baterías de ácido-plomo.

Pilas de combustible

Una **pila de combustible** es una celda galvánica que utiliza combustibles tradicionales, casi siempre hidrógeno o metano, que se introducen continuamente en la pila junto con un oxidante. (Un nombre alternativo, aunque no muy popular, para una pila de combustible es el de *batería de flujo*) Dentro de la pila, el combustible y el oxidante se someten a la misma química redox que cuando se produce la combustión, pero a través de una electroquímica catalizada que es significativamente más eficiente. Por ejemplo, una pila de combustible de hidrógeno típica utiliza electrodos de grafito incrustados con catalizadores a base de platino para acelerar las dos reacciones de la semicelda:

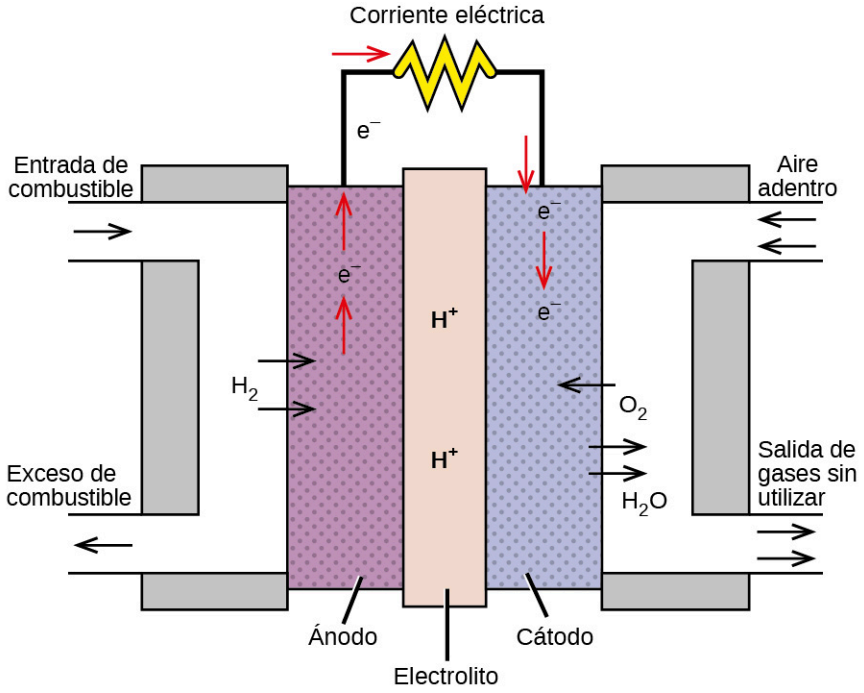


FIGURA 17.14 En esta pila de combustible de hidrógeno, el oxígeno del aire reacciona con el hidrógeno, produciendo agua y electricidad.

$$\begin{aligned}
&\text{Ánodo:} && 2H_2(g) \longrightarrow 4H^+(aq) + 4e^- \\
&\text{Cátodo:} && O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(g) \\
&\text{Celda:} && 2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g) \qquad E_{\text{celda}} \sim 1{,}2\ \text{V}
\end{aligned}$$

Estos tipos de pilas de combustible suelen producir voltajes de aproximadamente 1,2 V. En comparación con un motor de combustión interna, la eficiencia energética de una pila de combustible que utiliza la misma reacción redox suele ser más del doble (~20 % a 25 % para un motor frente a ~50 % a 75 % para una pila de combustible). Las pilas de combustible de hidrógeno se utilizan habitualmente en misiones espaciales de larga duración y se han desarrollado prototipos para vehículos personales, aunque la tecnología sigue siendo relativamente joven.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Consulte este enlace (http://openstax.org/l/16fuelcells) para saber más sobre las pilas de combustible.

17.6 Corrosión

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Definir la corrosión
- Enumerar algunos de los métodos utilizados para prevenir o frenar la corrosión

La **corrosión** suele definirse como la degradación de los metales por un proceso electroquímico natural. La

formación de óxido en el hierro, el deslustre en la plata y la pátina azul-verdosa que se desarrolla en el cobre son ejemplos de corrosión. El costo total de la reparación de la corrosión en los Estados Unidos es considerable, con estimaciones que superan el medio billón de dólares al año.

La química en la vida cotidiana

Estatua de la Libertad: cambio de colores

La Estatua de la Libertad es un monumento que todo estadounidense reconoce. La Estatua de la Libertad es fácilmente identificable por su altura, su postura y su singular color azul verdoso (Figura 17.15). Cuando esta estatua llegó de Francia, su aspecto no era verde. Era marrón, el color de su "piel" de cobre. ¿Cómo cambió de color la Estatua de la Libertad? El cambio de aspecto fue consecuencia directa de la corrosión. El cobre, que es el componente principal de la estatua, se fue oxidando poco a poco con el aire. Las reacciones de reducción-oxidación del cobre metálico en el medio ambiente se producen en varias etapas. El cobre metálico se oxida a óxido de cobre(I) (Cu_2O), que es rojo, y luego a óxido de cobre(II), que es negro

$$2Cu(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow Cu_2O(s) \qquad \text{(rojo)}$$

$$Cu_2O(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow 2CuO(s) \qquad \text{(negro)}$$

El carbón, que a menudo tenía un alto contenido de azufre, se quemaba mucho a principios del siglo pasado. Como resultado, el trióxido de azufre atmosférico, el dióxido de carbono y el agua reaccionaron con el CuO

$$2CuO(s) + CO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow Cu_2CO_3(OH)_2(s) \qquad \text{(verde)}$$

$$3CuO(s) + 2CO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow Cu_2(CO_3)_2(OH)_2(s) \qquad \text{(azul)}$$

$$4CuO(s) + SO_3(g) + 3H_2O(l) \longrightarrow Cu_4SO_4(OH)_6(s) \qquad \text{(verde)}$$

Estos tres compuestos son los responsables de la característica pátina azul-verde que se ve en la Estatua de la Libertad (y en otras estructuras de cobre al aire libre). Afortunadamente, la formación de la pátina crea una capa protectora en la superficie del cobre, lo que impide una mayor corrosión del cobre subyacente. La formación de la capa protectora se denomina *pasivación*, un fenómeno que se analiza en otro capítulo de este texto.



(a) (b)

FIGURA 17.15 (a) La Estatua de la Libertad está cubierta por una piel de cobre, y originalmente era de color marrón, como se muestra en esta pintura. (b) La exposición a los elementos ha dado lugar a la formación de la pátina azul-verde que se ve hoy en día.

Quizá el ejemplo más conocido de corrosión sea la formación de óxido en el hierro. El hierro se oxida cuando se

expone al oxígeno y al agua. La formación de óxido implica la creación de una celda galvánica en una superficie de hierro, como se ilustra en la Figura 17.15. Las reacciones redox relevantes se describen mediante las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}
&\text{ánodo:} && \mathrm{Fe}(s) \longrightarrow \mathrm{Fe}^{2+}(aq) + 2\mathrm{e}^- && E^\circ_{\mathrm{Fe}^{2+}/\mathrm{Fe}} &= -0{,}44\ \mathrm{V}\\
&\text{cátodo:} && \mathrm{O}_2(g) + 4\mathrm{H}^+(aq) + 4\mathrm{e}^- \longrightarrow 2\mathrm{H}_2\mathrm{O}(l) && E^\circ_{\mathrm{O}_2/\mathrm{O}^2} &= +1{,}23\ \mathrm{V}\\
&\text{global:} && 2\mathrm{Fe}(s) + \mathrm{O}_2(g) + 4\mathrm{H}^+(aq) \longrightarrow 2\mathrm{Fe}^{2+}(aq) + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O}(l) && E^\circ_{\text{celda}} &= +1{,}67\ \mathrm{V}
\end{aligned}$$

La reacción posterior del producto de hierro(II) en el aire húmedo da lugar a la producción de un hidrato de óxido de hierro(III) conocido como óxido:

$$4\mathrm{Fe}^{2+}(aq) + \mathrm{O}_2(g) + (4 + 2x)\,\mathrm{H}_2\mathrm{O}(l) \longrightarrow 2\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3.x\mathrm{H}_2\mathrm{O}(s) + 8\mathrm{H}^+(aq)$$

La estequiometría del hidrato varía, como indica el uso de *x* en la fórmula del compuesto. A diferencia de la pátina del cobre, la formación de óxido no crea una capa protectora, por lo que la corrosión del hierro continúa a medida que el óxido se desprende y expone el hierro fresco a la atmósfera.

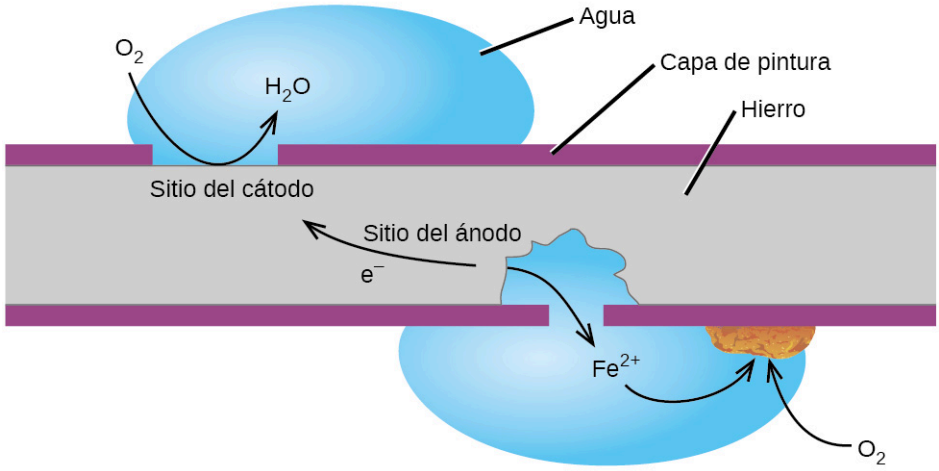


FIGURA 17.16 La corrosión puede producirse cuando una superficie de hierro o acero pintada queda expuesta al medio ambiente por un arañazo en la pintura. Resulta una celda galvánica que puede ser aproximada por el esquema simplificado de la celda Fe(*s*) | Fe^{2+}(*aq*) ||O_2(*aq*), H_2O(*l*) | Fe(*s*).

Una forma de evitar que el hierro se corroa es mantenerlo pintado. La capa de pintura impide que el agua y el oxígeno necesarios para la formación de óxido entren en contacto con el hierro. Mientras la pintura permanezca intacta, el hierro estará protegido de la corrosión.

Otras estrategias incluyen la aleación del hierro con otros metales. Por ejemplo, el acero inoxidable es una aleación de hierro que contiene una pequeña cantidad de cromo. El cromo tiende a acumularse cerca de la superficie, donde se corroe y forma una capa de óxido pasivante que protege al hierro.

El hierro y otros metales también pueden protegerse de la corrosión mediante la **galvanización**, un proceso en el que el metal a proteger se recubre con una capa de un metal más fácilmente oxidable, normalmente zinc. Cuando la capa de zinc está intacta, impide que el aire entre en contacto con el hierro subyacente y, por tanto, evita la corrosión. Si la capa de zinc se rompe, ya sea por corrosión o por abrasión mecánica, el hierro puede seguir protegido de la corrosión mediante un proceso de *protección catódica*, que se describe en el siguiente párrafo.

Otra forma importante de proteger el metal es convertirlo en el cátodo de una celda galvánica. Se trata de una **protección catódica** que puede utilizarse para otros metales además del hierro. Por ejemplo, la oxidación de los depósitos y tuberías subterráneas de hierro puede evitarse o reducirse en gran medida conectándolos a un metal más activo, como el zinc o el magnesio (Figura 17.17). También se utiliza para proteger las piezas metálicas de los calentadores de agua. Los metales más activos (de menor potencial de reducción) se denominan **ánodos de sacrificio** porque al agotarse se corroen (oxidan) en el ánodo. El metal que se protege sirve de cátodo para la

reducción del oxígeno en el aire, por lo que simplemente sirve para conducir (no para reaccionar) los electrones que se transfieren. Si los ánodos se controlan adecuadamente y se sustituyen periódicamente, la vida útil del tanque de almacenamiento de hierro puede prolongarse considerablemente.

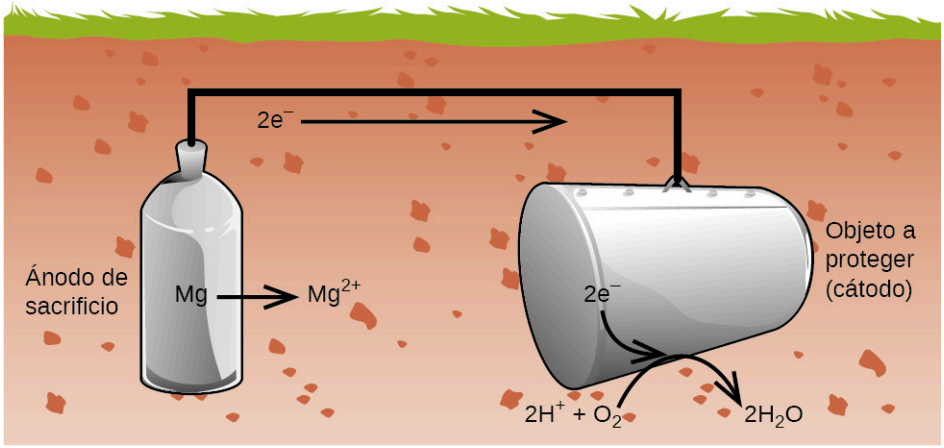


FIGURA 17.17 La protección catódica es un enfoque útil para prevenir electroquímicamente la corrosión de los tanques de almacenamiento subterráneos.

17.7 Electrólisis

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir el proceso de electrólisis
- Comparar el funcionamiento de las celdas electrolíticas con el de las celdas galvánicas
- Realizar cálculos estequiométricos para procesos electrolíticos

Las celdas electroquímicas en las que se producen reacciones redox espontáneas (*celdas galvánicas*) han sido el tema de discusión hasta ahora en este capítulo. En estas celdas, *un sistema redox realiza un trabajo eléctrico sobre su entorno* cuando los electrones producidos por la reacción redox se transfieren a través de un circuito externo. Esta sección final del capítulo abordará un escenario alternativo en el que *un circuito externo hace el trabajo en un sistema redox* imponiendo un voltaje suficiente para impulsar una reacción que de otro modo sería no espontánea, un proceso conocido como **electrólisis**. Un ejemplo familiar de electrólisis es la recarga de una batería, que implica el uso de una fuente de energía externa para impulsar la reacción espontánea de la celda (descarga) en la dirección inversa, restaurando en cierta medida la composición de las semiceldas y el voltaje de la batería. Tal vez sea menos conocido el uso de la electrólisis en el refinamiento de los minerales metálicos, la fabricación de productos químicos básicos y la *galvanoplastia* de revestimientos metálicos en diversos productos (por ejemplo, joyas, utensilios, piezas de automóviles). Para ilustrar los conceptos esenciales de la electrólisis, se considerarán algunos procesos específicos.

La electrólisis del cloruro de sodio fundido

El sodio metálico, Na, y el cloro gaseoso, Cl_2, se utilizan en numerosas aplicaciones, y su producción industrial se basa en la electrólisis a gran escala del cloruro de sodio fundido, NaCl(*l*). El proceso industrial suele utilizar una *celda de Downs* similar a la ilustración simplificada que se muestra en la Figura 17.18. Las reacciones asociadas a este proceso son:

$$\begin{aligned} &\text{ánodo:} && 2Cl^-(l) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^- \\ &\text{cátodo:} && Na^+(l) + e^- \longrightarrow Na(l) \\ &\text{celda:} && 2Na^+(l) + 2Cl^-(l) \longrightarrow 2Na(l) + Cl_2(g) \end{aligned}$$

El potencial de celda para el proceso anterior es negativo, lo que indica que la reacción tal como está escrita (descomposición del NaCl líquido) no es espontánea. Para forzar esta reacción, debe aplicarse a la celda *un potencial positivo de magnitud superior al potencial negativo de la celda*.

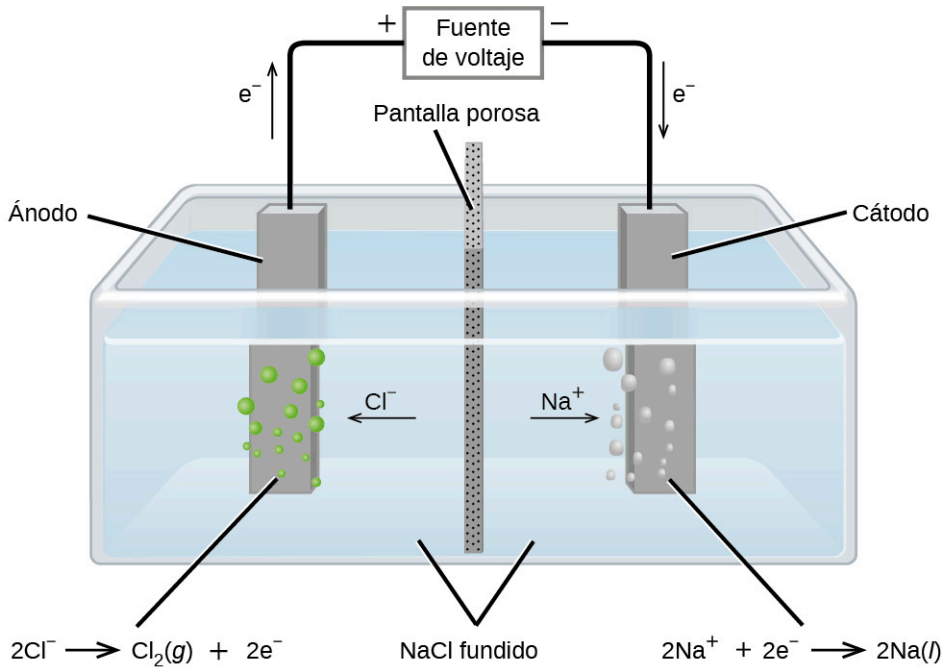


FIGURA 17.18 Las celdas de este tipo (una celda para la electrólisis de cloruro de sodio fundido) se utilizan en el *proceso de Downs* para la producción de sodio y cloro, y suelen utilizar cátodos de hierro y ánodos de carbono.

La electrólisis del agua

El agua puede descomponerse electrolíticamente en una celda similar a la ilustrada en la Figura 17.19. Para mejorar la conductividad eléctrica sin introducir una especie redox diferente, se suele aumentar la concentración de ion de hidrógeno del agua mediante la adición de un ácido fuerte. Los procesos redox asociados a esta celda son

$$\begin{array}{lll} \text{ánodo:} & 2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- & E^\circ_{\text{ánodo}} = +1{,}229\ \text{V} \\ \text{cátodo:} & 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) & E^\circ_{\text{cátodo}} = 0\ \text{J} \\ \hline \text{celda:} & 2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) & E^\circ_{\text{celda}} = -1{,}229\ \text{V} \end{array}$$

De nuevo, el potencial de celda, tal y como está escrito, es negativo, lo que indica una reacción no espontánea de la celda que debe ser impulsada mediante la imposición de un voltaje de celda superior a +1,229 V. Tenga en cuenta que aquí se utilizan potenciales de electrodo *estándar* para informar de las predicciones termodinámicas, aunque la celda *no* está operando en condiciones de estado estándar. Por lo tanto, en el mejor de los casos, los potenciales de celda calculados deben considerarse estimaciones aproximadas.

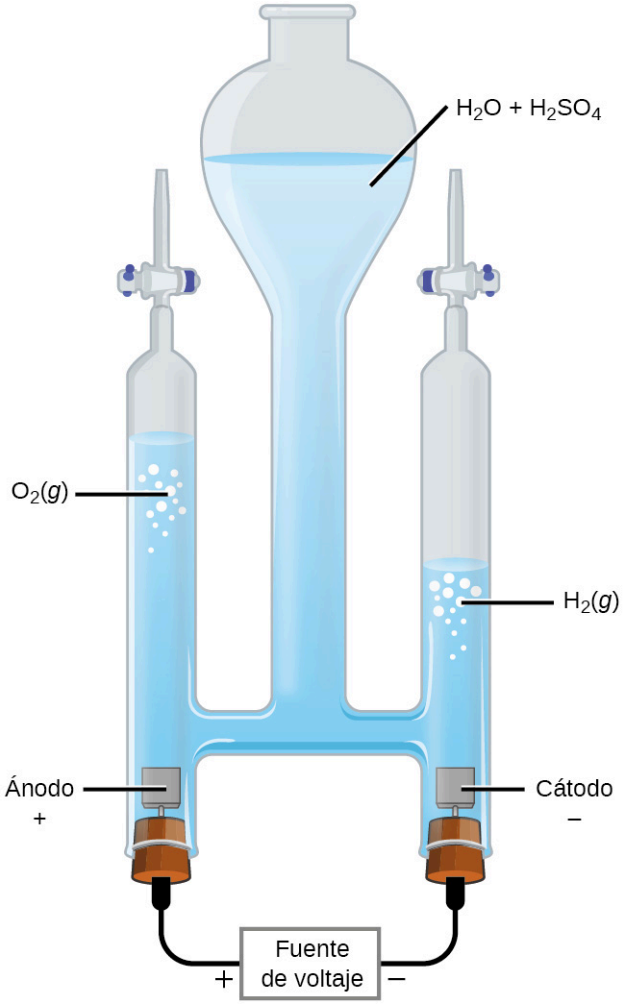


FIGURA 17.19 La electrólisis del agua produce cantidades estequiométricas de oxígeno gaseoso en el ánodo y de hidrógeno en el cátodo.

La electrólisis del cloruro de sodio acuoso

Cuando se electrolizan soluciones acuosas de compuestos iónicos, las semirreacciones anódica y catódica pueden implicar la electrólisis de especies de agua (H_2O, H^+, OH^-) o de especies de soluto (los cationes y aniones del compuesto). Como ejemplo, la electrólisis del cloruro de sodio acuoso podría implicar cualquiera de estas dos reacciones anódicas:

$$\text{(i)}\ 2Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^- \qquad E^\circ_{\text{ánodo}} = +1{,}35827\ \text{V}$$

$$\text{(ii)}\ 2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \qquad E^\circ_{\text{ánodo}} = +1{,}229\ \text{V}$$

Los potenciales de electrodo estándar(*reducción*) de estas dos semirreacciones indican que el agua puede *oxidarse* a un potencial menos negativo / más positivo (-1,229 V) que el ion de cloruro (-1,358 V). La termodinámica predice así que el agua se oxidaría más fácilmente, aunque en la práctica se observa que tanto el agua como el ion de cloruro se oxidan en condiciones típicas, produciendo una mezcla de oxígeno y cloro gaseoso.

Volviendo la atención al cátodo, las posibilidades de reducción son:

$$\text{(iii)}\ 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) \qquad E^\circ_{\text{cátodo}} = 0\ \text{J}$$

$$\text{(iv)}\ 2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq) \qquad E^\circ_{\text{cátodo}} = -0{,}8277\ \text{V}$$

$$\text{(v)}\ Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s) \qquad E^\circ_{\text{cátodo}} = -2{,}71\ \text{V}$$

La comparación de estos potenciales de semirreacción *estándar* sugiere que la reducción del ion de hidrógeno está favorecida termodinámicamente. Sin embargo, en una solución acuosa neutra de cloruro de sodio, la concentración de ion de hidrógeno está muy por debajo del valor del estado estándar de 1 *M* (aproximadamente 10^{-7} *M*), por lo

que la reacción catódica observada es en realidad la reducción del agua. Entonces, la reacción neta de la celda en este caso es

$$\text{celda: } 2H_2O(l) + 2Cl^-(aq) \longrightarrow H_2(g) + Cl_2(g) + 2OH^-(aq) \qquad E^\circ_{\text{celda}} = -2{,}186\ \text{V}$$

Esta reacción de electrólisis forma parte del *proceso cloro-álcali* utilizado por la industria para producir cloro e hidróxido de sodio (lejía).

La química en la vida cotidiana

Galvanoplastia

Un uso importante de las celdas electrolíticas es la **galvanoplastia**. La galvanoplastia da lugar a una fina capa de un metal sobre una superficie conductora. Las razones para la galvanoplastia incluyen hacer el objeto más resistente a la corrosión, reforzar la superficie, producir un acabado más atractivo o para purificar el metal. Los metales más utilizados en la galvanoplastia son el cadmio, el cromo, el cobre, el oro, el níquel, la plata y el estaño. Entre los productos de consumo más comunes se encuentran las vajillas plateadas o doradas, las piezas de automóvil cromadas y las joyas. Para ilustrar el proceso, se utiliza el plateado de utensilios para comer (Figura 17.20).

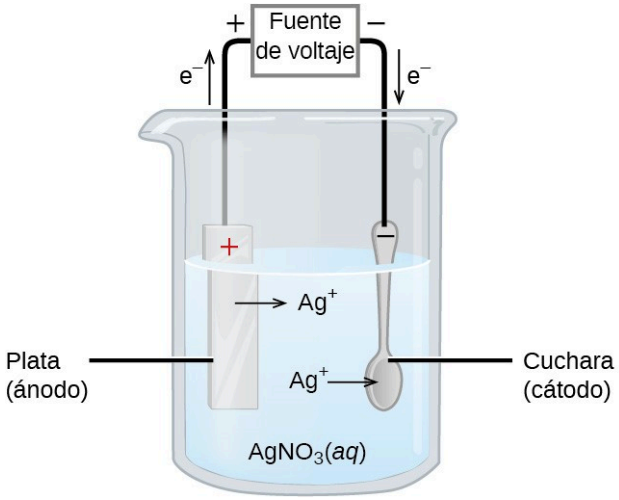


FIGURA 17.20 Este esquema muestra una celda electrolítica para el revestimiento de plata de los utensilios de cocina.

En la figura, el ánodo consiste en un electrodo de plata, mostrado a la izquierda. El cátodo se encuentra a la derecha y es la cuchara, que está hecha de un metal barato. Ambos electrodos se sumergen en una solución de nitrato de plata. Aplicando un potencial suficiente se produce la oxidación del ánodo de plata

$$\text{ánodo: } Ag(s) \longrightarrow Ag^+(aq) + e^-$$

y la reducción del ion de plata en el cátodo (cuchara):

$$\text{cátodo: } Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s).$$

El resultado neto es la transferencia de plata metálica del ánodo al cátodo. Para obtener recubrimientos de plata de alta calidad es necesario controlar cuidadosamente varios factores experimentales, como la composición exacta de la solución electrolítica, el voltaje de celda aplicado y la velocidad de la reacción de electrólisis (corriente eléctrica).

Aspectos cuantitativos de la electrólisis

La corriente eléctrica se define como la velocidad de flujo de cualquier especie cargada. Lo más relevante para esta discusión es el flujo de electrones. La corriente se mide en una unidad compuesta llamada amperio, definida como un culombio por segundo (A = 1 C/s). La carga transferida, *Q*, por el paso de una corriente constante, *I*, durante un intervalo de tiempo determinado, *t*, viene dada entonces por el sencillo producto matemático

$$Q = It$$

Cuando se transfieren electrones durante un proceso redox, la estequiometría de la reacción puede utilizarse para obtener la cantidad total de carga (electrónica) implicada. Por ejemplo, el proceso de reducción genérico

$$\mathrm{M^{n+}}(aq) + \mathrm{ne^-} \longrightarrow \mathrm{M}(s).$$

implica la transferencia de *n* moles de electrones. La carga transferida es, por lo tanto,

$$Q = nF$$

donde *F* es la constante de Faraday, la carga en culombios para un mol de electrones. Si la reacción tiene lugar en una celda electroquímica, el flujo de corriente se mide convenientemente, y puede utilizarse para ayudar en los cálculos estequiométricos relacionados con la reacción de la celda.

EJEMPLO 17.9

Convertir la corriente en moles de electrones

En un proceso utilizado para la galvanoplastia de la plata, se hizo pasar una corriente de 10,23 A a través de una celda electrolítica durante exactamente 1 hora. ¿Cuántos moles de electrones pasaron por la celda? ¿Qué masa de plata se depositó en el cátodo a partir de la solución de nitrato de plata?

Solución

La constante de Faraday puede utilizarse para convertir la carga (*Q*) en moles de electrones (*n*). La carga es la corriente (*I*) multiplicada por el tiempo

$$n = \frac{Q}{F} = \frac{\frac{10{,}23\ \mathrm{C}}{\mathrm{s}} \times 1\ \mathrm{hr} \times \frac{60\ \mathrm{min}}{\mathrm{h}} \times \frac{60\ \mathrm{s}}{\mathrm{min}}}{96.485\ \mathrm{C/mol\ e^-}} = \frac{36.830\ \mathrm{C}}{96.485\ \mathrm{C/mol\ e^-}} = 0{,}3817\ \mathrm{mol\ e^-}$$

Según el problema, la solución contiene $AgNO_3$, por lo que la reacción en el cátodo implica 1 mol de electrones por cada mol de plata

$$\text{cátodo: } \mathrm{Ag^+}(aq) + \mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{Ag}(s).$$

La masa atómica de la plata es de 107,9 g/mol, por lo que

$$\text{masa de Ag} = 0{,}3817\ \mathrm{mol\ e^-} \times \frac{1\ \mathrm{mol\ de\ Ag}}{1\ \mathrm{mol\ e^-}} \times \frac{107{,}9\ \mathrm{g\ de\ Ag}}{1\ \mathrm{mol\ de\ Ag}} = 41{,}19\ \mathrm{g\ de\ Ag}$$

Compruebe lo aprendido

El aluminio metálico puede fabricarse a partir de iones de aluminio(III) mediante electrólisis. ¿Cuál es la semirreacción en el cátodo? ¿Qué masa de aluminio metálico se recuperaría si una corriente de 25,0 A pasara por la solución durante 15,0 minutos?

Respuesta:

$\mathrm{Al^{3+}}(aq) + 3\ \mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{Al}(s)$; 0,0777 mol de Al = 2,10 g de Al.

EJEMPLO 17.10

Tiempo necesario para la deposición

En una aplicación, debe depositarse una capa de 0,010 mm de cromo en una pieza con una superficie total de 3,3 m^2 a partir de una solución que contiene iones de cromo(III). ¿Cuánto tiempo tardaría en depositarse la capa de cromo si la corriente fuera de 33,46 A? La densidad del cromo (metal) es de 7,19 g/cm^3.

Solución

En primer lugar, calcule el volumen de cromo que debe producirse (igual al producto del área superficial y el espesor):

$$\text{volumen} = \left(0{,}010\ \text{mm} \times \frac{1\ \text{cm}}{10\ \text{mm}}\right) \times \left(3{,}3\ \text{m}^2 \times \left(\frac{10.000\ \text{cm}^2}{1\ \text{m}^2}\right)\right) = 33\ \text{cm}^3$$

Utilice el volumen calculado y la densidad proporcionada para calcular la cantidad molar de cromo necesaria:

$$\text{masa} = \text{volumen} \times \text{densidad} = 33\ \cancel{\text{cm}^3} \times \frac{7{,}19\ \text{g}}{\cancel{\text{cm}^3}} = 237\ \text{g de Cr}$$

$$\text{mol de Cr} = 237\ \text{g de Cr} \times \frac{1\ \text{mol de Cr}}{52{,}00\ \text{g de Cr}} = 4{,}56\ \text{mol de Cr}$$

La estequiometría del proceso de reducción del cromo(III) requiere tres moles de electrones por cada mol de cromo(0) producido, por lo que la carga total requerida es:

$$Q = 4{,}56\ \text{mol de Cr} \times \frac{3\ \text{mol e}^-}{1\ \text{mol de Cr}} \times \frac{96485\ \text{C}}{\text{mol e}^-} = 1{,}32 \times 10^6\ \text{C}$$

Finalmente, si esta carga se pasa a una tasa de 33,46 C/s, el tiempo requerido es:

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{1{,}32 \times 10^6\ \text{C}}{33{,}46\ \text{C/s}} = 3{,}95 \times 10^4\ \text{s} = 11{,}0\ \text{hr}$$

Compruebe lo aprendido

¿Qué masa de zinc se necesita para galvanizar la parte superior de una lámina de hierro de 3,00 m × 5,50 m con un espesor de 0,100 mm de zinc? Si el zinc procede de una solución de $Zn(NO_3)_2$ y la corriente es de 25,5 A, ¿cuánto tiempo tardará en galvanizarse la parte superior del hierro? La densidad del zinc es de 7,140 g/cm^3.

Respuesta:

11,8 kg de Zn requieren 382 horas.

Términos clave

ánodo electrodo de una celda electroquímica en el que se produce la oxidación

ánodo de sacrificio electrodo construido con un metal fácilmente oxidable, a menudo magnesio o zinc, utilizado para evitar la corrosión de objetos metálicos mediante la protección catódica

batería celdas galvánicas individuales o en serie diseñadas para ser utilizadas como fuente de potencia eléctrica

batería alcalina batería primaria similar a la *pila seca* que utiliza un electrolito alcalino (a menudo hidróxido de potasio); diseñada para ser un sustituto mejorado de la pila seca, pero con más almacenamiento de energía y menos fugas de electrolito que la típica pila seca

batería de ácido-plomo batería recargable utilizada habitualmente en los automóviles; suele estar compuesta por seis celdas galvánicas basadas en semirreacciones de Pb en solución ácida

batería de ion de litio batería recargable ampliamente utilizada en dispositivos electrónicos portátiles, basada en la transferencia del ion de litio entre el ánodo y el cátodo

batería de níquel-cadmio batería recargable basada en semiceldas de Ni/Cd con aplicaciones similares a las de las baterías de ion de litio

cátodo electrodo de una celda electroquímica en el que se produce la reducción

celda de concentración celda galvánica que comprende semiceldas de idéntica composición pero para la concentración de un reactivo o producto redox

celda electrolítica celda electroquímica en la que se utiliza una fuente externa de energía eléctrica para impulsar un proceso no espontáneo

celda galvánica (voltaica) celda electroquímica en la que se produce una reacción redox espontánea; también llamada *celda voltaica*

celda primaria batería no recargable, apta para un solo uso

celda secundaria batería diseñada para permitir la recarga

constante de Faraday (F) carga de 1 mol de electrones; $F = 96.485$ C/mol e^-

corrosión degradación del metal mediante un proceso electroquímico natural

ecuación de Nernst relaciona el potencial de un sistema redox con su composición

electrodo activo electrodo que participa como reactivo o producto en la reacción de reducción-oxidación de una celda electroquímica; la masa de un electrodo activo cambia durante la reacción de reducción-oxidación

electrodo estándar de hidrógeno (SHE) semicelda basada en la producción de ion de hidrógeno, a la que se asigna un potencial de exactamente 0 V en condiciones de estado estándar, utilizado como referencia universal para medir el potencial del electrodo

electrodo inerte electrodo que conduce los electrones hacia y desde los reactivos en una semicelda, pero que no se oxida ni se reduce

electrólisis proceso que utiliza la energía eléctrica para provocar un proceso no espontáneo

galvanización método para proteger el hierro o metales similares de la corrosión mediante el recubrimiento con una fina capa de zinc más fácilmente oxidable.

notación de celda (esquemático) representación simbólica de los componentes y las reacciones de una celda electroquímica

pila de combustible dispositivos similares a las celdas galvánicas que requieren una alimentación continua de reactivos redox; también se denominan *baterías de flujo*

pila seca batería primaria, también llamada batería de zinc-carbono, basada en la oxidación espontánea del zinc por el manganeso(IV)

potencial de celda (E_{celda}) diferencia de potencial de las semiceldas catódicas y anódicas

potencial de celda estándar (E°_{celda}) el potencial de celda cuando todos los reactivos y productos están en sus estados estándar (1 bar o 1 atm para los gases; 1 *M* para los solutos), normalmente a 298,15 K

potencial de electrodo estándar ((E°_X)) potencial de electrodo medido en condiciones estándar (1 bar o 1 atm para los gases; 1 *M* para los solutos) generalmente a 298,15 K

potencial del electrodo(E_X) el potencial de una celda en la que la semicelda de interés actúa como cátodo cuando se conecta al electrodo estándar de hidrógeno

protección catódica método para evitar la corrosión de un objeto metálico conectándolo a un *ánodo de sacrificio* compuesto por un metal más fácilmente oxidable

puente salino tubo lleno de solución electrolítica inerte

semicelda componente de una celda que contiene el par redox conjugado ("pareja") de un único reactivo

Ecuaciones clave

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$$

$$E^\circ_{\text{celda}} = \frac{RT}{nF} \ln K$$

$$E^\circ_{\text{celda}} = \frac{0{,}0257\ \text{V}}{n} \ln K = \frac{0{,}0592\ \text{V}}{n} \log K \qquad (\text{a } 298{,}15\ K)$$

$$E_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{celda}} - \frac{RT}{nF} \ln Q \qquad (\text{ecuación de Nernst})$$

$$E_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{celda}} - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{n} \log Q \qquad (\text{a } 298{,}15\ K)$$

$$\Delta G = -nFE_{\text{celda}}$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{celda}}$$

$$w_{\text{ele}} = w_{\text{máx.}} = -nFE_{\text{celda}}$$

$$Q = I \times t = n \times F$$

Resumen

17.1 Repaso de química redox

Las reacciones redox se definen por los cambios en los números de oxidación de los reactivos, y las más relevantes para la electroquímica implican la transferencia real de electrones. Los procesos redox en fase acuosa a menudo implican agua o sus iones característicos, H^+ y OH^-, como reactivos además del oxidante y el reductor, y las ecuaciones que representan estas reacciones pueden ser difíciles de equilibrar. El método de la semirreacción es un enfoque sistemático para equilibrar dichas ecuaciones que implica el tratamiento por separado de las semirreacciones de oxidación y reducción.

17.2 Celdas galvánicas

Las celdas galvánicas son dispositivos en los que se produce una reacción redox espontánea de forma indirecta, con los pares redox oxidante y reductor contenidos en semiceldas separadas. Los electrones se transfieren del reductor (en la semicelda anódica) al oxidante (en la semicelda catódica) a través de un circuito externo, y los iones de la fase de solución inerte se transfieren entre las semiceldas, a través de un puente salino, para mantener la neutralidad de la carga. La construcción y composición de una celda galvánica puede representarse sucintamente mediante fórmulas químicas y otros símbolos en forma de esquema de celda (notación de celdas).

17.3 Potenciales del electrodo y de la celda

La propiedad del potencial, *E*, es la energía asociada a la separación / transferencia de carga. En electroquímica, los potenciales de las celdas y semiceldas son magnitudes termodinámicas que reflejan la fuerza impulsora o la espontaneidad de sus procesos redox. El potencial de una celda electroquímica es la diferencia entre el cátodo y el ánodo. Para permitir un fácil intercambio de datos de potencial de semicelda, al electrodo estándar de hidrógeno (SHE) se le asigna un potencial de exactamente 0 V y se utiliza para definir un único potencial de electrodo para cualquier semicelda dada. El potencial de electrodo de una semicelda, E_X, es el potencial de celda de dicha semicelda que actúa como cátodo cuando se conecta a un SHE que actúa como ánodo. Cuando la semicelda funciona en condiciones de estado estándar, su potencial es el potencial de electrodo estándar, $E°_X$. Los potenciales de electrodo estándar reflejan la fuerza oxidante relativa del reactivo de la semirreacción, y los oxidantes más fuertes presentan valores $E°_X$ mayores (más positivos). Las tabulaciones de los potenciales de electrodo estándar pueden utilizarse para calcular los potenciales estándar de celda, $E°_{cell}$, para muchas reacciones redox. El signo aritmético de un potencial de celda indica la espontaneidad de la reacción de celda, con valores positivos para reacciones espontáneas y valores negativos para reacciones no espontáneas (espontáneas en sentido inverso).

17.4 Potencial, energía libre y equilibrio

El potencial es una cantidad termodinámica que refleja la fuerza impulsora intrínseca de un proceso redox, y está directamente relacionado con el cambio de energía libre y la constante de equilibrio del proceso. Para los procesos redox que tienen lugar en celdas electroquímicas, el máximo trabajo (eléctrico) realizado por el sistema se calcula fácilmente a partir del potencial de celda y de la estequiometría de la reacción y es igual al cambio de energía libre del proceso. La constante de equilibrio de una reacción redox está relacionada de forma logarítmica con el potencial de celda de la reacción, con potenciales mayores (más positivos) que indican reacciones con mayor fuerza impulsora que se equilibran cuando la

reacción ha avanzado mucho hacia su finalización (valor grande de *K*). Por último, el potencial de un proceso redox varía con la composición de la mezcla de reacción, estando relacionado con el potencial estándar de las reacciones y el valor de su cociente de reacción, *Q*, tal y como describe la ecuación de Nernst.

17.5 Baterías y pilas de combustible

Las celdas galvánicas diseñadas específicamente para funcionar como fuentes de energía eléctrica se denominan baterías. Existe una gran variedad de baterías de un solo uso (celdas primarias) y de baterías recargables (celdas secundarias) que sirven para una gran variedad de aplicaciones, con especificaciones importantes como el voltaje, el tamaño y la vida útil. Las pilas de combustible, a veces llamadas baterías de flujo, son dispositivos que aprovechan la energía de las reacciones redox espontáneas normalmente asociadas a los procesos de combustión. Al igual que las baterías, las pilas de combustible permiten la transferencia de electrones de la reacción a través de un circuito externo, pero requieren la entrada continua de los reactivos redox (combustible y oxidante) desde un depósito externo. Las pilas de combustible suelen ser mucho más eficientes a la hora de convertir la energía liberada por la reacción en trabajo útil en comparación con los motores de combustión interna.

17.6 Corrosión

La oxidación espontánea de los metales por procesos electroquímicos naturales se denomina corrosión, con ejemplos conocidos como la oxidación del hierro y el deslustre de la plata. El proceso de corrosión implica la creación de una celda galvánica en la que diferentes lugares del objeto metálico funcionan como ánodo y cátodo, y la corrosión tiene lugar en el lugar anódico. Los enfoques para prevenir la corrosión de los metales incluyen el uso de una capa protectora de zinc (galvanización) y el uso de ánodos de sacrificio conectados al objeto metálico (protección catódica).

17.7 Electrólisis

Los procesos redox no espontáneos pueden ser forzados a ocurrir en las celdas electroquímicas mediante la aplicación de un potencial apropiado utilizando una fuente de energía externa, un proceso conocido como electrólisis. La electrólisis es la base de algunos procesos de refinado de minerales, de la producción industrial de muchos productos químicos y de la galvanoplastia de revestimientos metálicos en diversos productos. La medición del flujo de corriente durante la electrólisis permite realizar cálculos estequiométricos.

Ejercicios

17.1 Repaso de química redox

1. Identifique cada una de las semirreacciones siguientes como oxidación o reducción.
(a) $Fe^{3+} + 3e^- \longrightarrow Fe$
(b) $Cr \longrightarrow Cr^{3+} + 3e^-$
(c) $MnO_4{}^{2-} \longrightarrow MnO_4{}^- + e^-$
(d) $Li^+ + e^- \longrightarrow Li$

2. Identifique cada una de las semirreacciones siguientes como oxidación o reducción.
(a) $Cl^- \longrightarrow Cl_2$
(b) $Mn^{2+} \longrightarrow MnO_2$
(c) $H_2 \longrightarrow H^+$
(d) $NO_3{}^- \longrightarrow NO$

3. Suponiendo que cada par de semirreacciones que se indican a continuación tiene lugar en una solución ácida, escriba una ecuación balanceada para la reacción global.
(a) $Ca \longrightarrow Ca^{2+} + 2e^-, F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F^-$
(b) $Li \longrightarrow Li^+ + e^-, Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$
(c) $Fe \longrightarrow Fe^{3+} + 3e^-, Br_2 + 2e^- \longrightarrow 2Br^-$
(d) $Ag \longrightarrow Ag^+ + e^-, MnO_4{}^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$

4. Balancee las siguientes ecuaciones suponiendo que se producen en una solución ácida.
(a) $H_2O_2 + Sn^{2+} \longrightarrow H_2O + Sn^{4+}$
(b) $PbO_2 + Hg \longrightarrow Hg_2{}^{2+} + Pb^{2+}$
(c) $Al + Cr_2O_7{}^{2-} \longrightarrow Al^{3+} + Cr^{3+}$

5. Identifique el oxidante y el reductor de cada reacción del ejercicio anterior.

6. Balancee las siguientes ecuaciones suponiendo que se dan en una solución básica.
(a) $SO_3^{2-}(aq) + Cu(OH)_2(s) \longrightarrow SO_4^{2-}(aq) + Cu(OH)(s)$
(b) $O_2(g) + Mn(OH)_2(s) \longrightarrow MnO_2(s)$
(c) $NO_3^-(aq) + H_2(g) \longrightarrow NO(g)$
(d) $Al(s) + CrO_4^{2-}(aq) \longrightarrow Al(OH)_3(s) + Cr(OH)_4^-(aq)$

7. Identifique el oxidante y el reductor de cada reacción del ejercicio anterior.

8. ¿Por qué los iones de hidróxido no aparecen en las ecuaciones de las semirreacciones que se producen en una solución ácida?

9. ¿Por qué los iones de hidrógeno no aparecen en las ecuaciones de las semirreacciones que se producen en la solución básica?

10. ¿Por qué debe equilibrarse la carga en las reacciones de reducción-oxidación?

17.2 Celdas galvánicas

11. Escriba los esquemas de celdas para las siguientes reacciones, utilizando el platino como electrodo inerte según sea necesario.
(a) $Mg(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + Ni(s)$
(b) $2Ag^+(aq) + Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$
(c) $Mn(s) + Sn(NO_3)_2(aq) \longrightarrow Mn(NO_3)_2(aq) + Sn(s)$
(d) $3CuNO_3(aq) + Au(NO_3)_3(aq) \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2(aq) + Au(s)$

12. Suponiendo que los siguientes esquemas representan las celdas galvánicas tal y como están escritas, identifique las reacciones de media celda que ocurren en cada una de ellas.
(a) $Mg(s) \mid Mg^{2+}(aq) \parallel Cu^{2+}(aq) \mid Cu(s)$
(b) $Ni(s) \mid Ni^{2+}(aq) \parallel Ag^+(aq) \mid Ag(s)$

13. Escriba una ecuación balanceada para la reacción de celda de cada celda del ejercicio anterior.

14. Balancee cada una de las reacciones que aparecen a continuación y escriba un esquema de celda que represente la reacción tal y como se produciría en una celda galvánica.
(a) $Al(s) + Zr^{4+}(aq) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + Zr(s)$
(b) $Ag^+(aq) + NO(g) \longrightarrow Ag(s) + NO_3^-(aq)$ (solución ácida)
(c) $SiO_3^{2-}(aq) + Mg(s) \longrightarrow Si(s) + Mg(OH)_2(s)$ (solución básica)
(d) $ClO_3^-(aq) + MnO_2(s) \longrightarrow Cl^-(aq) + MnO_4^-(aq)$ (solución básica)

15. Identifique el oxidante y el reductor en cada reacción del ejercicio anterior.

16. A partir de la información proporcionada, utilice la notación de celdas para describir los siguientes sistemas:
(a) En una semicelda, una solución de $Pt(NO_3)_2$ forma un Pt metal, mientras que en la otra semicelda, el Cu metal entra en una solución de $Cu(NO_3)_2$ con todas las concentraciones de soluto de 1 *M*.
(b) El cátodo consiste de un electrodo de oro en una solución 0,55 *M* $Au(NO_3)_3$ y el ánodo es un electrodo de magnesio en una solución 0,75 *M* $Mg(NO_3)_2$.
(c) Una semicelda consiste de un electrodo de plata en una solución de 1 *M* de $AgNO_3$, y en la otra semicelda se oxida un electrodo de cobre en 1 *M* de $Cu(NO_3)_2$.

17. ¿Por qué es necesario un puente salino en las celdas galvánicas como la de la Figura 17.3?

18. Se comprobó que un electrodo activo (metal) ganaba masa a medida que se permitía que se produjera la reacción de reducción-oxidación. ¿El electrodo era un ánodo o un cátodo? Explique.

19. Se comprobó que un electrodo activo (metal) perdía masa a medida que se permitía que se produjera la reacción de reducción-oxidación. ¿El electrodo era un ánodo o un cátodo? Explique.

20. Se midieron las masas de tres electrodos (A, B y C), cada uno de ellos procedente de tres celdas galvánicas diferentes, antes y después de dejar pasar la corriente por las celdas durante un tiempo. La masa del electrodo A aumentó, la del electrodo B no cambió y la del electrodo C disminuyó. Identifique cada electrodo como activo o inerte, y anote (si es posible) si funcionó como ánodo o cátodo.

17.3 Potenciales del electrodo y de la celda

21. Calcule el potencial estándar de celda para cada una de las reacciones que aparecen a continuación, y anote si la reacción es espontánea en condiciones de estado estándar.
(a) $Mg(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + Ni(s)$
(b) $2Ag^{+}(aq) + Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$
(c) $Mn(s) + Sn(NO_3)_2(aq) \longrightarrow Mn(NO_3)_2(aq) + Sn(s)$
(d) $3Fe(NO_3)_2(aq) + Au(NO_3)_3(aq) \longrightarrow 3Fe(NO_3)_3(aq) + Au(s)$

22. Calcule el potencial estándar de celda para cada una de las reacciones que aparecen a continuación, y anote si la reacción es espontánea en condiciones de estado estándar.
(a) $Mn(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + Ni(s)$
(b) $3Cu^{2+}(aq) + 2Al(s) \longrightarrow 2Al^{3+}(aq) + 3Cu(s)$
(c) $Na(s) + LiNO_3(aq) \longrightarrow NaNO_3(aq) + Li(s)$
(d) $Ca(NO_3)_2(aq) + Ba(s) \longrightarrow Ba(NO_3)_2(aq) + Ca(s)$

23. Escriba la reacción balanceada de la celda para el esquema de celda que se muestra a continuación, calcule el potencial estándar de celda y anote si la reacción es espontánea en condiciones de estado estándar.
$Cu(s) \mid Cu^{2+}(aq) \parallel Au^{3+}(aq) \mid Au(s)$

24. Determine la reacción de la celda y el potencial estándar de celda a 25 °C para una celda hecha de una semicelda catódica que consiste de un electrodo de plata en una solución 1 *M* de nitrato de plata y una semicelda anódica que consiste de un electrodo de zinc en 1 *M* de nitrato de zinc. ¿La reacción es espontánea en condiciones estándar?

25. Determine la reacción de la celda y el potencial estándar de celda a 25 °C para una celda hecha con una semicelda anódica que contiene un electrodo de cadmio en 1 *M* de nitrato de cadmio y una semicelda catódica que consiste en un electrodo de aluminio en una solución de 1 *M* de nitrato de aluminio. ¿La reacción es espontánea en condiciones estándar?

26. Escriba la reacción balanceada de la celda para el esquema de celda que se muestra a continuación, calcule el potencial estándar de celda y anote si la reacción es espontánea en condiciones de estado estándar.
$Pt(s) \mid H_2(g) \mid H^{+}(aq) \parallel Br_2(aq),\ Br^{-}(aq) \mid Pt(s)$

17.4 Potencial, energía libre y equilibrio

27. Para cada par de valores de potencial estándar de celda y de estequiometría de electrones que se indican a continuación, calcule el correspondiente cambio de energía libre estándar (kJ).
(a) 0,000 V, n = 2
(b) +0,434 V, n = 2
(c) -2,439 V, n = 1

28. Para cada par de valores de cambio de energía libre estándar y de estequiometría de los electrones que aparecen a continuación, calcule un potencial estándar de celda correspondiente.
(a) 12 kJ/mol, n = 3
(b) -45 kJ/mol, n = 1

29. Determine el potencial estándar de celda y el potencial de celda en las condiciones indicadas para las reacciones electroquímicas descritas aquí. Indique si cada una de ellas es espontánea o no espontánea bajo cada conjunto de condiciones a 298,15 K.
(a) $Hg(l) + S^{2-}(aq, 0{,}10\ M) + 2Ag^{+}(aq, 0{,}25\ M) \longrightarrow 2Ag(s) + HgS(s)$
(b) La celda hecha de una semicelda anódica que consiste en un electrodo de aluminio en una solución de 0,015 *M* de nitrato de aluminio y una semicelda catódica que consiste en un electrodo de níquel en una solución 0,25 *M* de nitrato de níquel(II).
(c) La celda compuesta por una semicelda en la que el bromo acuoso (1,0 *M*) se oxida a ion de bromuro (0,11 *M*) y una semicelda en la que el Al^{3+} (0,023 *M*) se reduce a aluminio metálico.

30. Determine el ΔG y el $\Delta G°$ para cada una de las reacciones del problema anterior.

31. Utilice los datos del Apéndice L para calcular las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones. Supongamos la temperatura como 298,15 K si no se da la temperatura.
(a) $\mathrm{AgCl}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Ag}^{+}(aq) + \mathrm{Cl}^{-}(aq)$
(b) $\mathrm{CdS}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Cd}^{2+}(aq) + \mathrm{S}^{2-}(aq)$ a 377 K
(c) $\mathrm{Hg}^{2+}(aq) + 4\mathrm{Br}^{-}(aq) \rightleftharpoons [\mathrm{HgBr}_4]^{2-}(aq)$
(d) $\mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H}^{+}(aq) + \mathrm{OH}^{-}(aq)$ a 25 °C

17.5 Baterías y pilas de combustible

32. Considere una batería hecha de una semicelda que consiste de un electrodo de cobre en una solución de 1 *M* de $CuSO_4$ y otra semicelda que consiste de un electrodo de plomo en una solución de 1 *M* de $Pb(NO_3)_2$.
(a) ¿Cuál es el potencial estándar de celda de la batería?
(b) ¿Cuáles son las reacciones en el ánodo, el cátodo y la reacción global?
(c) La mayoría de los dispositivos diseñados para utilizar pilas secas pueden funcionar entre 1,0 y 1,5 V. ¿Podría utilizarse esta celda para fabricar una batería que pudiera sustituir a una pila seca? Por qué sí o por qué no.
(d) Supongamos que se añade ácido sulfúrico a la semicelda con el electrodo de plomo y se forma algo de $PbSO_4(s)$. ¿El potencial de celda aumenta, disminuye o permanece igual?

33. Considere una batería con la reacción global: $\mathrm{Cu}(s) + 2\mathrm{Ag}^{+}(aq) \longrightarrow 2\mathrm{Ag}(s) + \mathrm{Cu}^{2+}(aq)$.
(a) ¿Cuál es la reacción en el ánodo y el cátodo?
(b) Una batería está "agotada" cuando su potencial de celda es cero. ¿Cuál es el valor de *Q* cuando esta batería está agotada?
(c) Si en una determinada batería agotada se encontró [Cu2$^+$] = 0,11 *M*, ¿cuál era la concentración de ion de plata?

34. ¿Por qué las baterías se agotan y las pilas de combustible no?

35. Utilice la ecuación de Nernst para explicar la caída de voltaje que se observa en algunas baterías al descargarse.

36. A partir de la información obtenida hasta ahora en este capítulo, explique por qué los aparatos electrónicos alimentados por baterías funcionan mal a bajas temperaturas.

17.6 Corrosión

37. ¿Qué miembro de cada par de metales tiene más probabilidades de corroerse (oxidarse)?
(a) Mg o Ca
(b) Au o Hg
(c) Fe o Zn
(d) Ag o Pt

38. Considere los siguientes metales: Ag, Au, Mg, Ni y Zn. ¿Cuál de estos metales podría utilizarse como ánodo de sacrificio en la protección catódica de un tanque de almacenamiento de acero subterráneo? El acero es una aleación compuesta mayoritariamente por hierro, por lo que hay que utilizar -0,447 V como potencial de reducción estándar para el acero.

39. Aluminio ($E^{\circ}_{\mathrm{Al}^{3+}/\mathrm{Al}} = -2{,}07\ \mathrm{V}$) se oxida más fácilmente que el hierro ($E^{\circ}_{\mathrm{Fe}^{3+}/\mathrm{Fe}} = -0{,}477\ \mathrm{V}$), y, sin embargo, cuando ambos están expuestos al ambiente, el aluminio sin tratar tiene una muy buena resistencia a la corrosión, mientras que la resistencia a la corrosión del hierro sin tratar es pobre. ¿Qué puede explicar esta observación?

40. Si una muestra de hierro y otra de zinc entran en contacto, el zinc se corroe pero el hierro no. Si una muestra de hierro entra en contacto con una muestra de cobre, el hierro se corroe pero el cobre no. Explique este fenómeno.

41. Suponga que tiene tres metales diferentes, A, B y C. Cuando los metales A y B entran en contacto, B se corroe y A no se corroe. Cuando los metales A y C entran en contacto, A se corroe y C no se corroe. Según esta información, ¿qué metal se corroe y qué metal no se corroe cuando B y C entran en contacto?

42. ¿Por qué un ánodo de sacrificio hecho de metal de litio sería una mala elección?

17.7 Electrólisis

43. Si una corriente de 2,5 A circula por un circuito durante 35 minutos, ¿cuántos culombios de carga se han movido por el circuito?

44. Para el escenario de la pregunta anterior, ¿cuántos electrones se movieron por el circuito?

45. Escriba las semirreacciones y la reacción de celda que se producen durante la electrólisis de cada una de las sales fundidas que aparecen a continuación.
(a) $CaCl_2$
(b) LiH
(c) $AlCl_3$
(d) $CrBr_3$

46. Qué masa de cada producto se produce en cada una de las celdas electrolíticas del problema anterior si una carga total de $3{,}33 \times 10^5$ C pasa por cada celda?

47. ¿Cuánto tiempo se necesita para reducir 1 mol de cada uno de los siguientes iones utilizando la corriente indicada?
(a) Al^{3+}, 1,234 A
(b) Ca^{2+}, 22,2 A
(c) Cr^{5+}, 37,45 A
(d) Au^{3+}, 3,57 A

48. Una corriente de 2,345 A pasa por la celda mostrada en la Figura 17.19 durante 45 minutos. ¿Cuál es el volumen del hidrógeno recogido a temperatura ambiente si la presión es exactamente de 1 atm? (Pista: ¿Es el hidrógeno el único gas presente por encima del agua?)

49. Una pieza metálica de forma irregular fabricada con una aleación determinada se galvanizó con zinc utilizando una solución de $Zn(NO_3)_2$. Cuando se utilizó una corriente de 2,599 A, se tardó exactamente 1 hora en depositar una capa de zinc de 0,01123 mm en la pieza. ¿Cuál era la superficie total de la pieza? La densidad del zinc es de 7,140 g/cm^3.

CAPÍTULO 18

Metales representativos, metaloides y no metales

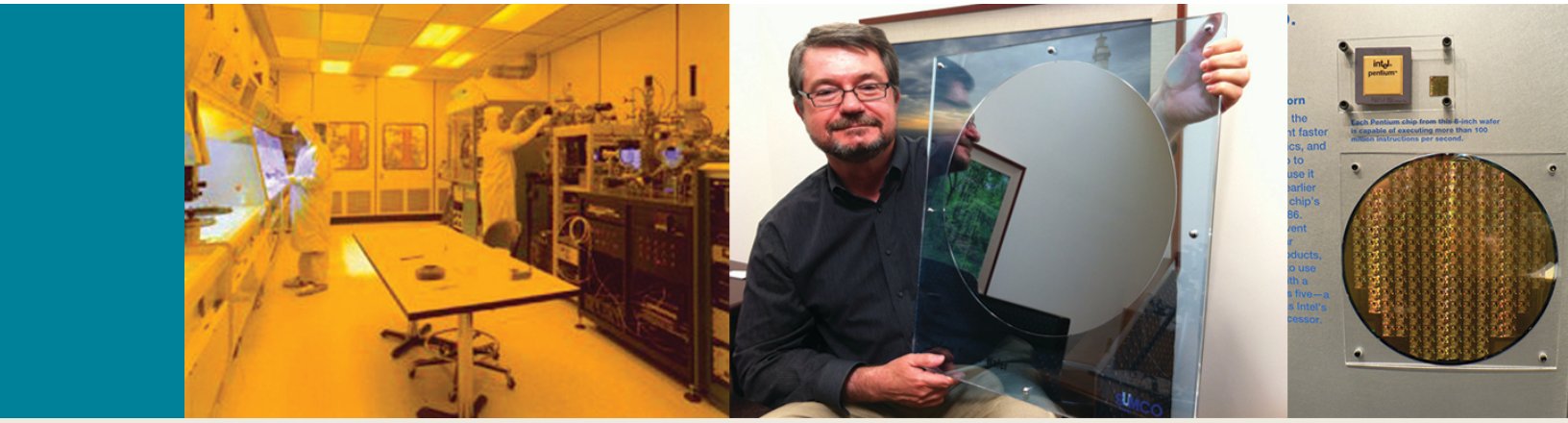


FIGURA 18.1 La pureza es extremadamente importante en la preparación de obleas de silicio. Los técnicos de una sala blanca preparan el silicio sin impurezas (izquierda). El director general de VLSI Research, Don Hutcheson, muestra una oblea de silicio puro (centro). Una oblea de silicio cubierta de chips Pentium es una versión ampliada de las obleas de silicio que se encuentran en muchos aparatos electrónicos utilizados hoy en día (derecha) (créditos: imagen del centro: modificación del trabajo de "Intel Free Press"/Flickr; imagen de la derecha: modificación del trabajo de Naotake Murayama).

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

18.1 Periodicidad
18.2 Incidencia y preparación de los metales representativos
18.3 Estructura y propiedades generales de los metaloides
18.4 Estructura y propiedades generales de los no metales
18.5 Incidencia, preparación y compuestos de hidrógeno
18.6 Incidencia, preparación y propiedades de los carbonatos
18.7 Incidencia, preparación y propiedades del nitrógeno
18.8 Incidencia, preparación y propiedades del fósforo
18.9 Incidencia, preparación y compuestos del oxígeno
18.10 Incidencia, preparación y propiedades del azufre
18.11 Incidencia, preparación y propiedades de los halógenos
18.12 Incidencia, preparación y propiedades de los gases nobles

INTRODUCCIÓN El desarrollo de la tabla periódica a mediados del siglo XIX surgió de la observación de que existía una relación periódica entre las propiedades de los elementos. Los químicos, que conocen las variaciones de estas propiedades, han podido utilizar este conocimiento para resolver una gran variedad de retos técnicos. Por ejemplo, el silicio y otros semiconductores constituyen la espina dorsal de la electrónica moderna gracias a nuestra capacidad para afinar las propiedades eléctricas de estos materiales. Este capítulo explora las propiedades importantes de los metales, metaloides y no metales representativos de la tabla periódica.

18.1 Periodicidad

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Clasificar los elementos
- Hacer predicciones sobre las propiedades de periodicidad de los elementos representativos

Comenzamos esta sección examinando los comportamientos de los metales representativos en relación con sus

posiciones en la tabla periódica. El objetivo principal de esta sección será la aplicación de la periodicidad a los metales representativos.

Es posible dividir los elementos en grupos según sus configuraciones electrónicas. Los **elementos representativos** son elementos en los que los orbitales *s* y *p* se llenan. Los elementos de transición son elementos en los que se llenan los orbitales *d* (grupos 3 a 11 de la tabla periódica), y los metales de transición interna son los elementos en los que se llenan los orbitales *f*. Los orbitales *d* se llenan con los elementos del grupo 11; por lo tanto, los elementos del grupo 12 se califican como elementos representativos porque el último electrón entra en un orbital *s*. Los metales entre los elementos representativos son los **metales representativos**. El carácter metálico es el resultado de la capacidad de un elemento de perder sus electrones de valencia externos y da lugar a una alta conductividad térmica y eléctrica, entre otras propiedades físicas y químicas. Hay 20 metales representativos no radiactivos en los grupos 1, 2, 3, 12, 13, 14 y 15 de la tabla periódica (los elementos sombreados en amarillo en la Figura 18.2). Los elementos radiactivos copernicio, flerovio, polonio y livermorio también son metales, pero quedan fuera del ámbito de este capítulo.

Además de los metales representativos, algunos de los elementos representativos son metaloides. Un **metaloide** es un elemento que tiene propiedades que están entre las de los metales y las de los no metales; estos elementos suelen ser semiconductores.

El resto de elementos representativos son no metales. A diferencia de **los metales**, que suelen formar cationes y compuestos iónicos (que contienen enlaces iónicos), los no metales tienden a formar aniones o compuestos moleculares. En general, la combinación de un metal y un no metal produce una sal. Una sal es un compuesto iónico formado por cationes y aniones.

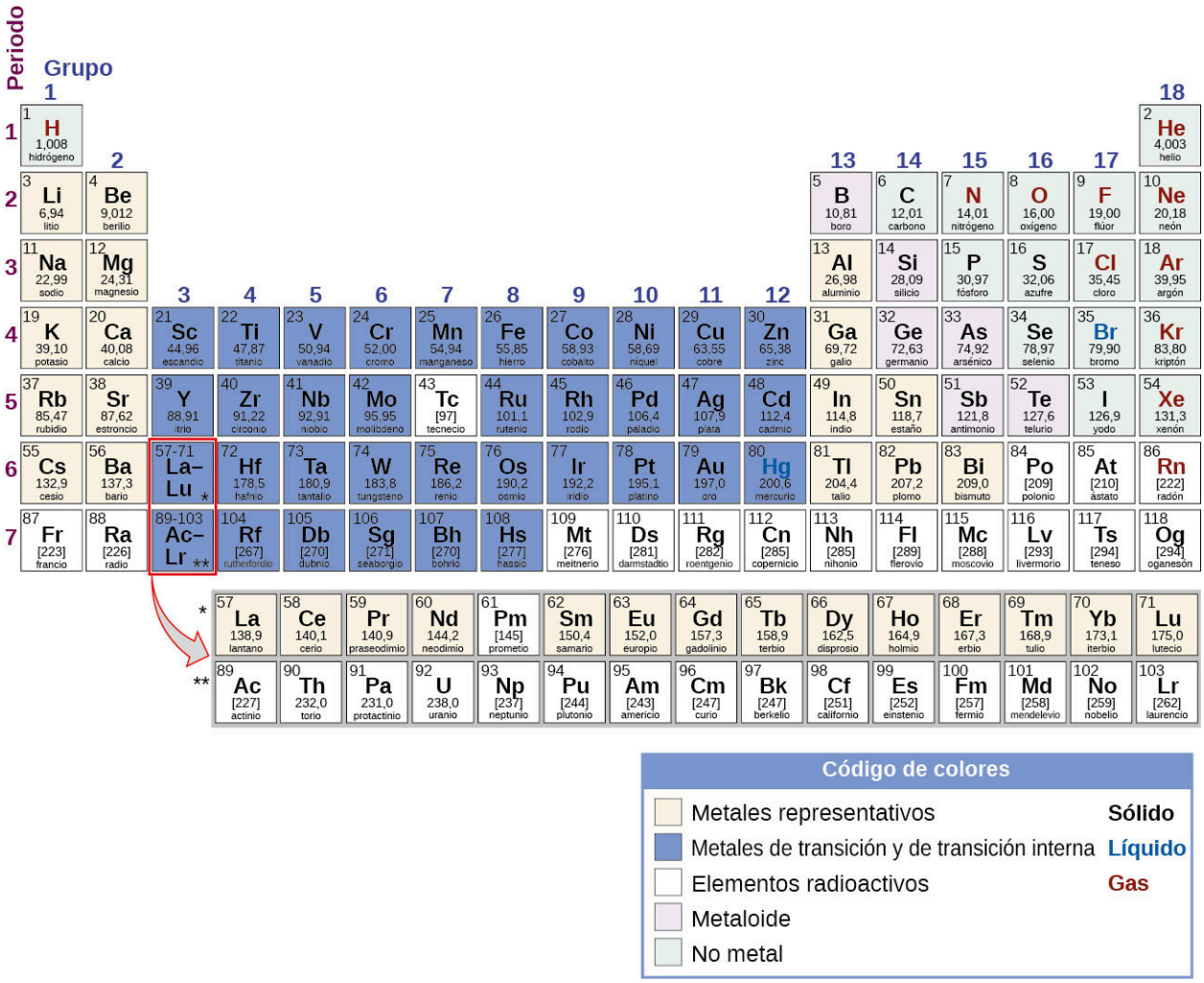


FIGURA 18.2 La ubicación de los metales representativos se muestra en la tabla periódica. Los no metales se muestran en verde, los

metaloides en púrpura y los metales de transición y los metales de transición interna en azul.

La mayoría de los metales representativos no se encuentran en estado natural sin combinar porque reaccionan fácilmente con el agua y el oxígeno del aire. Sin embargo, es posible aislar el berilio elemental, el magnesio, el zinc, el cadmio, el mercurio, el aluminio, el estaño y el plomo de sus minerales naturales y utilizarlos porque reaccionan muy lentamente con el aire. Parte de la razón por la que estos elementos reaccionan lentamente es que estos reaccionan con el aire para formar una capa protectora. La formación de esta capa protectora es la **pasivación**. El revestimiento es una película no reactiva de óxido u otro compuesto. El magnesio elemental, el aluminio, el zinc y el estaño son importantes en la fabricación de muchos artículos conocidos, como el alambre, los utensilios de cocina, el papel de aluminio y muchos objetos domésticos y personales. Aunque el berilio, el cadmio, el mercurio y el plomo son fáciles de conseguir, su uso está limitado por su toxicidad.

Grupo 1: Los metales alcalinos

Los metales alcalinos litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y francio constituyen el grupo 1 de la tabla periódica. Aunque el hidrógeno está en el grupo 1 (y también en el grupo 17), es un no metal y merece una consideración aparte más adelante en este capítulo. El nombre de metal alcalino hace referencia al hecho de que estos metales y sus óxidos reaccionan con el agua para formar soluciones muy básicas (alcalinas).

Las propiedades de los metales alcalinos son similares entre sí, tal y como se espera de los elementos de la misma familia. Los metales alcalinos tienen los mayores radios atómicos y la menor primera energía de ionización de sus periodos. Esta combinación hace que sea muy fácil eliminar el único electrón de la capa más externa (de valencia) de cada uno. La fácil pérdida de este electrón de valencia hace que estos metales formen fácilmente cationes estables con una carga de 1+. Su reactividad aumenta con el aumento del número atómico debido a la facilidad para perder el electrón de valencia solitario (disminución de la energía de ionización). Dado que la oxidación es tan fácil, lo contrario, la reducción, es difícil, lo que explica por qué es difícil aislar los elementos. Los metales alcalinos sólidos son muy blandos; el litio, mostrado en la Figura 18.3, tiene la menor densidad de todos los metales (0,5 g/cm^3).

Todos los metales alcalinos reaccionan enérgicamente con el agua para formar hidrógeno gaseoso y una solución básica de hidróxido metálico. Esto significa que son más fáciles de oxidar que el hidrógeno. Como ejemplo, la reacción del litio con el agua es:

$$2\text{Li}(s) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow 2\text{LiOH}(aq) + \text{H}_2(g)$$

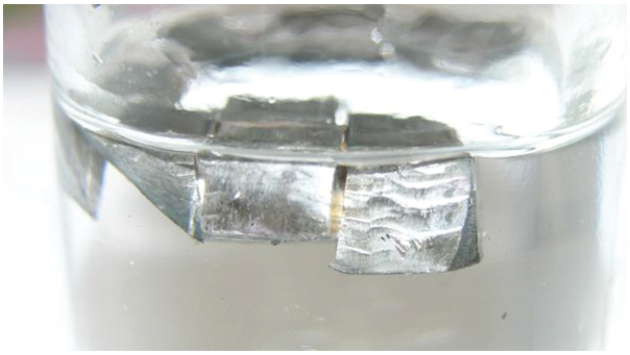


FIGURA 18.3 El litio flota en el aceite de parafina porque su densidad es menor que la del aceite de parafina.

Los metales alcalinos reaccionan directamente con todos los no metales (excepto los gases nobles) para dar lugar a compuestos iónicos binarios que contienen iones metálicos 1+. Estos metales son tan reactivos que es necesario evitar el contacto con la humedad y el oxígeno del aire. Por lo tanto, se almacenan en contenedores sellados bajo aceite mineral, como se muestra en la Figura 18.4, para evitar el contacto con el aire y la humedad. Los metales puros nunca existen libres (sin combinar) en la naturaleza debido a su alta reactividad. Además, esta alta reactividad hace necesaria la preparación de los metales por electrólisis de compuestos de metales alcalinos.



FIGURA 18.4 Para evitar el contacto con el aire y el agua, el potasio para uso en laboratorio se presenta en forma de barritas o perlas almacenadas bajo queroseno o aceite mineral, o en recipientes sellados (créditos: http://images-of-elements.com/potassium.php).

A diferencia de muchos otros metales, la reactividad y la suavidad de los metales alcalinos hacen que estos metales no sean adecuados para aplicaciones estructurales. Sin embargo, hay aplicaciones en las que la reactividad de los metales alcalinos es una ventaja. Por ejemplo, la producción de metales como el titanio y el circonio depende, en parte, de la capacidad del sodio para reducir los compuestos de estos metales. La fabricación de muchos compuestos orgánicos, como ciertos tintes, fármacos y perfumes, utiliza la reducción por litio o sodio.

El sodio y sus compuestos confieren un color amarillo brillante a la llama, como se ve en la Figura 18.5. El paso de una descarga eléctrica a través del vapor de sodio también produce este color. En ambos casos, se trata de un ejemplo de espectro de emisión, tal y como se ha comentado en el capítulo sobre la estructura electrónica. En ocasiones, las farolas emplean luces de vapor de sodio porque el vapor de sodio penetra en la niebla mejor que la mayoría de las otras luces. Esto se debe a que la niebla no dispersa la luz amarilla tanto como la blanca. Los demás metales alcalinos y sus sales también dan color a la llama. El litio crea un color carmesí brillante, mientras que los otros crean un color violeta pálido.



FIGURA 18.5 Sumergir un alambre en una solución de una sal de sodio y luego calentarlo provoca la emisión de una luz amarilla brillante, característica del sodio.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Este video (http://openstax.org/l/16alkalih2o) muestra las reacciones de los metales alcalinos con el agua.

Grupo 2: Los metales alcalinotérreos

Los **metales alcalinotérreos** (berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario y radio) constituyen el grupo 2 de la tabla periódica. El nombre de metal alcalino proviene del hecho de que los óxidos de los miembros más pesados del grupo reaccionan con el agua para formar soluciones alcalinas. La carga nuclear aumenta al pasar del grupo 1 al grupo 2. Debido a este aumento de carga, los átomos de los metales alcalinotérreos son más pequeños y tienen primeras energías de ionización más altas que los metales alcalinos dentro del mismo periodo. La mayor energía de ionización hace que los metales alcalinotérreos sean menos reactivos que los metales alcalinos; sin embargo, siguen siendo elementos muy reactivos. Su reactividad aumenta, como era de esperar, con el aumento del tamaño y la disminución de la energía de ionización. En las reacciones químicas, estos metales pierden fácilmente ambos electrones de valencia para formar compuestos en los que presentan un estado de oxidación 2+. Debido a su alta reactividad, es habitual producir los metales alcalinotérreos, al igual que los metales alcalinos, por electrólisis. Aunque las energías de ionización son bajas, los dos metales con las energías de ionización más altas (berilio y magnesio) forman compuestos que presentan algunos caracteres covalentes. Al igual que los metales alcalinos, los metales alcalinotérreos más pesados dan color a la llama. Como en el caso de los metales alcalinos, esto forma parte del espectro de emisión de estos elementos. El calcio y el estroncio producen tonos rojos, mientras que el bario produce un color verde.

El magnesio es un metal blanco plateado, maleable y dúctil a altas temperaturas. La pasivación disminuye la reactividad del magnesio metálico. Al exponerse al aire, se forma una capa de oxicarbonato de magnesio fuertemente adherida a la superficie del metal que inhibe la reacción posterior. (El carbonato procede de la reacción

del dióxido de carbono en la atmósfera). El magnesio es el más ligero de los metales estructurales más utilizados, por lo que la mayor parte de la producción de magnesio se destina a aleaciones ligeras.

El magnesio (mostrado en la Figura 18.6), el calcio, el estroncio y el bario reaccionan con el agua y el aire. A temperatura ambiente, el bario muestra la reacción más vigorosa. Los productos de la reacción con el agua son el hidrógeno y el hidróxido metálico. La formación de hidrógeno gaseoso indica que los metales alcalinotérreos más pesados son mejores agentes reductores (se oxidan más fácilmente) que el hidrógeno. Como era de esperar, estos metales reaccionan tanto con ácidos como con no metales para formar compuestos iónicos. A diferencia de la mayoría de las sales de los metales alcalinos, muchas de las sales comunes de los metales alcalinotérreos son insolubles en agua debido a las altas energías reticulares de estos compuestos, que contienen un ion metálico divalente.

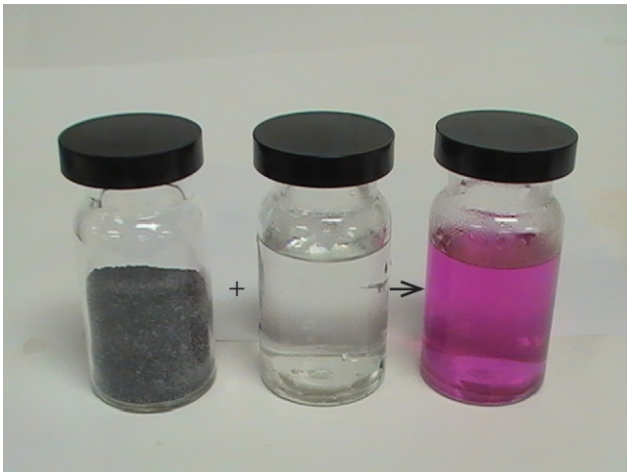


FIGURA 18.6 De izquierda a derecha: Mg(*s*), agua caliente a pH 7, y la solución resultante con un pH superior a 7, como indica el color rosa del indicador de fenolftaleína (créditos: modificación del trabajo de Sahar Atwa).

El potente poder reductor del magnesio caliente es útil para preparar algunos metales a partir de sus óxidos. De hecho, la afinidad del magnesio por el oxígeno es tan grande que la combustión del magnesio reacciona con el dióxido de carbono, produciendo carbono elemental:

$$2\mathrm{Mg}(s) + \mathrm{CO}_2(g) \longrightarrow 2\mathrm{MgO}(s) + \mathrm{C}(s).$$

Por esta razón, un extintor de CO_2 no extinguirá un incendio de magnesio. Además, la brillante luz blanca que emite el magnesio en combustión lo hace útil en bengalas y fuegos artificiales.

Grupo 12

Los elementos del grupo 12 son elementos de transición; sin embargo, el último electrón añadido no es un electrón *d*, sino un electrón *s*. Dado que el último electrón añadido es un electrón *s*, estos elementos se califican como metales representativos, o metales de postransición. Los elementos del grupo 12 se comportan más como los metales alcalinotérreos que como los metales de transición. El grupo 12 contiene los cuatro elementos zinc, cadmio, mercurio y copernicio. Cada uno de estos elementos tiene dos electrones en su capa exterior(ns^2). Cuando los átomos de estos metales forman cationes con carga 2+, en los que se pierden los dos electrones exteriores, tienen configuraciones electrónicas de gas pseudonoble. El mercurio es a veces una excepción porque también presenta un estado de oxidación de 1+ en compuestos que contienen un ion diatómico $\mathrm{Hg_2}^{2+}$. Tanto en sus formas elementales como en sus compuestos, el cadmio y el mercurio son tóxicos.

El zinc es el más reactivo del grupo 12, y el mercurio es el menos reactivo. (Esto es lo contrario de la tendencia de reactividad de los metales de los grupos 1 y 2, en la que la reactividad aumenta hacia abajo en un grupo. El aumento de la reactividad con el aumento del número atómico solo se produce para los metales de los grupos 1 y 2). La disminución de la reactividad se debe a la formación de iones con una configuración de gas pseudonoble y a otros factores que están fuera del alcance de esta discusión. Los comportamientos químicos del zinc y el cadmio son bastante similares entre sí, pero difieren del mercurio.

El zinc y el cadmio tienen potenciales de reducción más bajos que el del hidrógeno y, al igual que los metales

alcalinos y alcalinotérreos, producirán hidrógeno gaseoso cuando reaccionen con ácidos. La reacción del zinc con el ácido clorhídrico, mostrada en la Figura 18.7, es:

$$Zn(s) + 2H_3O^+(aq) + 2Cl^-(aq) \longrightarrow H_2(g) + Zn^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) + 2H_2O(l)$$



FIGURA 18.7 El zinc es un metal activo. Se disuelve en ácido clorhídrico, formando una solución de iones incoloros de Zn^{2+}, iones de Cl^- e hidrógeno gaseoso.

El zinc es un metal plateado que se empaña rápidamente hasta adquirir un aspecto gris azulado. Este cambio de color se debe a una capa adherida de un carbonato básico, $Zn_2(OH)_2CO_3$, que pasiva el metal para inhibir una mayor corrosión. Las pilas secas y las baterías alcalinas contienen un ánodo de zinc. El latón (Cu y Zn) y algunos bronces (Cu, Sn, y a veces Zn) son importantes aleaciones de zinc. Aproximadamente la mitad de la producción de zinc sirve para proteger el hierro y otros metales de la corrosión. Esta protección puede adoptar la forma de un ánodo de sacrificio (también conocido como ánodo galvánico, que es un medio de proporcionar protección catódica a diversos metales) o como un fino revestimiento sobre el metal protegido. El acero galvanizado es un acero con una capa protectora de zinc.

La química en la vida cotidiana

Ánodos de sacrificio

Un ánodo de sacrificio, o ánodo galvánico, es un medio para proporcionar protección catódica a varios metales. La protección catódica se refiere a la prevención de la corrosión mediante la conversión del metal que se corroe en un cátodo. Como cátodo, el metal resiste la corrosión, que es un proceso de oxidación. La corrosión se produce en el ánodo de sacrificio en lugar de en el cátodo.

La construcción de un sistema de este tipo comienza con la fijación de un metal más activo (potencial de reducción más negativo) al metal que necesita protección. La fijación puede ser directa o a través de un alambre. Para completar el circuito, es necesario un *puente salino*. Este puente salino suele ser agua de mar o agua subterránea. Una vez completado el circuito, la oxidación (corrosión) se produce en el ánodo y no en el cátodo.

Los ánodos de sacrificio más utilizados son el magnesio, el aluminio y el zinc. El magnesio tiene el potencial de reducción más negativo de los tres y sirve mejor cuando el puente salino es menos eficiente debido a una baja concentración de electrolitos, como en el agua dulce. El zinc y el aluminio funcionan mejor en agua salada que el magnesio. El aluminio es más ligero que el zinc y tiene una mayor capacidad; sin embargo, un revestimiento de óxido puede pasivar el aluminio. En casos especiales, son útiles otros materiales. Por ejemplo, el hierro protegerá al cobre.

El mercurio es muy diferente al zinc y al cadmio. El mercurio es el único metal que es líquido a 25 °C. Muchos metales se disuelven en el mercurio, formando soluciones llamadas amalgamas (vea el artículo sobre Amalgamas), que son aleaciones de mercurio con uno o más metales. El mercurio, mostrado en la Figura 18.8, es un elemento no reactivo que es más difícil de oxidar que el hidrógeno. Por lo tanto, no desplaza el hidrógeno de los ácidos; sin embargo, reaccionará con ácidos oxidantes fuertes, como el ácido nítrico:

$$\mathrm{Hg}(l) + \mathrm{HCl}(aq) \longrightarrow \text{no hay reacción}$$

$$3\mathrm{Hg}(l) + 8\mathrm{HNO_3}(aq) \longrightarrow 3\mathrm{Hg(NO_3)_2}(aq) + 4\mathrm{H_2O}(l) + 2\mathrm{NO}(g)$$

El NO claro que se forma inicialmente se oxida rápidamente hasta convertirse en el NO_2 de color marrón rojizo.

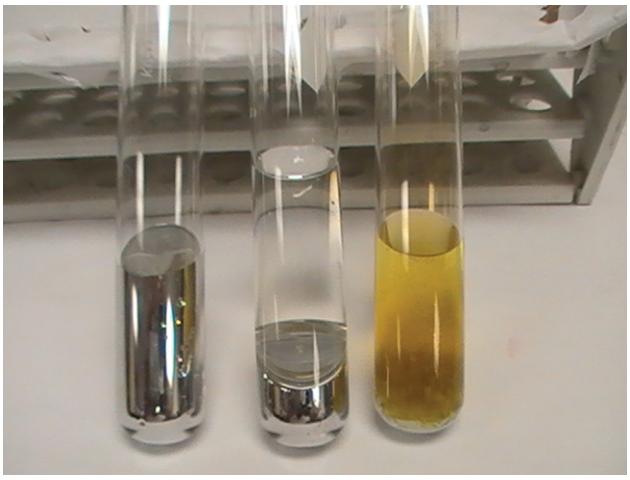


FIGURA 18.8 De izquierda a derecha: Hg(*l*), Hg + HCl concentrado, Hg + HNO_3 concentrado (créditos: Sahar Atwa).

La mayoría de los compuestos de mercurio se descomponen al calentarse. La mayoría de los compuestos de mercurio contienen mercurio con un estado de oxidación 2+. Cuando hay un gran exceso de mercurio, es posible que se formen compuestos que contengan el ion de Hg_2^{2+}. Todos los compuestos de mercurio son tóxicos y es necesario tener mucho cuidado en su síntesis.

La química en la vida cotidiana

Amalgamas

Una amalgama es una aleación de mercurio con uno o más metales. Esto es similar a considerar que el acero es una aleación de hierro con otros metales. La mayoría de los metales forman una amalgama con el mercurio, siendo las principales excepciones el hierro, el platino, el tungsteno y el tantalio.

Debido a los problemas de toxicidad del mercurio, ha disminuido considerablemente el uso de amalgamas. Históricamente, las amalgamas eran importantes en las celdas electrolíticas y en la extracción de oro. Las amalgamas de los metales alcalinos siguen utilizándose porque son fuertes agentes reductores y más fáciles de manejar que los metales alcalinos puros.

Los buscadores de oro tenían un problema cuando encontraban oro finamente dividido. Aprendieron que añadiendo mercurio a sus bateas el oro se juntaba con el mercurio para formar una amalgama que facilitaba su recogida. Desgraciadamente, las pérdidas de pequeñas cantidades de mercurio a lo largo de los años dejaron muchos arroyos de California contaminados con mercurio.

Los dentistas utilizan amalgamas que contienen plata y otros metales para rellenar las caries. Hay varias razones para utilizar una amalgama, como el bajo costo, la facilidad de manipulación y la longevidad en comparación con otros materiales. Las amalgamas dentales tienen aproximadamente un 50 % de mercurio en peso, lo que, en los últimos años, se ha convertido en una preocupación debido a la toxicidad del mercurio.

Tras revisar los mejores datos disponibles, la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) considera que los empastes a base de amalgama son seguros para adultos y niños mayores de seis años. Incluso con múltiples empastes, los niveles de mercurio en los pacientes permanecen muy por debajo de los niveles más bajos asociados con el daño. Los estudios clínicos no han encontrado ninguna relación entre las amalgamas dentales y los problemas de salud. Los problemas de salud pueden no ser los mismos en los casos de niños menores de seis años o mujeres embarazadas. Las conclusiones de la FDA coinciden con las opiniones de la Agencia de Protección Medioambiental (Environmental Protection Agency, EPA) y los Centros de Control de Enfermedades (Centers for Disease Control, CDC). La única consideración sanitaria señalada es que algunas personas son

alérgicas a la amalgama o a alguno de sus componentes.

Grupo 13

El grupo 13 contiene el metaloide boro y los metales aluminio, galio, indio y talio. El elemento más ligero, el boro, es semiconductor, y sus compuestos binarios tienden a ser covalentes y no iónicos. Los demás elementos del grupo son metales, pero sus óxidos e hidróxidos cambian de carácter. Los óxidos e hidróxidos de aluminio y galio presentan comportamientos tanto ácidos como básicos. Una sustancia, como estas dos, que reacciona tanto con ácidos como con bases es anfótera. Esta característica ilustra la combinación de comportamientos no metálicos y metálicos de estos dos elementos. Los óxidos e hidróxidos de indio y talio solo presentan un comportamiento básico, de acuerdo con el carácter claramente metálico de estos dos elementos. El punto de fusión del galio es inusualmente bajo (unos 30 °C) y se derrite en la mano.

El aluminio es anfótero porque reacciona tanto con ácidos como con bases. Una reacción típica con un ácido es:

$$2\text{Al}(s) + 6\text{HCl}(aq) \longrightarrow 2\text{AlCl}_3(aq) + 3\text{H}_2(g)$$

Los productos de la reacción del aluminio con una base dependen de las condiciones de reacción, siendo una posibilidad la siguiente:

$$2\text{Al}(s) + 2\text{NaOH}(aq) + 6\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow 2\text{Na}\left[\text{Al(OH)}_4\right](aq) + 3\text{H}_2(g)$$

Tanto con los ácidos como con las bases, la reacción con el aluminio genera hidrógeno gaseoso.

Los elementos del grupo 13 tienen una configuración electrónica de la capa de valencia de ns^2np^1. El aluminio utiliza normalmente todos sus electrones de valencia cuando reacciona, dando lugar a compuestos en los que tiene un estado de oxidación de 3+. Aunque muchos de estos compuestos son covalentes, otros, como el AlF_3 y $Al_2(SO_4)_3$, son iónicos. Las soluciones acuosas de sales de aluminio contienen el catión $\left[\text{Al(H}_2\text{O)}_6\right]^{3+}$, abreviado como $Al^{3+}(aq)$. El galio, el indio y el talio también forman compuestos iónicos que contienen iones M^{3+}. Estos tres elementos muestran no solo el estado de oxidación esperado de 3+ de los tres electrones de valencia, sino también un estado de oxidación (en este caso, 1+) que está dos niveles por debajo del valor esperado. Este fenómeno, el efecto del par inerte, se refiere a la formación de un ion estable con un estado de oxidación dos inferior al esperado para el grupo. El par de electrones es el orbital *s* de valencia para esos elementos. En general, el efecto del par inerte es importante para los elementos del bloque *p* inferior. En una solución acuosa, el ion de $Tl^+(aq)$ es más estable que el $Tl^{3+}(aq)$. En general, estos metales reaccionan con el aire y el agua para formar iones 3+; sin embargo, el talio reacciona para dar derivados del talio(I). Todos los metales del grupo 13 reaccionan directamente con no metales como el azufre, el fósforo y los halógenos, formando compuestos binarios.

Los metales del grupo 13 (Al, Ga, In y Tl) son todos reactivos. Sin embargo, la pasivación se produce cuando se forma una película fina, dura y resistente de óxido metálico al exponerse al aire. La alteración de esta película puede contrarrestar la pasivación, permitiendo que el metal reaccione. Una forma de alterar la película es exponer el metal pasivado al mercurio. Una parte del metal se disuelve en el mercurio para formar una amalgama, que se desprende de la capa de óxido protectora para exponer el metal a una nueva reacción. La formación de una amalgama permite que el metal reaccione con el aire y el agua.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Aunque se oxida fácilmente, la pasivación del aluminio lo hace muy útil como material de construcción fuerte y ligero. Debido a la formación de una amalgama, el mercurio es corrosivo para los materiales estructurales de aluminio. Este video (http://openstax.org/l/16aluminumhg) demuestra cómo la integridad de una viga de aluminio puede ser destruida por la adición de una pequeña cantidad de mercurio elemental.

Los usos más importantes del aluminio son en las industrias de la construcción y el transporte, y la fabricación de latas y papel de aluminio. Estos usos dependen de la ligereza, la dureza y la resistencia del metal, así como de su resistencia a la corrosión. Como el aluminio es un excelente conductor del calor y resiste la corrosión, es útil en la fabricación de utensilios de cocina.

El aluminio es un muy buen agente reductor y puede sustituir a otros agentes reductores en el aislamiento de

ciertos metales a partir de sus óxidos. Aunque es más caro que la reducción por carbono, el aluminio es importante en el aislamiento de Mo, W y Cr de sus óxidos.

Grupo 14

Los miembros metálicos del grupo 14 son el estaño, el plomo y el flerovio. El carbono es un no metal típico. Los demás elementos del grupo, el silicio y el germanio, son ejemplos de semimetales o metaloides. El estaño y el plomo forman los cationes divalentes estables, Sn^{2+} y Pb^{2+}, con estados de oxidación dos niveles por debajo del estado de oxidación del grupo 4+. La estabilidad de este estado de oxidación es una consecuencia del efecto del par inerte. El estaño y el plomo también forman compuestos covalentes con un estado de oxidación formal 4+. Por ejemplo, el $SnCl_4$ y el $PbCl_4$ son líquidos covalentes de bajo punto de ebullición.

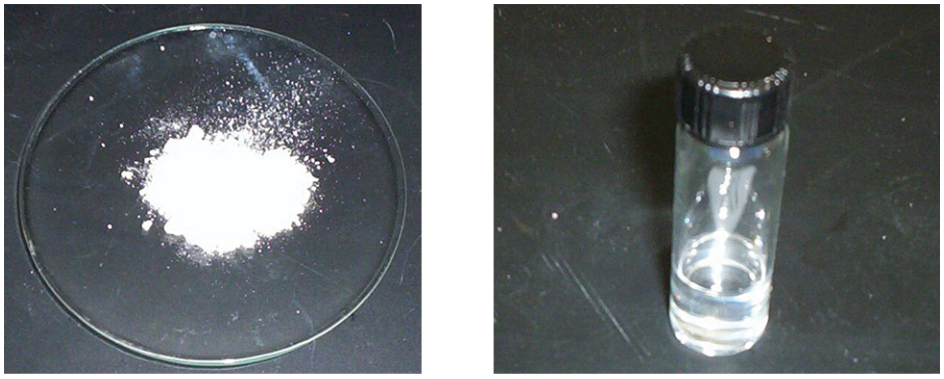


FIGURA 18.9 (a) El cloruro de estaño(II) es un sólido iónico; (b) el cloruro de estaño(IV) es un líquido covalente.

El estaño reacciona fácilmente con los no metales y los ácidos para formar compuestos de estaño(II) (lo que indica que se oxida más fácilmente que el hidrógeno) y con los no metales para formar compuestos de estaño(II) o de estaño(IV) (mostrados en la Figura 18.9), dependiendo de la estequiometría y las condiciones de reacción. El plomo es menos reactivo. Es solo un poco más fácil de oxidar que el hidrógeno, y la oxidación normalmente requiere un ácido concentrado caliente.

Muchos de estos elementos existen como alótropos. Los **alótropos** son dos o más formas del mismo elemento en el mismo estado físico con diferentes propiedades químicas y físicas. Hay dos alótropos comunes del estaño. Estos alótropos son el estaño gris (frágil) y el estaño blanco. Como ocurre con otros alótropos, la diferencia entre estas formas de estaño radica en la disposición de los átomos. El estaño blanco es estable por encima de 13,2 °C y es maleable como otros metales. A bajas temperaturas, el estaño gris es la forma más estable. El estaño gris es frágil y tiende a deshacerse en polvo. En consecuencia, los artículos de estaño se desintegran con el frío, sobre todo si éste es prolongado. El cambio progresa lentamente desde el punto de origen, y el estaño gris que se forma primero cataliza el cambio posterior. En cierto modo, este efecto es similar a la propagación de una infección en un organismo vegetal o animal, lo que lleva a la gente a llamar a este proceso enfermedad de estaño o plaga de estaño.

El principal uso del estaño es en el recubrimiento del acero para formar la chapa de hierro estañada, que constituye el estaño de las latas de estaño. Las aleaciones de estaño más importantes son el bronce (Cu y Sn) y la soldadura (Sn y Pb). El plomo es importante en los acumuladores de plomo de los automóviles.

Grupo 15

El **bismuto**, el miembro más pesado del grupo 15, es un metal menos reactivo que los demás metales representativos. Cede fácilmente tres de sus cinco electrones de valencia a los no metales activos para formar el ion tripositivo de Bi^{3+}. Forma compuestos con el estado de oxidación del grupo 5+ solo cuando se trata con agentes oxidantes fuertes. La estabilidad del estado de oxidación 3+ es otro ejemplo del efecto del par inerte.

18.2 Incidencia y preparación de los metales representativos

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Identificar las fuentes naturales de metales representativos
- Describir los procesos de reducción electrolítica y química utilizados para preparar estos elementos a partir de fuentes naturales

Debido a su reactividad, no encontramos la mayoría de los metales representativos como elementos libres en la naturaleza. Sin embargo, los compuestos que contienen iones de la mayoría de los metales representativos son abundantes. En esta sección, consideraremos las dos técnicas comunes utilizadas para aislar los metales de estos compuestos: la electrólisis y la reducción química.

Estos metales se encuentran principalmente en los minerales, el litio en los minerales de silicato o fosfato, y el sodio y el potasio en los depósitos de sal procedentes de la evaporación de antiguos mares y en los silicatos. Los metales alcalinotérreos se presentan como silicatos y, a excepción del berilio, como carbonatos y sulfatos. El berilio se presenta como el mineral berilo, $e_3Al_2Si_6O_{18}$, que, con ciertas impurezas, puede ser la piedra preciosa esmeralda o aguamarina. El magnesio se encuentra en el agua de mar y, junto con los metales alcalinotérreos más pesados, se presenta en forma de silicatos, carbonatos y sulfatos. El aluminio se encuentra abundantemente en muchos tipos de arcilla y en la bauxita, un hidróxido de óxido de aluminio impuro. El principal mineral de estaño es el óxido de casiterita, SnO_2, y los principales minerales de plomo y talio son los sulfuros o los productos de la meteorización de los sulfuros. El resto de los metales representativos aparecen como impurezas en los minerales de zinc o aluminio.

Electrólisis

Los iones de los metales de los grupos 1 y 2, junto con el aluminio, son muy difíciles de reducir; por lo tanto, es necesario preparar estos elementos por electrólisis, un proceso importante que se trata en el capítulo sobre electroquímica. En pocas palabras, la electrólisis consiste en utilizar la energía eléctrica para llevar a término las reacciones químicas desfavorables; es útil para aislar los metales reactivos en sus formas puras. El sodio, el aluminio y el magnesio son ejemplos típicos.

La preparación del sodio

El método más importante para la producción de sodio es la electrólisis del cloruro de sodio fundido; el montaje es una **celda de Downs**, que se muestra en la Figura 18.10. La reacción involucrada en este proceso es:

$$2\text{NaCl}(l) \xrightarrow[600\ ^\circ\text{C}]{\text{electrólisis}} 2\text{Na}(l) + \text{Cl}_2(g)$$

La celda de electrólisis contiene cloruro de sodio fundido (punto de fusión 801 °C), al que se ha añadido cloruro de calcio para bajar el punto de fusión a 600 °C (efecto coligativo). El paso de una corriente continua a través de la celda hace que los iones de sodio migren hacia el cátodo cargado negativamente y recojan electrones, reduciendo los iones a sodio metálico. Los iones de cloruro migran hacia el ánodo cargado positivamente, pierden electrones y se oxidan en cloro gaseoso. La reacción global de la celda proviene de la suma de las siguientes reacciones:

$$\begin{aligned}
&\text{en el cátodo: } 2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Na}(l)\\
&\text{en el ánodo: } 2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2(g) + 2\text{e}^-\\
&\text{cambio global: } 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^- \longrightarrow 2\text{Na}(l) + \text{Cl}_2(g)
\end{aligned}$$

La separación del sodio y el cloro fundidos evita la recombinación. El sodio líquido, que es menos denso que el cloruro de sodio fundido, flota en la superficie y fluye hacia un colector. El cloro gaseoso va a los tanques de almacenamiento. El cloro también es un producto valioso.

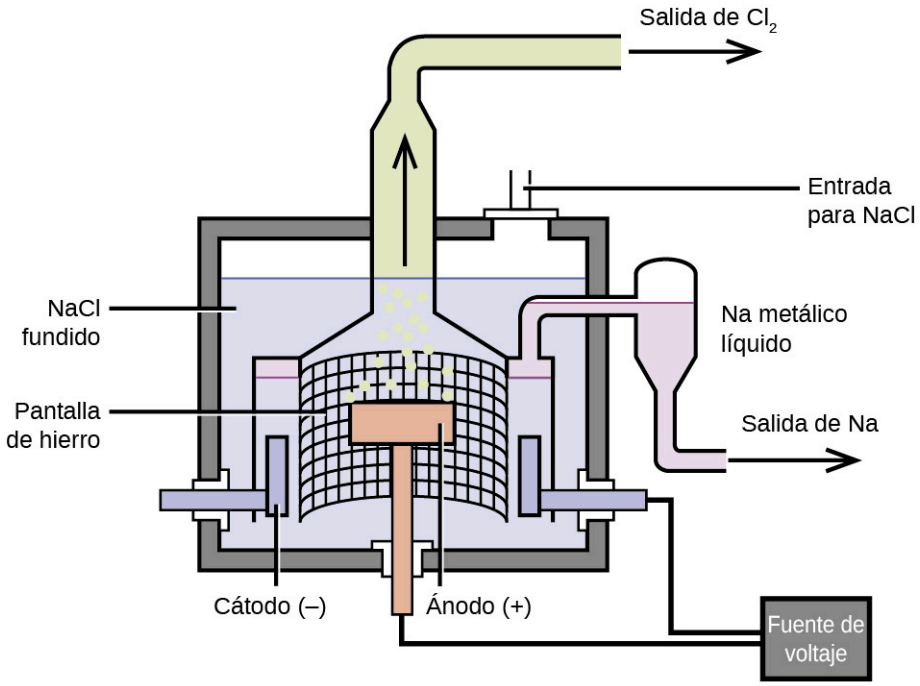


FIGURA 18.10 El sodio metálico puro se aísla por electrólisis del cloruro de sodio fundido mediante una celda de Downs. No es posible aislar el sodio por electrólisis de soluciones acuosas de sales de sodio porque los iones de hidrógeno se reducen más fácilmente que los de sodio; como resultado, se forma hidrógeno gaseoso en el cátodo en lugar del sodio metálico deseado. La alta temperatura necesaria para fundir el NaCl hace que se forme sodio metálico líquido.

La preparación del aluminio

La preparación del aluminio utiliza un proceso inventado en 1886 por Charles M. Hall, que empezó a trabajar en el problema cuando era estudiante en el Oberlin College de Ohio. Paul L. T. Héroult descubrió el proceso de forma independiente uno o dos meses después en Francia. En honor a los dos inventores, esta celda de electrólisis se conoce como **celda de Hall-Héroult.** La celda de Hall-Héroult es una celda de electrólisis para la producción de aluminio. La Figura 18.11 ilustra la celda de Hall-Héroult.

La producción de aluminio comienza con la purificación de la bauxita, la fuente más común de aluminio. La reacción de la bauxita, AlO(OH), con el hidróxido de sodio caliente forma aluminato de sodio soluble, mientras que la arcilla y otras impurezas permanecen sin disolver:

$$\mathrm{AlO(OH)}(s) + \mathrm{NaOH}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \longrightarrow \mathrm{Na[Al(OH)_4]}(aq)$$

Tras la eliminación de las impurezas por filtración, la adición de ácido al aluminato conduce a la reprecipitación del hidróxido de aluminio:

$$\mathrm{Na[Al(OH)_4]}(aq) + \mathrm{H_3O^+}(aq) \longrightarrow \mathrm{Al(OH)_3}(s) + \mathrm{Na^+}(aq) + 2\mathrm{H_2O}(l)$$

El siguiente paso es eliminar el hidróxido de aluminio precipitado por filtración. El calentamiento del hidróxido produce óxido de aluminio, Al_2O_3, que se disuelve en una mezcla fundida de criolita, Na_3AlF_6, y fluoruro de calcio, CaF_2. La electrólisis de esta solución tiene lugar en una celda como la que se muestra en la Figura 18.11. La reducción de los iones de aluminio al metal se produce en el cátodo, mientras que el oxígeno, el monóxido de carbono y el dióxido de carbono se forman en el ánodo.

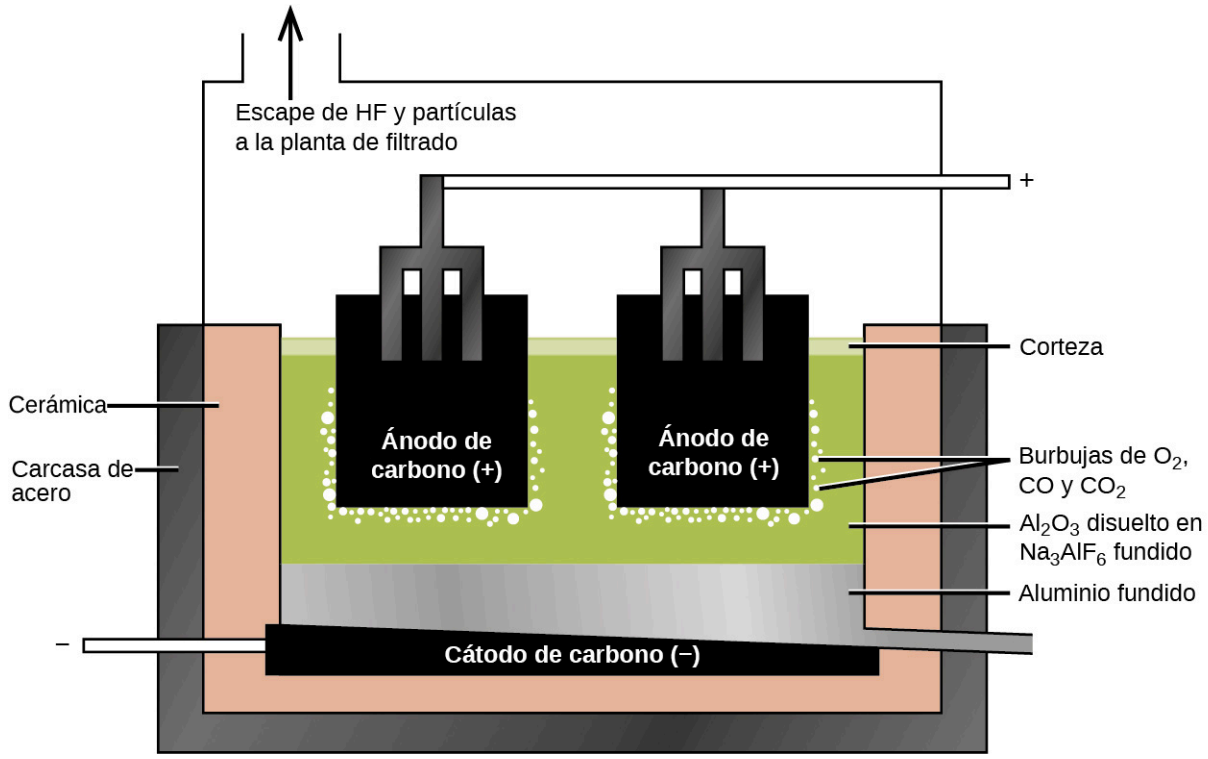


FIGURA 18.11 Para la producción de aluminio se utiliza una celda electrolítica. La electrólisis de una solución de criolita y fluoruro de calcio da como resultado aluminio metálico en el cátodo, y oxígeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono en el ánodo.

La preparación del magnesio

El magnesio es el otro metal que se aísla en grandes cantidades por electrólisis. El agua de mar, que contiene aproximadamente un 0,5 % de cloruro de magnesio, es la principal fuente de magnesio. La adición de hidróxido de calcio al agua de mar precipita el hidróxido de magnesio. La adición de ácido clorhídrico al hidróxido de magnesio, seguida de la evaporación de la solución acuosa resultante, deja cloruro de magnesio puro. La electrólisis del cloruro de magnesio fundido forma magnesio líquido y cloro gaseoso:

$$MgCl_2(aq) + Ca(OH)_2(aq) \longrightarrow Mg(OH)_2(s) + CaCl_2(aq)$$

$$Mg(OH)_2(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + 2H_2O(l)$$

$$MgCl_2(l) \longrightarrow Mg(l) + Cl_2(g)$$

Algunas instalaciones de producción han abandonado por completo la electrólisis. En la siguiente sección, veremos cómo el proceso de Pidgeon conduce a la reducción química del magnesio.

Reducción química

Es posible aislar muchos de los metales representativos por **reducción química** utilizando otros elementos como agentes reductores. En general, la reducción química es mucho menos costosa que la electrólisis, y por esta razón, la reducción química es el método de elección para el aislamiento de estos elementos. Por ejemplo, es posible producir potasio, rubidio y cesio por reducción química, ya que es posible reducir los cloruros fundidos de estos metales con sodio metálico. Esto puede ser sorprendente dado que estos metales son más reactivos que el sodio; sin embargo, los metales formados son más volátiles que el sodio y pueden ser destilados para su recogida. La eliminación del vapor de metal conduce a un cambio en el equilibrio para producir más metal (vea cómo las reacciones pueden ser impulsadas en las discusiones del principio de Le Châtelier en el capítulo sobre conceptos fundamentales del equilibrio).

La producción de magnesio, zinc y estaño ofrece otros ejemplos de reducción química.

La preparación del magnesio

El **proceso de Pidgeon** consiste en la reacción del óxido de magnesio con el silicio elemental a altas temperaturas para formar magnesio puro:

$$\mathrm{Si}(s) + 2\mathrm{MgO}(s) \xrightarrow{\Delta} \mathrm{SiO_2}(s) + 2\mathrm{Mg}(g)$$

Aunque esta reacción es desfavorable en términos de termodinámica, la eliminación del vapor de magnesio producido aprovecha el principio de Le Châtelier para continuar el avance de la reacción. Más del 75 % de la producción mundial de magnesio, principalmente en China, procede de este proceso.

La preparación del zinc

Los minerales de zinc suelen contener sulfuro de zinc, óxido de zinc o carbonato de zinc. Tras la separación de estos compuestos de los minerales, el calentamiento en el aire convierte el mineral en óxido de zinc mediante una de las siguientes reacciones:

$$2\mathrm{ZnS}(s) + 3\mathrm{O_2}(g) \xrightarrow{\Delta} 2\mathrm{ZnO}(s) + 2\mathrm{SO_2}(g)$$

$$\mathrm{ZnCO_3}(s) \xrightarrow{\Delta} \mathrm{ZnO}(s) + \mathrm{CO_2}(g)$$

El carbono, en forma de carbón, reduce el óxido de zinc para formar vapor de zinc:

$$\mathrm{ZnO}(s) + \mathrm{C}(s) \longrightarrow \mathrm{Zn}(g) + \mathrm{CO}(g)$$

El zinc puede destilarse (punto de ebullición 907 °C) y condensarse. Este zinc contiene impurezas de cadmio (767 °C), hierro (2862 °C), plomo (1750 °C) y arsénico (613 °C). Una redestilación cuidadosa produce zinc puro. El arsénico y el cadmio se destilan del zinc porque tienen puntos de ebullición más bajos. A mayor temperatura, el zinc se destila de las demás impurezas, principalmente el plomo y el hierro.

La preparación del estaño

La fácil reducción del óxido de estaño(IV) por las brasas de una hoguera explica el conocimiento del estaño en el mundo antiguo. En el proceso moderno, la tostación de los minerales de estaño que contienen $\mathrm{SnO_2}$ elimina contaminantes como el arsénico y el azufre en forma de óxidos volátiles. El tratamiento del material restante con ácido clorhídrico elimina los óxidos de otros metales. Al calentar el mineral purificado con carbón a una temperatura superior a 1.000 °C se obtiene estaño:

$$\mathrm{SnO_2}(s) + 2\mathrm{C}(s) \xrightarrow{\Delta} \mathrm{Sn}(s) + 2\mathrm{CO}(g)$$

El estaño fundido se acumula en el fondo del horno, se extrae y se funde en bloques.

18.3 Estructura y propiedades generales de los metaloides

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir la preparación general, las propiedades y los usos de los metaloides
- Describir la preparación, las propiedades y los compuestos del boro y el silicio

Una serie de seis elementos llamados metaloides separa los metales de los no metales en la tabla periódica. Los metaloides son el boro, el silicio, el germanio, el arsénico, el antimonio y el telurio. Estos elementos parecen metálicos; sin embargo, no conducen la electricidad tan bien como los metales, por lo que son semiconductores. Son semiconductores porque sus electrones están más unidos a sus núcleos que los de los conductores metálicos. Su comportamiento químico se sitúa entre el de los metales y el de los no metales. Por ejemplo, los metaloides puros forman cristales covalentes como los no metales, pero al igual que estos, no suelen formar aniones monoatómicos. Este comportamiento intermedio se debe en parte a sus valores intermedios de electronegatividad. En esta sección, discutiremos brevemente el comportamiento químico de los metaloides y trataremos con más detalle dos de estos elementos: el boro y el silicio.

El metaloide boro presenta muchas similitudes con su vecino el carbono y su vecino diagonal el silicio. Los tres elementos forman compuestos covalentes. Sin embargo, el boro tiene una clara diferencia, ya que su estructura electrónica externa $2s^2 2p^1$ le da un electrón de valencia menos de los orbitales de valencia que tiene. Aunque el boro presenta un estado de oxidación de 3+ en la mayoría de sus compuestos estables, esta deficiencia de electrones proporciona al boro la capacidad de formar otros estados de oxidación, a veces fraccionados, que se dan, por ejemplo, en los hidruros de boro.

El silicio tiene la configuración de electrones $3s^2 3p^2$ de la capa de valencia, y suele formar estructuras tetraédricas en las que está hibridado sp^3 con un estado de oxidación formal de 4+. Las principales diferencias entre la química del carbono y del silicio se deben a la fuerza relativa del enlace carbono-carbono, a la capacidad del carbono de formar enlaces estables consigo mismo y a la presencia de orbitales de valencia 3*d* vacíos en el silicio. Los orbitales *d* vacíos del silicio y el orbital *p* vacío del boro permiten que los compuestos tetraédricos de silicio y los compuestos trigonales planos de boro actúen como ácidos de Lewis. El carbono, en cambio, no tiene orbitales capa de valencia disponibles; los compuestos tetraédricos de carbono no pueden actuar como ácidos de Lewis. El germanio es muy similar al silicio en su comportamiento químico.

El arsénico y el antimonio generalmente forman compuestos en los que se muestra un estado de oxidación de 3+ o 5+; sin embargo, el arsénico puede formar arseniuros con un estado de oxidación de 3-. Estos elementos solo se deslustran ligeramente en aire seco, pero se oxidan fácilmente cuando se calientan.

El telurio se combina directamente con la mayoría de los elementos. Los compuestos de telurio más estables son los telururos (sales de Te^{2-}) formados con metales activos y lantánidos, y los compuestos con oxígeno, flúor y cloro, en los que el telurio presenta normalmente un estado de oxidación 2+ o 4+. Aunque se conocen compuestos de telurio(VI) (por ejemplo, TeF_6), existe una marcada resistencia a la oxidación hasta este estado de oxidación máximo del grupo.

Estructuras de los metaloides

El enlace covalente es la clave de las estructuras cristalinas de los metaloides. En este sentido, estos elementos se asemejan a los no metales en su comportamiento.

El silicio elemental, el germanio, el arsénico, el antimonio y el telurio son sólidos brillantes de aspecto metálico. El silicio y el germanio cristalizan con una estructura de diamante. Cada átomo dentro del cristal tiene enlaces covalentes con cuatro átomos vecinos en las esquinas de un tetraedro regular. Los monocristales de silicio y germanio son moléculas gigantes y tridimensionales. Existen varios alótropos del arsénico, siendo los más estables los que tienen forma de capa y contienen láminas plegadas de átomos de arsénico. Cada átomo de arsénico forma enlaces covalentes con otros tres átomos dentro de la lámina. La estructura cristalina del antimonio es similar a la del arsénico, ambas mostradas en la Figura 18.12. Las estructuras del arsénico y el antimonio son similares a la del grafito, que se trata más adelante en este capítulo. El telurio forma cristales que contienen infinitas cadenas espirales de átomos de telurio. Cada átomo de la cadena se enlaza a otros dos átomos.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Explore la estructura cristalina del diamante cúbico (http://openstax.org/l/16crystal).

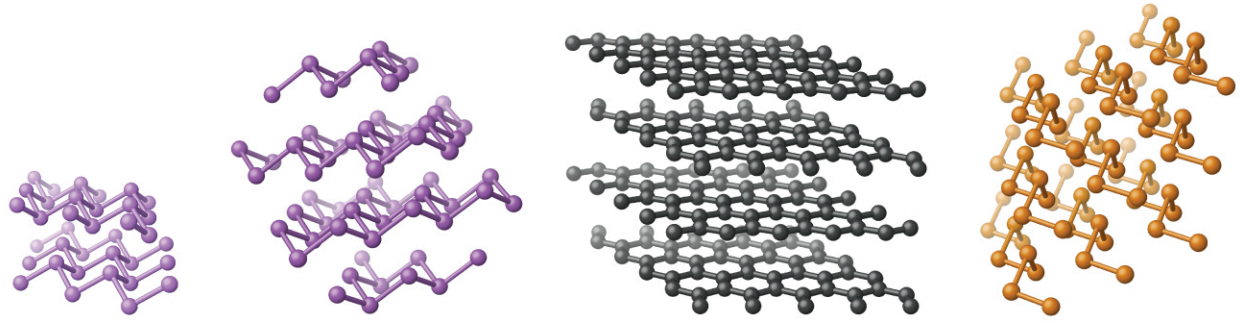


FIGURA 18.12 (a) El arsénico y (b) el antimonio tienen una estructura en capas similar a la del (c) grafito, salvo que las capas son plegadas en lugar de planas. (d) El telurio elemental forma cadenas en espiral.

El boro cristalino puro es transparente. Los cristales consisten en icosaedros, como se muestra en la Figura 18.13, con un átomo de boro en cada esquina. En la forma más común del boro, los icosaedros se empaquetan de forma similar al empaquetamiento cúbico más cercano de las esferas. Todos los enlaces boro-boro dentro de cada icosaedro son idénticos y tienen una longitud de aproximadamente 176 pm. En las diferentes formas de boro, hay diferentes disposiciones y conexiones entre los icosaedros.

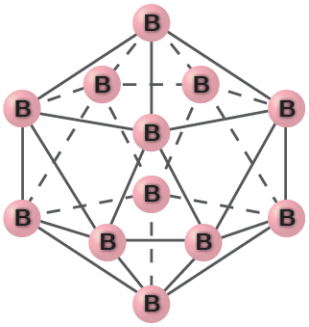


FIGURA 18.13 Un icosaedro es una forma sólida y simétrica con 20 caras, cada una de las cuales es un triángulo equilátero. Las caras se encuentran en 12 esquinas.

El nombre de silicio deriva de la palabra latina *silex*, que significa sílex. El metaloide silicio forma fácilmente compuestos que contienen enlaces Si-O-Si, que tienen una importancia capital en el mundo mineral. Esta capacidad de enlace contrasta con el carbono no metálico, cuya capacidad de formar enlaces carbono-carbono le confiere una importancia primordial en el mundo vegetal y animal.

Presencia, preparación y compuestos de boro y silicio

El boro constituye menos del 0,001 % en peso de la corteza terrestre. En la naturaleza, solo se da en compuestos con oxígeno. El boro está ampliamente distribuido en las regiones volcánicas en forma de ácido bórico, $B(OH)_3$, y en las regiones lacustres secas, incluidas las áreas desérticas de California, en forma de boratos y sales de oxiácidos de boro, como el bórax, $Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$.

El boro elemental es químicamente inerte a temperatura ambiente, reaccionando solo con flúor y oxígeno para formar trifluoruro de boro, BF_3, y óxido bórico, B_2O_3, respectivamente. A temperaturas más altas, el boro reacciona con todos los no metales, excepto el telurio y los gases nobles, y con casi todos los metales; se oxida aB_2O_3 cuando se calienta con ácido nítrico o ácido sulfúrico concentrado. El boro no reacciona con los ácidos no oxidantes. Muchos compuestos de boro reaccionan fácilmente con el agua para producir ácido bórico, $B(OH)_3$ (a veces escrito como H_3BO_3)).

La reducción del óxido bórico con el polvo de magnesio forma boro (con una pureza del 95 al 98,5 %) en forma de polvo amorfo de color marrón:

$$B_2O_3(s) + 3Mg(s) \longrightarrow 2B(s) + 3MgO(s).$$

Una sustancia **amorfa** es un material que parece ser un sólido, pero no tiene un orden de largo alcance como un verdadero sólido. El tratamiento con ácido clorhídrico elimina el óxido de magnesio. La purificación posterior del boro comienza con la conversión del boro impuro en tricloruro de boro. El siguiente paso es calentar una mezcla de tricloruro de boro e hidrógeno:

$$2BCl_3(g) + 3H_2(g) \xrightarrow{1.500\ ^\circ C} 2B(s) + 6HCl(g) \qquad \Delta H^\circ = 253{,}7\ \text{kJ}$$

El silicio constituye casi una cuarta parte de la masa de la corteza terrestre, solo superado por el oxígeno. La corteza está compuesta casi en su totalidad por minerales en los que los átomos de silicio están en el centro del tetraedro de silicio-oxígeno, que se conectan de diversas maneras para producir, entre otras cosas, cadenas, capas y estructuras tridimensionales. Estos minerales constituyen la mayor parte de las rocas, suelos y arcillas más comunes. Además, materiales como los ladrillos, la cerámica y los vidrios contienen compuestos de silicio.

Es posible producir silicio mediante la reducción a alta temperatura del dióxido de silicio con fuertes agentes reductores, como el carbono y el magnesio:

$$SiO_2(s) + 2C(s) \xrightarrow{\Delta} Si(s) + 2CO(g)$$

$$SiO_2(s) + 2Mg(s) \xrightarrow{\Delta} Si(s) + 2MgO(s)$$

El silicio extremadamente puro es necesario para la fabricación de dispositivos electrónicos semiconductores. Este proceso comienza con la conversión del silicio impuro en tetrahaluros de silicio, o silano (SiH_4), seguido de una descomposición a altas temperaturas. El refinamiento por zonas, ilustrado en la Figura 18.14, completa la purificación. En este método, se calienta una varilla de silicio en un extremo mediante una fuente de calor que produce una fina sección transversal de silicio fundido. Al bajar lentamente la varilla a través de la fuente de calor, la zona fundida se desplaza de un extremo a otro de la varilla. A medida que esta fina región fundida se desplaza, las impurezas del silicio se disuelven en el silicio líquido y se desplazan con la región fundida. Al final, las impurezas se desplazan a un extremo de la varilla, que se corta.

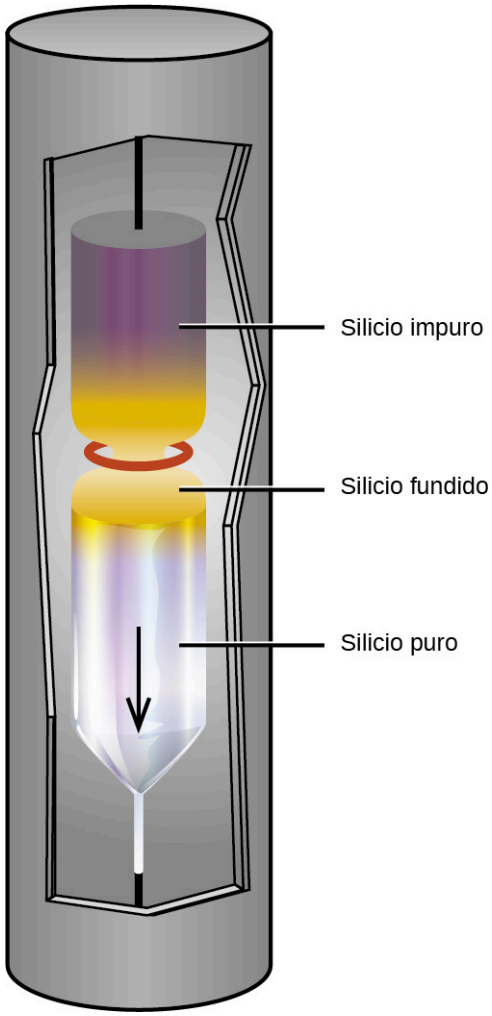


FIGURA 18.14 Un aparato de refinado por zonas utilizado para purificar el silicio.

Este silicio altamente purificado, que no contiene más de una parte de impureza por millón de partes de silicio, es el elemento más importante de la industria informática. El silicio puro es necesario en los dispositivos electrónicos semiconductores, como los transistores, los chips de computadora y las celdas solares.

Al igual que algunos metales, la pasivación del silicio se produce por la formación de una película muy fina de óxido (principalmente dióxido de silicio, SiO_2). El dióxido de silicio es soluble en bases acuosas calientes, por lo que las bases fuertes destruyen la pasivación. La eliminación de la capa de pasivación permite que la base disuelva el silicio, formando hidrógeno gaseoso y aniones de silicato. Por ejemplo:

$$\mathrm{Si}(s) + 4\mathrm{OH}^-(aq) \longrightarrow \mathrm{SiO_4}^{4-}(aq) + 2\mathrm{H_2}(g)$$

El silicio reacciona con los halógenos a altas temperaturas, formando tetrahaluros volátiles, como el SiF_4.

A diferencia del carbono, el silicio no forma fácilmente dobles o triples enlaces. Los compuestos de silicio de fórmula general SiX_4, donde X es un grupo altamente electronegativo, pueden actuar como ácidos de Lewis para

formar silicio de seis coordenadas. Por ejemplo, el tetrafluoruro de silicio, SiF_4, reacciona con el fluoruro de sodio para producir $Na_2[SiF_6]$, que contiene el ion octaédrico $\left[SiF_6\right]^{2-}$ en el que el silicio está hibridado sp^3d^2:

$$2NaF(s) + SiF_4(g) \longrightarrow Na_2SiF_6(s).$$

El antimonio reacciona fácilmente con cantidades estequiométricas de flúor, cloro, bromo o yodo, produciendo trihaluros o, con exceso de flúor o cloro, formando los pentahaluros SbF_5 y $SbCl_5$. Dependiendo de la estequiometría, forma sulfuro de antimonio(III), Sb_2S_3, o sulfuro de antimonio(V) cuando se calienta con azufre. Como era de esperar, la naturaleza metálica del elemento es mayor que la del arsénico, que se encuentra inmediatamente por encima de él en el grupo 15.

Haluros de boro y silicio

Los trihaluros de boro (BF_3, BCl_3, BBr_3 y BI_3) pueden prepararse por reacción directa de los elementos. Estas moléculas no polares contienen boro con hibridación sp^2 y una geometría molecular trigonal plana. Los compuestos de fluoruro y cloruro son gases incoloros, el bromuro es un líquido y el yoduro es un sólido cristalino blanco.

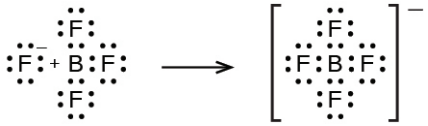
Exceptuando el trifluoruro de boro, los trihaluros de boro se hidrolizan fácilmente en agua para formar ácido bórico y el correspondiente ácido hidrohalico. El tricloruro de boro reacciona según la ecuación:

$$BCl_3(g) + 3H_2O(l) \longrightarrow B(OH)_3(aq) + 3HCl(aq)$$

El trifluoruro de boro reacciona con el ácido fluorhídrico, para producir una solución de ácido fluorobórico, HBF_4:

$$BF_3(aq) + HF(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + BF_4^-(aq)$$

En esta reacción, la molécula de BF_3 actúa como ácido de Lewis (aceptor de pares de electrones) y acepta un par de electrones de un ion de fluoruro:



Se han preparado todos los tetrahaluros de silicio, SiX_4. El tetracloruro de silicio puede prepararse por cloración directa a temperaturas elevadas o por calentamiento del dióxido de silicio con cloro y carbono:

$$SiO_2(s) + 2C(s) + 2Cl_2(g) \xrightarrow{\Delta} SiCl_4(g) + 2CO(g)$$

El tetracloruro de silicio es una molécula tetraédrica covalente, que es un líquido no polar, de bajo punto de ebullición (57 °C) e incoloro.

Es posible preparar tetrafluoruro de silicio mediante la reacción del dióxido de silicio con ácido fluorhídrico:

$$SiO_2(s) + 4HF(g) \longrightarrow SiF_4(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -191{,}2 \text{ kJ}$$

El ácido fluorhídrico es el único ácido común que reacciona con el dióxido de silicio o los silicatos. Esta reacción se produce porque el enlace silicio-flúor es el único enlace que forma el silicio que es más fuerte que el enlace silicio-oxígeno. Por esta razón, es posible almacenar todos los ácidos comunes, excepto el ácido fluorhídrico, en recipientes de vidrio.

Exceptuando el tetrafluoruro de silicio, los haluros de silicio son extremadamente sensibles al agua. Al exponerse al agua, el $SiCl_4$ reacciona rápidamente con los grupos de hidróxido, sustituyendo los cuatro átomos de cloro para producir ácido ortosilícico inestable, $Si(OH)_4$ o H_4SiO_4, que se descompone lentamente en SiO_2.

Óxidos de boro y silicio y sus derivados

El boro arde a 700 °C en el oxígeno, formando óxido bórico, B_2O_3. El óxido bórico es necesario para la producción de vidrio de borosilicato resistente al calor, como el que se muestra en la Figura 18.15 y de ciertos vidrios ópticos. El óxido bórico se disuelve en agua caliente para formar ácido bórico, $B(OH)_3$:

$$B_2O_3(s) + 3H_2O(l) \longrightarrow 2B(OH)_3(aq)$$



FIGURA 18.15 La cristalería de laboratorio, como Pyrex y Kimax, está hecha de vidrio de borosilicato porque no se rompe al calentarse. La inclusión de boratos en el vidrio ayuda a mediar los efectos de la expansión y la contracción térmica. Esto reduce la probabilidad de que se produzca un choque térmico, que hace que el vidrio de silicato se agriete al calentarse o enfriarse rápidamente (créditos: "Tweenk" / Wikimedia Commons).

El átomo de boro en el $B(OH)_3$ está hibridado sp^2 y se encuentra en el centro de un triángulo equilátero con átomos de oxígeno en las esquinas. En el $B(OH)_3$ sólido, el enlace de hidrógeno mantiene unidas estas unidades triangulares. El ácido bórico, mostrado en la Figura 18.16, es un ácido muy débil que no actúa como donante de protones sino como ácido de Lewis, aceptando un par de electrones no compartidos de la base de Lewis OH^-:

$$B(OH)_3(aq) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons B(OH)_4{}^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_a = 5{,}8 \times 10^{-10}$$

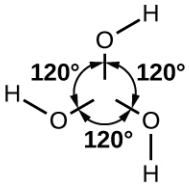


FIGURA 18.16 El ácido bórico tiene una estructura planar con tres grupos -OH repartidos equitativamente en ángulos de 120° entre sí.

El calentamiento del ácido bórico a 100 °C hace que las moléculas de agua se separen entre pares de grupos -OH adyacentes para formar el ácido metabórico, HBO_2. A unos 150 °C, se forman enlaces B-O-B adicionales que conectan los grupos BO_3 con átomos de oxígeno compartidos para formar el ácido tetrabórico, $H_2B_4O_7$. La pérdida total de agua, a temperaturas aún más elevadas, da lugar al óxido bórico.

Los **boratos** son sales de los oxiácidos del boro. Los boratos son el resultado de las reacciones de una base con un oxiácido o de la fusión de ácido bórico u óxido bórico con un óxido o hidróxido metálico. Los aniones borato van desde el simple trigonal plano $BO_3{}^{3-}$ a especies complejas que contienen cadenas y anillos de átomos de boro de tres y cuatro coordenadas. Las estructuras de los aniones que se encuentran en el aB_2O_4, $K[B_5O_6(OH)_4]\cdot 2H_2O$ (comúnmente escrito $KB_5O_8\cdot 4H_2O$) y el $Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot 8H_2O$ (comúnmente escrito $Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$) se muestran en la Figura 18.17. Comercialmente, el borato más importante es el bórax, $Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot 8H_2O$, que es un componente importante de algunos detergentes para ropa. La mayor parte del suministro de bórax procede directamente de lagos secos, como el lago Searles en California, o se prepara a partir de la kernita, $Na_2B_4O_7\cdot 4H_2O$.

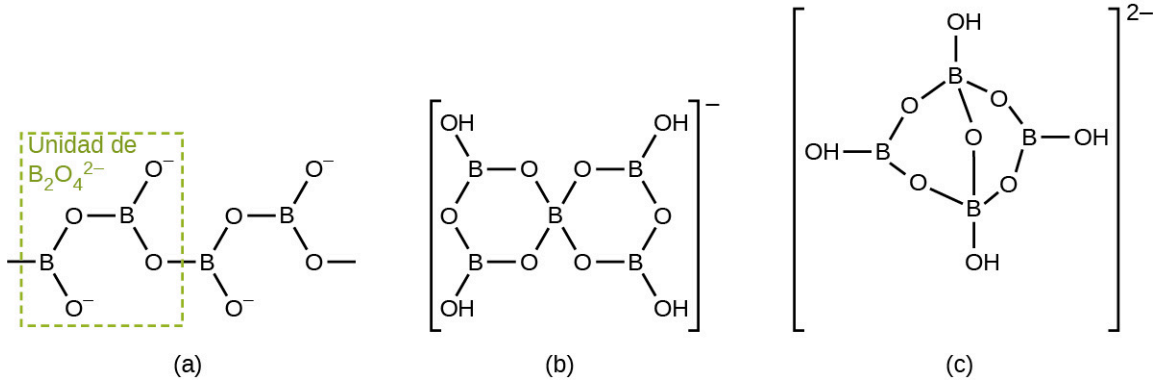


FIGURA 18.17 Los aniones borato son (a) CaB_2O_4, (b) $KB_5O_8{\cdot}4H_2O$, y (c) $Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$. El anión en el CaB_2O_4 es una cadena "infinita".

El dióxido de silicio, la sílice, se presenta tanto en forma cristalina como amorfa. La forma cristalina habitual del dióxido de silicio es el cuarzo, un sólido duro, quebradizo, transparente e incoloro. Es útil de muchas maneras: en decoraciones arquitectónicas, en joyas semipreciosas y en el control de la frecuencia en transmisores de radio. La sílice adopta muchas formas cristalinas, o **polimorfos**, en la naturaleza. Trazas de Fe^{3+} en el cuarzo dan a la amatista su característico color púrpura. El término *cuarzo* también se utiliza para artículos como tubos y lentes que se fabrican con sílice amorfa. El ópalo es una forma natural de sílice amorfa.

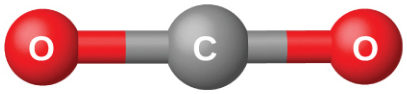
El contraste en la estructura y las propiedades físicas entre el dióxido de silicio y el dióxido de carbono es interesante, como se ilustra en la Figura 18.18. El dióxido de carbono sólido (hielo seco) contiene moléculas individuales de CO_2 con cada uno de los dos átomos de oxígeno unidos al átomo de carbono por dobles enlaces. Fuerzas intermoleculares muy débiles mantienen las moléculas unidas en el cristal. La volatilidad del hielo seco refleja estas fuerzas débiles entre las moléculas. En cambio, el dióxido de silicio es un sólido de red covalente. En el dióxido de silicio, cada átomo de silicio se une a cuatro átomos de oxígeno mediante enlaces simples dirigidos hacia las esquinas de un tetraedro regular, y los tetraedros de SiO_4 comparten átomos de oxígeno. Esta disposición da lugar a una red tridimensional y continua de silicio-oxígeno. Un cristal de cuarzo es una macromolécula de dióxido de silicio. La diferencia entre estos dos compuestos es la capacidad de los elementos del grupo 14 para formar fuertes enlaces π. Los elementos del segundo periodo, como el carbono, forman enlaces π muy fuertes, por lo que el dióxido de carbono forma pequeñas moléculas con fuertes dobles enlaces. Los elementos por debajo del segundo periodo, como el silicio, no forman enlaces π tan fácilmente como los elementos del segundo periodo, y cuando se forman, los enlaces π son más débiles que los formados por los elementos del segundo periodo. Por esta razón, el dióxido de silicio no contiene enlaces π sino solo enlaces σ.



hielo seco

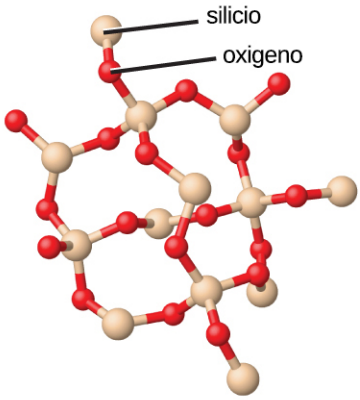


cuarzo



CO_2

(a)



SiO_2

(b)

FIGURA 18.18 Dado que el carbono tiende a formar dobles y triples enlaces y el silicio no, (a) el dióxido de carbono es una molécula discreta con dos dobles enlaces C=O y (b) el dióxido de silicio es una red infinita de átomos de oxígeno que hacen de puente entre los átomos de silicio y cada átomo de silicio posee cuatro enlaces simples Si-O (créditos: foto a: modificación del trabajo de Erica Gerdes; foto b: modificación del trabajo de Didier Descouens).

A 1.600 °C, el cuarzo se funde para dar lugar a un líquido viscoso. Cuando el líquido se enfría, no cristaliza fácilmente, sino que suele sobreenfriarse y formar un vidrio, también llamado sílice. Los tetraedros de SiO_4 de la sílice vítrea tienen una disposición aleatoria característica de los líquidos superenfriados, y el vidrio tiene algunas propiedades muy útiles. La sílice es muy transparente a la luz visible y ultravioleta. Por ello, es importante en la fabricación de lámparas que emiten radiación rica en luz ultravioleta y en ciertos instrumentos ópticos que funcionan con luz ultravioleta. El coeficiente de dilatación del vidrio de sílice es muy bajo, por lo que los cambios rápidos de temperatura no provocan su fractura. CorningWare y otros utensilios de cocina de cerámica contienen sílice amorfa.

Los **silicatos** son sales que contienen aniones compuestos de silicio y oxígeno. En casi todos los silicatos, los átomos de silicio con hibridación sp^3 se encuentran en los centros de los tetraedros con oxígeno en las esquinas. Hay una variación en la relación silicio-oxígeno que se produce porque los tetraedros de silicio-oxígeno pueden existir como unidades discretas e independientes o pueden compartir átomos de oxígeno en las esquinas de diversas maneras. Además, la presencia de una variedad de cationes da lugar al gran número de minerales de silicato.

Muchas cerámicas están compuestas por silicatos. Al incluir pequeñas cantidades de otros compuestos, es posible modificar las propiedades físicas de los materiales de silicato para producir cerámicas con características útiles.

18.4 Estructura y propiedades generales de los no metales

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir la estructura y las propiedades de los no metales

Los no metales son elementos situados en la parte superior derecha de la tabla periódica. Sus propiedades y comportamiento son muy diferentes a los de los metales del lado izquierdo. En condiciones normales, más de la mitad de los no metales son gases, uno es un líquido y el resto incluye algunos de los sólidos más blandos y más duros. Los no metales presentan una rica variedad de comportamientos químicos. Incluyen los elementos más reactivos y los menos reactivos, y forman muchos compuestos iónicos y covalentes diferentes. Esta sección presenta una visión general de las propiedades y comportamientos químicos de los no metales, así como de la química de elementos específicos. Muchos de estos no metales son importantes en los sistemas biológicos.

En muchos casos, las tendencias de la electronegatividad nos permiten predecir el tipo de enlace y los estados físicos en los compuestos que implican a los no metales. Sabemos que la electronegatividad disminuye a medida que nos desplazamos hacia abajo en un grupo determinado y aumenta cuando nos desplazamos de izquierda a derecha a través de un periodo. Los no metales tienen mayor electronegatividad que los metales, y los compuestos formados entre metales y no metales son generalmente de naturaleza iónica debido a las grandes diferencias de electronegatividad entre ellos. Los metales forman cationes, los no metales forman aniones y los compuestos resultantes son sólidos en condiciones normales. Por otro lado, los compuestos formados entre dos o más no metales tienen pequeñas diferencias de electronegatividad entre los átomos, y se produce un enlace covalente que comparte electrones. Estas sustancias suelen ser de naturaleza molecular y son gases, líquidos o sólidos volátiles a temperatura y presión de ambiente.

En los procesos químicos normales, los no metales no forman iones positivos monoatómicos (cationes) porque sus energías de ionización son demasiado altas. Todos los iones monoatómicos no metálicos son aniones; algunos ejemplos son el ion de cloruro, Cl^-, el ion de nitruro, N^{3-}, y el ion seleniuro, Se^{2-}.

Los estados de oxidación comunes que presentan los no metales en sus compuestos iónicos y covalentes se muestran en la Figura 18.19. Recuerde que un elemento presenta un estado de oxidación positivo cuando se combina con un elemento más electronegativo y que presenta un estado de oxidación negativo cuando se combina con un elemento menos electronegativo.

H	C	N	O	F	
1+	4+	5+	1–	1–	
1–	To	To	2–		
	4–	3–			
		P, As	S, Se	Cl, Br, I	Xe
		5+	6+	7+	8+
		3+	4+	5+	6+
		3–	2–	3+	4+
				1+	2+
				1–	

FIGURA 18.19 Los no metales presentan estos estados de oxidación comunes en compuestos iónicos y covalentes.

El primer miembro de cada grupo de no metales muestra comportamientos diferentes, en muchos aspectos, de los demás miembros del grupo. Las razones para ello son su menor tamaño, su mayor energía de ionización y (lo más importante) el hecho de que el primer miembro de cada grupo solo tiene cuatro orbitales de valencia (un 2*s* y tres 2*p*) disponibles para el enlace, mientras que los demás miembros del grupo tienen orbitales *d* vacíos en sus capas de valencia, lo que hace posible cinco, seis o incluso más enlaces alrededor del átomo central. Por ejemplo, el nitrógeno solo forma NF_3, mientras que el fósforo forma tanto PF_3 como PF_5.

Otra diferencia entre el primer miembro del grupo y los siguientes es la mayor capacidad del primero para formar enlaces π. Esto se debe principalmente al menor tamaño del primer miembro de cada grupo, que permite una mejor superposición de los orbitales atómicos. Los no metales, que no sean el primer miembro de cada grupo, rara vez forman enlaces π con los no metales que son el primer miembro de un grupo. Por ejemplo, los enlaces π de azufre-oxígeno son bien conocidos, mientras que el azufre no suele formar enlaces π estables consigo mismo.

La variedad de estados de oxidación que presentan la mayoría de los no metales hace que muchas de sus

reacciones químicas impliquen cambios de estado de oxidación mediante reacciones de reducción-oxidación. Hay cinco aspectos generales de la química de reducción-oxidación:

1. Los no metales oxidan la mayoría de los metales. El estado de oxidación del metal se vuelve positivo cuando se oxida y el del no metal se vuelve negativo cuando se reduce. Por ejemplo:
$$\underset{0}{4Fe(s)} + \underset{0}{3O_2(g)} \longrightarrow \underset{+3\ -2}{2Fe_2O_3(s)}$$
2. A excepción del nitrógeno y el carbono, que son malos agentes oxidantes, un no metal más electronegativo oxida a un no metal menos electronegativo o al anión del no metal:
$$\underset{0}{S(s)} + \underset{0}{O_2(g)} \longrightarrow \underset{+4\ \ -2}{2SO_2(s)}$$
$$\underset{0}{Cl_2(g)} + 2I^-(aq) \longrightarrow \underset{0}{I_2(s)} + 2Cl^-(aq)$$
3. El flúor y el oxígeno son los agentes oxidantes más fuertes dentro de sus respectivos grupos; cada uno de ellos oxida todos los elementos que se encuentran por debajo de ellos en sus grupos. Dentro de cualquier periodo, el agente oxidante más fuerte está en el grupo 17. Un no metal suele oxidar un elemento que se encuentra a su izquierda en el mismo periodo. Por ejemplo:
$$\underset{0}{2As(s)} + \underset{0}{3Br_2(l)} \longrightarrow \underset{+3\ -1}{2AsBr_3(s)}$$
4. Cuanto más fuerte sea un no metal como agente oxidante, más difícil será la oxidación del anión formado por el no metal. Esto significa que los iones negativos más estables están formados por elementos de la parte superior del grupo o del grupo 17 del periodo.
5. El flúor y el oxígeno son los elementos oxidantes más fuertes conocidos. El flúor no forma compuestos en los que presente estados de oxidación positivos; el oxígeno solo presenta un estado de oxidación positivo cuando se combina con el flúor. Por ejemplo:
$$\underset{0}{2F_2(g)} + 2OH^-(aq) \longrightarrow \underset{+2\qquad -1}{OF_2(g)} + 2F^-(aq) + H_2O(l)$$

A excepción de la mayoría de los gases nobles, todos los no metales forman compuestos con el oxígeno, dando lugar a óxidos covalentes. La mayoría de estos óxidos son acídicos, es decir, reaccionan con el agua para formar oxiácidos. Recordemos del capítulo sobre ácidos y bases que un oxiácido es un ácido formado por hidrógeno, oxígeno y algún otro elemento. Las excepciones notables son el monóxido de carbono, CO, el óxido nitroso, N_2O, y el óxido nítrico, NO. Hay tres características de estos óxidos acídicos:

1. Los óxidos como el SO_2 y el N_2O_5, en los que el no metal presenta uno de sus estados de oxidación comunes, son **anhídridos de ácido** y reaccionan con el agua para formar ácidos sin cambio de estado de oxidación. El producto es un oxiácido. Por ejemplo:
$$SO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_3(aq)$$
$$N_2O_5(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2HNO_3(aq)$$
2. Aquellos óxidos como el NO_2 y el ClO_2, en los que el no metal no presenta uno de sus estados de oxidación comunes, también reaccionan con el agua. En estas reacciones, el no metal se oxida y se reduce. Por ejemplo:
$$\underset{+4}{3NO_2(g)} + H_2O(l) \longrightarrow \underset{+5}{2HNO_3(aq)} + \underset{+2}{NO(g)}$$

   Las reacciones en las que un mismo elemento se oxida y se reduce se denominan **reacciones de desproporción**.
3. La fuerza del ácido aumenta a medida que aumenta la electronegatividad del átomo central. Para saber más, vea la discusión en el capítulo sobre la química de ácidos y bases.

Los compuestos binarios de hidrógeno de los no metales también presentan un comportamiento acídico en el agua, aunque solo el HCl, el HBr y el HI son ácidos fuertes. La fuerza ácida de los compuestos de hidrógeno no metálicos

aumenta de izquierda a derecha a través de un periodo y hacia abajo de un grupo. Por ejemplo, el amoníaco, NH_3, es un ácido más débil que el agua, H_2O, que es más débil que el fluoruro de hidrógeno, HF. El agua, H_2O, es también un ácido más débil que el sulfuro de hidrógeno, H_2S, que es más débil que el seleniuro de hidrógeno, H_2Se. Un carácter acídico más débil implica un mayor carácter básico.

Estructuras de los no metales

Las estructuras de los no metales difieren drásticamente de las de los metales. Los metales se cristalizan en conjuntos muy compactos que no contienen moléculas ni enlaces covalentes. Las estructuras no metálicas contienen enlaces covalentes y muchos no metales están formados por moléculas individuales. Los electrones en los no metales están localizados en enlaces covalentes, mientras que en un metal hay deslocalización de los electrones en todo el sólido.

Los gases nobles son todos monoatómicos, mientras que los demás gases no metálicos (hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, flúor y cloro) existen normalmente como moléculas diatómicas H_2, N_2, O_2, F_2 y Cl_2. Los otros halógenos también son diatómicos; el Br_2 es un líquido y el I_2 existe como sólido en condiciones normales. Los cambios de estado a medida que se desciende en la familia de los halógenos ofrecen excelentes ejemplos de la creciente fortaleza de las fuerzas intermoleculares de London con el aumento de la masa molecular y la creciente polarizabilidad.

El oxígeno tiene dos alótropos: O_2, dioxígeno, y O_3, ozono. El fósforo tiene tres alótropos comunes, denominados comúnmente por sus colores: blanco, rojo y negro. El azufre tiene varios alótropos. También hay muchos alótropos del carbono. La mayoría de la gente conoce el diamante, el grafito y el carbón vegetal, pero menos gente conoce el reciente descubrimiento de los fullerenos, los nanotubos de carbono y el grafeno.

A continuación se describen las propiedades físicas de tres no metales que son características de los sólidos moleculares.

Carbono

El carbono se presenta en estado no combinado (elemental) en muchas formas, como el diamante, el grafito, el carbón vegetal, el coque, el negro de carbón, el grafeno y el fullereno.

El diamante, mostrado en la Figura 18.20, es un material cristalino muy duro que es incoloro y transparente cuando es puro. Cada átomo forma cuatro enlaces simples con otros cuatro átomos en las esquinas de un tetraedro (hibridación sp^3); esto hace del diamante una molécula gigante. Los enlaces simples carbono-carbono son muy fuertes y, como se extienden por todo el cristal para formar una red tridimensional, los cristales son muy duros y tienen puntos de fusión elevados (~4400 °C).

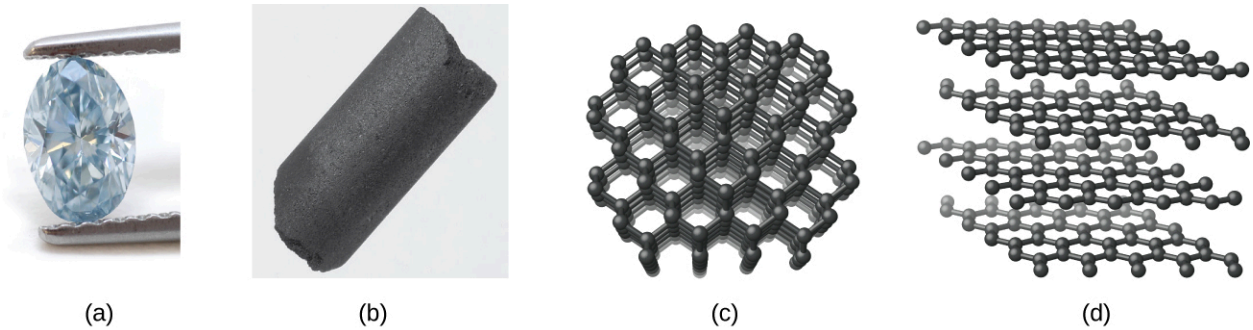


FIGURA 18.20 (a) El diamante y (b) el grafito son dos formas de carbono. (c) En la estructura cristalina del diamante, los enlaces covalentes forman tetraedros tridimensionales. (d) En la estructura cristalina del grafito, cada capa plana está compuesta por anillos de seis miembros (créditos: a: modificación del trabajo d de "Fancy Diamonds"/Flickr; b: modificación del trabajo de http://images-of-elements.com/carbon.php).

El grafito, que también aparece en la Figura 18.20, es un sólido blando, resbaladizo y de color negro grisáceo que conduce la electricidad. Estas propiedades están relacionadas con su estructura, que consiste en capas de átomos de carbono, con cada átomo rodeado por otros tres átomos de carbono en una disposición trigonal plana. Cada átomo de carbono del grafito forma tres enlaces σ, uno con cada uno de sus vecinos más cercanos, mediante orbitales híbridos sp^2. El orbital p no hibridado de cada átomo de carbono se superpondrá a los orbitales no

hibridados de los átomos de carbono adyacentes en la misma capa para formar enlaces π. Son necesarias muchas formas de resonancia para describir la estructura electrónica de una capa de grafito; la Figura 18.21 ilustra dos de estas formas.

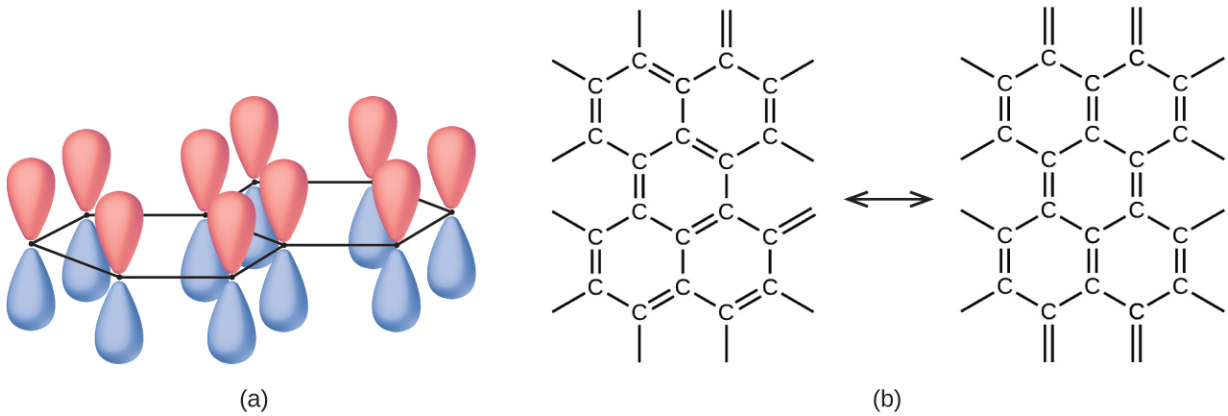


FIGURA 18.21 (a) Los átomos de carbono del grafito tienen orbitales *p* no hibridados. Cada orbital *p* es perpendicular al plano de los átomos de carbono. (b) Estas son dos de las muchas formas de resonancia del grafito necesarias para describir su estructura electrónica como un híbrido de resonancia.

Los átomos dentro de una capa de grafito están fuertemente enlazados por los enlaces σ y π; sin embargo, las fuerzas entre las capas son débiles. Las fuerzas de dispersión de London mantienen las capas unidas. Para saber más, consulte la discusión de estas fuerzas débiles en el capítulo sobre líquidos y sólidos. Las débiles fuerzas entre las capas dan al grafito el carácter blando y escamoso que lo hace útil como la llamada "mina" de los lápices y el carácter resbaladizo que lo hace útil como lubricante. Los electrones sueltos en los enlaces π resonantes pueden moverse por todo el sólido y son responsables de la conductividad eléctrica del grafito.

Otras formas de carbono elemental son el negro de carbón, el carbón vegetal y el coque. El negro de carbón es una forma amorfa de carbono preparada por la combustión incompleta del gas natural, CH_4. Es posible producir carbón vegetal y coque calentando madera y carbón, respectivamente, a altas temperaturas en ausencia de aire.

Recientemente, se han identificado nuevas formas de moléculas de carbono elemental en el hollín generado por una llama humeante y en el vapor producido cuando el grafito se calienta a temperaturas muy altas en el vacío o en el helio. Una de estas nuevas formas, aislada por primera vez por el profesor Richard Smalley y sus colaboradores de la Universidad de Rice, consiste en moléculas icosaédricas (con forma de balón de fútbol) que contienen 60 átomos de carbono, C_{60}. Se trata del buckminsterfullereno (a menudo llamado buckybolas) en honor al arquitecto Buckminster Fuller, que diseñó estructuras abovedadas de aspecto similar (Figura 18.22).

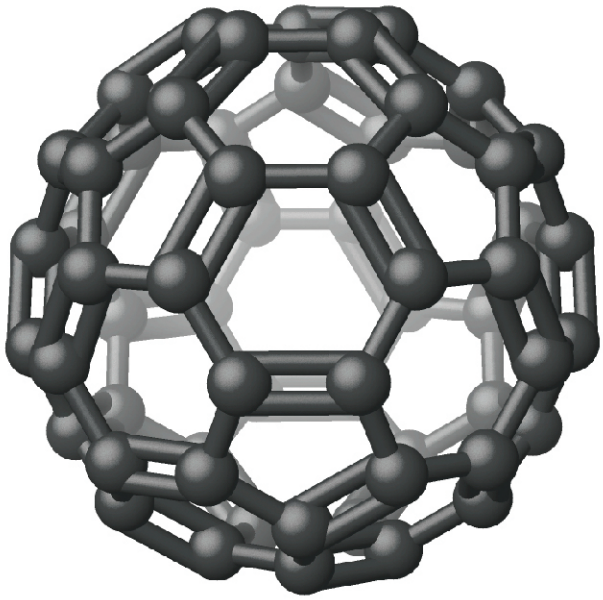


FIGURA 18.22 La estructura molecular del C_{60}, el buckminsterfullereno, es icosaédrica.

La química en la vida cotidiana

Nanotubos y grafeno

El grafeno y los nanotubos de carbono son dos alótropos del carbono descubiertos recientemente. Ambas formas guardan cierta relación con el grafito. El grafeno es una sola capa de grafito (de un átomo de espesor), como se ilustra en la Figura 18.23, mientras que los nanotubos de carbono enrollan la capa en un pequeño tubo, como se ilustra en la Figura 18.23.

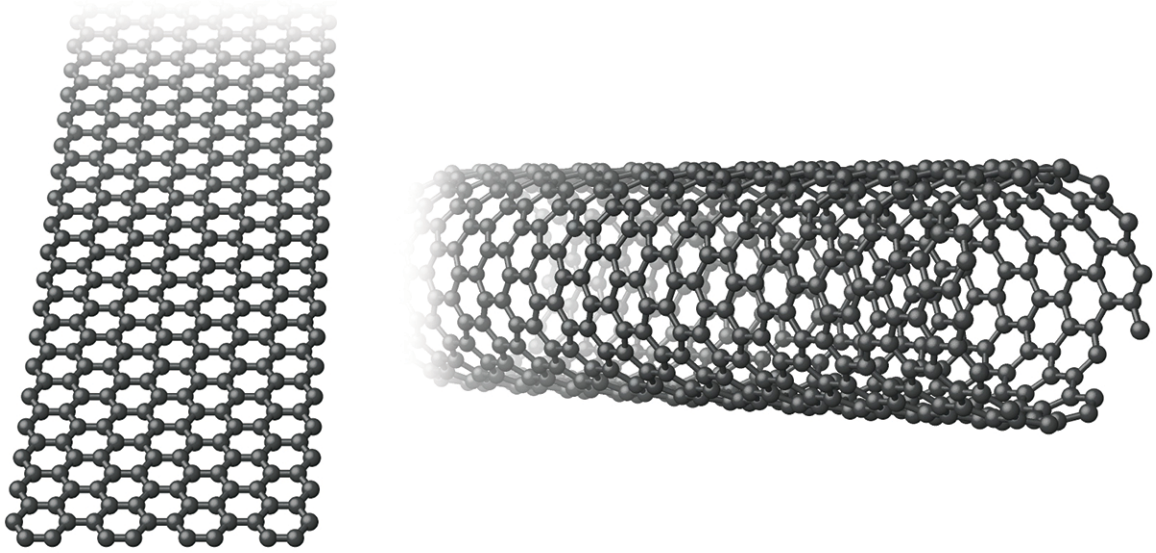


FIGURA 18.23 (a) El grafeno y (b) los nanotubos de carbono son alótropos del carbono.

El grafeno es un conductor de calor y electricidad muy fuerte, ligero y eficaz, descubierto en 2003. Al igual que en el grafito, los átomos de carbono forman una capa de anillos de seis miembros con átomos de carbono hibridizado sp^2 en las esquinas. La resonancia estabiliza el sistema y lleva a su conductividad. A diferencia del grafito, no hay apilamiento de las capas para dar una estructura tridimensional. Andre Geim y Kostya Novoselov, de la Universidad de Manchester, ganaron el Premio Nobel de Física en 2010 por su trabajo pionero en la

caracterización del grafeno.

El procedimiento más sencillo para preparar el grafeno es utilizar un trozo de cinta adhesiva para eliminar una sola capa de grafeno de la superficie de un trozo de grafito. Este método funciona porque en el grafito solo existen débiles fuerzas de dispersión de London entre las capas. Los métodos alternativos consisten en depositar una sola capa de átomos de carbono en la superficie de algún otro material (rutenio, iridio o cobre) o sintetizarlo en la superficie del carburo de silicio mediante la sublimación del silicio.

Actualmente no existen aplicaciones comerciales del grafeno. Sin embargo, sus propiedades inusuales, como la alta movilidad de los electrones y la conductividad térmica, deberían hacerlo adecuado para la fabricación de muchos dispositivos electrónicos avanzados y para aplicaciones de gestión térmica.

Los nanotubos de carbono son alótropos de carbono que tienen una estructura cilíndrica. Al igual que el grafito y el grafeno, los nanotubos están formados por anillos de átomos de carbono hibridados sp^2. A diferencia del grafito y el grafeno, que se presentan en capas, las capas se envuelven en un tubo y se unen para producir una estructura estable. Las paredes del tubo pueden tener un átomo o varios átomos de grosor.

Los nanotubos de carbono son materiales extremadamente resistentes y más duros que el diamante. Dependiendo de la forma del nanotubo, puede ser un conductor o un semiconductor. Para algunas aplicaciones, la forma conductora es preferible, mientras que otras aplicaciones utilizan la forma semiconductora.

La base de la síntesis de los nanotubos de carbono es la generación de átomos de carbono en el vacío. Es posible producir átomos de carbono mediante una descarga eléctrica a través del grafito, la vaporización del grafito con un láser y la descomposición de un compuesto de carbono.

La resistencia de los nanotubos de carbono acabará dando lugar a algunas de sus aplicaciones más interesantes, ya que un hilo producido a partir de varios nanotubos soportará un peso enorme. Sin embargo, las aplicaciones actuales solo emplean nanotubos a granel. La adición de nanotubos a los polímeros mejora las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas del material a granel. Actualmente hay nanotubos en algunas piezas de bicicleta, esquís, bates de béisbol, cañas de pescar y tablas de surf.

Fósforo

El nombre de *fósforo* proviene de las palabras griegas que significan *que trae la luz*. Cuando se aisló el fósforo por primera vez, los científicos observaron que brillaba en la oscuridad y ardía cuando se exponía al aire. El fósforo es el único miembro de su grupo que no se encuentra en estado puro en la naturaleza; existe en muchas formas alotrópicas. Consideraremos dos de esas formas: el fósforo blanco y el fósforo rojo.

El fósforo blanco es un sólido blanco y ceroso que se funde a 44,2 °C y hierve a 280 °C. Es insoluble en agua (en la que se almacena, vea la Figura 18.24), es muy soluble en disulfuro de carbono y se incendia con el aire. Como sólido, como líquido, como gas y en solución, el fósforo blanco existe como moléculas P_4 con cuatro átomos de fósforo en las esquinas de un tetraedro regular, como se ilustra en la Figura 18.24. Cada átomo de fósforo se une covalentemente a los otros tres átomos de la molécula mediante enlaces covalentes simples. El fósforo blanco es el alótropo más reactivo y es muy tóxico.



FIGURA 18.24 (a) Como el fósforo blanco se incendia con el aire, se almacena en el agua. (b) La estructura del fósforo blanco consiste en moléculas P_4 dispuestas en un tetraedro. (c) El fósforo rojo es mucho menos reactivo que el blanco. (d) La estructura del fósforo rojo consiste en redes de tetraedros P_4 unidos por enlaces simples P-P (créditos a: modificación del trabajo de http://images-of-elements.com/phosphorus.php).

Calentando el fósforo blanco a 270 a 300 °C en ausencia de aire se obtiene el fósforo rojo. El fósforo rojo (mostrado en la Figura 18.24) es más denso, tiene un punto de fusión más alto (~600 °C), es mucho menos reactivo, no es esencialmente tóxico y es más fácil y seguro de manejar que el fósforo blanco. Su estructura es altamente polimérica y parece contener redes tridimensionales de tetraedros P_4 unidos por enlaces simples P-P. El fósforo rojo es insoluble en los solventes que disuelven el fósforo blanco. Cuando se calienta el fósforo rojo, las moléculas de P_4 se subliman del sólido.

Azufre

La alotropía del azufre es mucho mayor y más compleja que la de cualquier otro elemento. El azufre es el azufre al que se hace referencia en la Biblia y en otros lugares, y las referencias al azufre aparecen a lo largo de la historia, hasta el descubrimiento relativamente reciente de que es un componente de las atmósferas de Venus y de Io, una luna de Júpiter. El alótropo más común y estable del azufre es el azufre rómbico, amarillo, llamado así por la forma de sus cristales. El azufre rómbico es la forma a la que revierten todos los demás alótropos a temperatura ambiente. Los cristales de azufre rómbico se funden a 113 °C. Al enfriar este líquido se obtienen largas agujas de azufre monoclínico. Esta forma es estable desde los 96 °C hasta el punto de fusión, 119 °C. A temperatura ambiente, revierte gradualmente a la forma rómbica.

Tanto el azufre rómbico como el monoclínico contienen moléculas S_8 en las que los átomos forman anillos plegados de ocho miembros que se asemejan a coronas, como se ilustra en la Figura 18.25. Cada átomo de azufre está unido a cada uno de sus dos vecinos en el anillo mediante enlaces simples covalentes S-S.

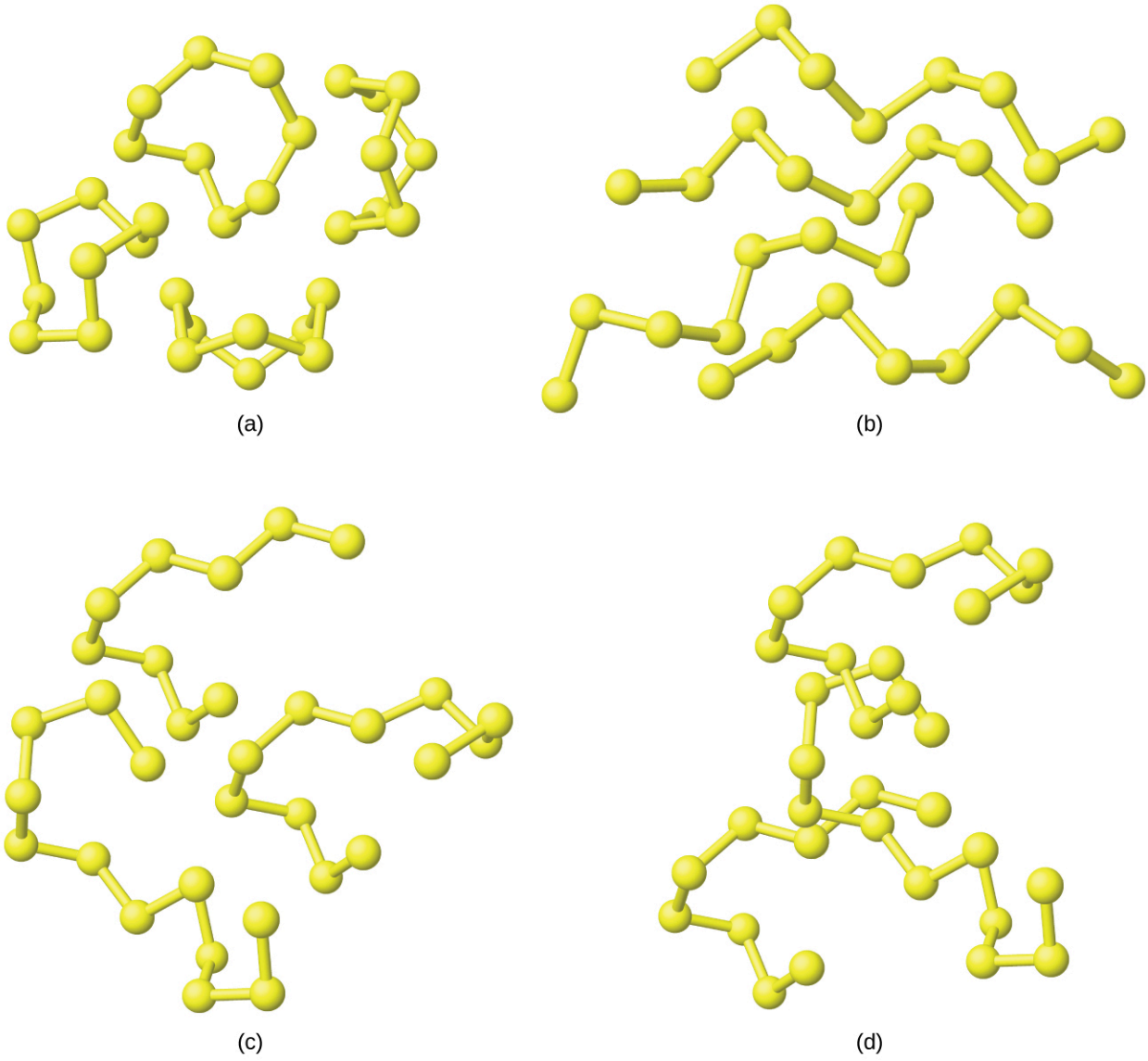


FIGURA 18.25 Estos cuatro alótropos del azufre presentan anillos plegados de ocho miembros. Cada átomo de azufre se une a cada uno de sus dos vecinos en el anillo mediante enlaces simples covalentes S-S. Aquí se muestran (a) anillos S_8 individuales, (b) cadenas S_8 formadas cuando los anillos se abren, (c) cadenas más largas formadas al añadir átomos de azufre a las cadenas S_8, y (d) parte de las cadenas de azufre muy largas formadas a temperaturas más altas.

Cuando el azufre rómbico se funde, el líquido de color paja es bastante móvil; su viscosidad es baja porque las moléculas de S_8 son esencialmente esféricas y ofrecen relativamente poca resistencia al pasar unas junto a otras. Al aumentar la temperatura, los enlaces S-S de los anillos se rompen y se producen cadenas poliméricas de átomos de azufre. Estas cadenas se combinan de extremo a extremo, formando cadenas aún más largas que se enredan entre sí. El líquido se oscurece gradualmente y se vuelve tan viscoso que finalmente (a unos 230 °C) no se vierte fácilmente. Los átomos colgantes en los extremos de las cadenas de átomos de azufre son responsables del color rojo oscuro porque su estructura electrónica difiere de la de los átomos de azufre que tienen enlaces con dos átomos de azufre adyacentes. Esto hace que absorban la luz de forma diferente y que el color visible sea distinto. El enfriamiento del líquido produce rápidamente una masa amorfa parecida al caucho, llamada azufre plástico.

El azufre hierve a 445 °C y forma un vapor compuesto por moléculas S_2, S_6 y S_8; a unos 1.000 °C, la densidad del vapor corresponde a la fórmula S_2, que es una molécula paramagnética como el O_2 con una estructura electrónica similar y un doble enlace azufre-azufre débil.

Como se ha visto en esta discusión, una característica importante del comportamiento estructural de los no metales es que los elementos suelen aparecer con ocho electrones en sus capas de valencia. Si es necesario, los elementos forman suficientes enlaces covalentes para complementar los electrones ya presentes para poseer un octeto. Por

ejemplo, los miembros del grupo 15 tienen cinco electrones de valencia y solo necesitan tres electrones adicionales para llenar sus capas de valencia. Estos elementos forman tres enlaces covalentes en su estado libre: triples enlaces en la molécula de N_2 o enlaces simples con tres átomos diferentes en el arsénico y el fósforo. Los elementos del grupo 16 solo requieren dos electrones adicionales. El oxígeno forma un doble enlace en la molécula de O_2, y el azufre, el selenio y el telurio forman dos enlaces simples en varios anillos y cadenas. Los halógenos forman moléculas diatómicas en las que cada átomo participa en un solo enlace. Esto proporciona el electrón necesario para completar el octeto en el átomo de halógeno. Los gases nobles no forman enlaces covalentes con otros átomos de gases nobles porque ya tienen una capa exterior llena.

18.5 Incidencia, preparación y compuestos de hidrógeno

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir las propiedades, la preparación y los compuestos del hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo. El sol y otras estrellas están compuestas en gran parte por hidrógeno. Los astrónomos estiman que el 90 % de los átomos del universo son átomos de hidrógeno. El hidrógeno es un componente de más compuestos que cualquier otro elemento. El agua es el compuesto de hidrógeno más abundante que se encuentra en la Tierra. El hidrógeno es una parte importante del petróleo, de muchos minerales, de la celulosa y el almidón, del azúcar, de las grasas, de los aceites, de los alcoholes, de los ácidos y de miles de otras sustancias.

A temperaturas normales, el hidrógeno es un gas incoloro, inodoro, insípido y no venenoso, formado por la molécula diatómica H_2. El hidrógeno se compone de tres isótopos y, a diferencia de otros elementos, estos isótopos tienen nombres y símbolos químicos diferentes: protio, ^1H, deuterio, ^2H (o "D"), y tritio ^3H (o "T"). En una muestra natural de hidrógeno, hay un átomo de deuterio por cada 7.000 átomos de H y un átomo de tritio radiactivo por cada 10^{18} átomos de H. Las propiedades químicas de los distintos isótopos son muy similares porque tienen estructuras electrónicas idénticas, pero difieren en algunas propiedades físicas debido a sus diferentes masas atómicas. El deuterio y el tritio elementales tienen una presión de vapor inferior a la del hidrógeno ordinario. En consecuencia, cuando el hidrógeno líquido se evapora, los isótopos más pesados se concentran en las últimas porciones a evaporarse. La electrólisis del agua pesada, D_2O, produce deuterio. La mayor parte del tritio se origina en reacciones nucleares.

Preparación del hidrógeno

El hidrógeno elemental debe prepararse a partir de los compuestos rompiendo los enlaces químicos. Los métodos más comunes para preparar el hidrógeno son los siguientes.

De vapor y carbono o hidrocarburos

El agua es la fuente más barata y abundante de hidrógeno. Al pasar el vapor sobre el coque (una forma impura de carbono elemental) a 1.000 °C se produce una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno conocida como gas de agua:

$$\underset{}{C(s) + H_2O(g)} \xrightarrow{1.000\ ^\circ C} \underset{\text{gas de agua}}{CO(g) + H_2(g)}$$

El gas de agua se utiliza como combustible industrial. Es posible producir hidrógeno adicional mezclando el gas de agua con vapor en presencia de un catalizador para convertir el CO en CO_2. Esta reacción es la reacción de desplazamiento de gas de agua.

También es posible preparar una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono haciendo pasar hidrocarburos del gas natural o del petróleo y vapor sobre un catalizador a base de níquel. El propano es un ejemplo de reactivo de hidrocarburo:

$$C_3H_8(g) + 3H_2O(g) \xrightarrow[\text{catalizador}]{900\ ^\circ C} 3CO(g) + 7H_2(g)$$

Electrólisis

El hidrógeno se forma cuando la electricidad de corriente continua pasa por el agua que contiene un electrolito como el H_2SO_4, como se ilustra en la Figura 18.26. En el cátodo se forman burbujas de hidrógeno y en el ánodo se desprende oxígeno. La reacción neta es:

$$2H_2O(l) + \text{energía eléctrica} \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$$

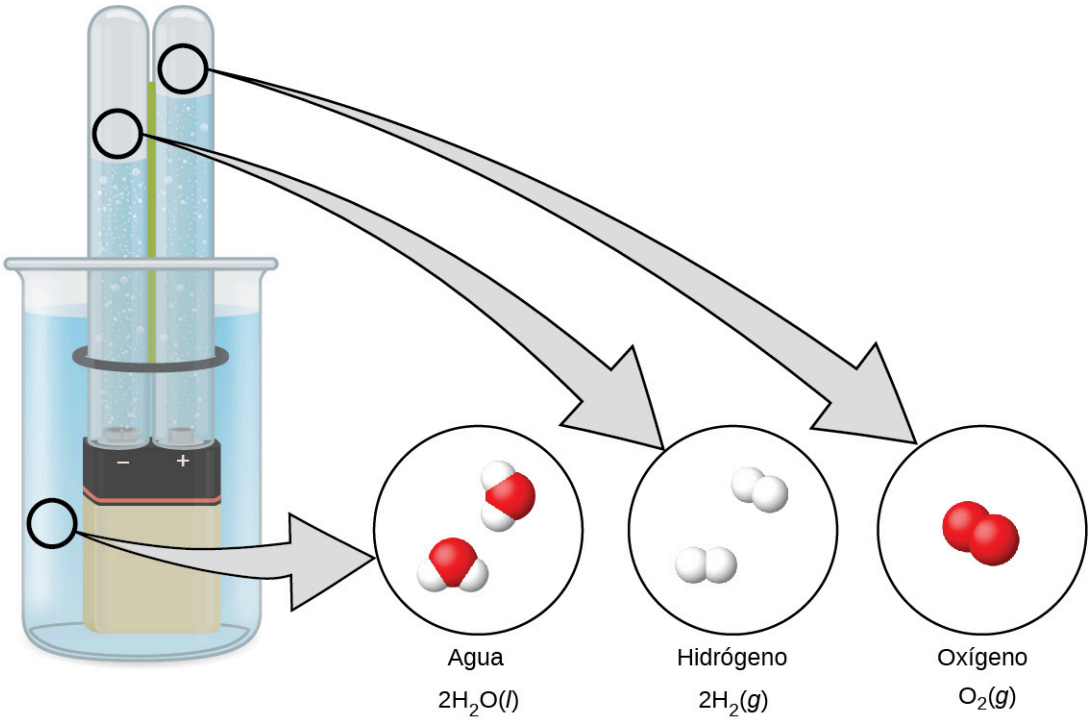


FIGURA 18.26 La electrólisis del agua produce hidrógeno y oxígeno. Como hay el doble de átomos de hidrógeno que de oxígeno y ambos elementos son diatómicos, se produce el doble de volumen de hidrógeno en el cátodo que de oxígeno en el ánodo.

Reacción de los metales con los ácidos

Este es el método de laboratorio más conveniente para producir hidrógeno. Los metales con potenciales de reducción más bajos reducen el ion de hidrógeno en los ácidos diluidos para producir hidrógeno gaseoso y sales metálicas. Por ejemplo, como se muestra en la Figura 18.27, el hierro en ácido clorhídrico diluido produce hidrógeno gaseoso y cloruro de hierro(II):

$$Fe(s) + 2H_3O^+(aq) + 2Cl^-(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) + H_2(g) + 2H_2O(l)$$



FIGURA 18.27 La reacción del hierro con un ácido produce hidrógeno. Aquí, el hierro reacciona con el ácido clorhídrico (créditos: Mark Ott).

Reacción de los hidruros metálicos iónicos con el agua

Es posible producir hidrógeno a partir de la reacción de los hidruros de los metales activos, que contienen el anión fuertemente básico H^-, con el agua:

$$CaH_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) + 2H_2(g)$$

Los hidruros metálicos son fuentes de hidrógeno caras pero convenientes, especialmente cuando el espacio y el peso son factores importantes. Son importantes en el inflado de chalecos salvavidas, balsas salvavidas y globos militares.

Reacciones

En condiciones normales, el hidrógeno es relativamente inactivo químicamente, pero cuando se calienta, entra en muchas reacciones químicas.

Dos tercios de la producción mundial de hidrógeno se dedican a la fabricación de amoníaco, que es un fertilizante y se utiliza en la fabricación de ácido nítrico. Las grandes cantidades de hidrógeno también son importantes en el proceso de **hidrogenación**, que se trata en el capítulo de química orgánica.

Es posible utilizar el hidrógeno como combustible no contaminante. La reacción del hidrógeno con el oxígeno es una reacción muy exotérmica, que libera 286 kJ de energía por mol de agua formada. El hidrógeno se quema sin explosión en condiciones controladas. El soplete de oxígeno-hidrógeno, debido al elevado calor de combustión del hidrógeno, puede alcanzar temperaturas de hasta 2800 °C. La llama caliente de este soplete es útil para cortar chapas gruesas de muchos metales. El hidrógeno líquido es también un importante combustible para cohetes (Figura 18.28).



FIGURA 18.28 Antes de la retirada de la flota en 2011, se utilizaba hidrógeno líquido y oxígeno líquido en los tres motores principales de un transbordador espacial. Dos compartimentos en el gran tanque contenían estos líquidos hasta el lanzamiento del transbordador (créditos: "reynermedia"/Flickr).

Un átomo de hidrógeno sin combinar está formado por un núcleo y un electrón de valencia en el orbital 1*s*. La capa de valencia $n = 1$ tiene capacidad para dos electrones, y el hidrógeno puede ocupar legítimamente dos lugares en la tabla periódica. Es posible considerar al hidrógeno como un elemento del grupo 1 porque el hidrógeno puede perder un electrón para formar el catión, H^+. También se puede considerar que el hidrógeno es un elemento del grupo 17 porque solo necesita un electrón para llenar su orbital de valencia para formar un ion de hidruro, H^-, o puede compartir un electrón para formar un enlace simple y covalente. En realidad, el hidrógeno es un elemento único que casi merece su propia ubicación en la tabla periódica.

Reacciones con elementos

Cuando se calienta, el hidrógeno reacciona con los metales del grupo 1 y con el Ca, Sr y Ba (los metales más activos del grupo 2). Los compuestos formados son hidruros iónicos cristalinos que contienen el anión hidruro, H^-, un fuerte agente reductor y una base fuerte, que reacciona vigorosamente con el agua y otros ácidos para formar hidrógeno gaseoso.

Las reacciones del hidrógeno con los no metales generalmente producen compuestos *acídicos* de hidrógeno con el hidrógeno en el estado de oxidación 1+. Las reacciones se vuelven más exotérmicas y vigorosas a medida que aumenta la electronegatividad del no metal. El hidrógeno reacciona con el nitrógeno y el azufre solo cuando se calienta, pero reacciona de forma explosiva con el flúor (formando HF) y, en algunas condiciones, con el cloro (formando HCl). Una mezcla de hidrógeno y oxígeno explota si se enciende. Debido a la naturaleza explosiva de la reacción, es necesario tener precaución al manipular el hidrógeno (o cualquier otro gas combustible) para evitar la

formación de una mezcla explosiva en un espacio confinado. Aunque la mayoría de los hidruros de los no metales son acídicos, el amoníaco y la fosfina (PH_3) son ácidos muy, muy débiles y generalmente funcionan como bases. Hay un resumen de estas reacciones del hidrógeno con los elementos en la Tabla 18.1.

Reacciones químicas del hidrógeno con otros elementos

Ecuación general	Comentarios
$MH \text{ o } MH_2 \longrightarrow MOH \text{ o } M(OH)_2 + H_2$	hidruros iónicos del grupo 1 y Ca, Sr y Ba
$H_2 + C \longrightarrow$ (sin reacción)	
$3H_2 + N_2 \longrightarrow 2NH_3$	requiere alta presión y temperatura; bajo rendimiento
$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$	exotérmico y potencialmente explosivo
$H_2 + S \longrightarrow H_2S$	requiere calentamiento; bajo rendimiento
$H_2 + X_2 \longrightarrow 2HX$	X = F, Cl, Br e I; explosivo con F_2; bajo rendimiento con I_2

TABLA 18.1

Reacción con compuestos

El hidrógeno reduce los óxidos calentados de muchos metales, con la formación del metal y del vapor de agua. Por ejemplo, al pasar el hidrógeno sobre el CuO calentado se forma cobre y agua.

El hidrógeno también puede reducir los iones metálicos de algunos óxidos metálicos a estados de oxidación más bajos:

$$H_2(g) + MnO_2(s) \xrightarrow{\Delta} MnO(s) + H_2O(g)$$

Compuestos de hidrógeno

Aparte de los gases nobles, cada uno de los no metales forma compuestos con el hidrógeno. Para ser breves, aquí solo hablaremos de algunos compuestos de hidrógeno de los no metales.

Compuestos de hidrógeno y nitrógeno

El amoníaco, NH_3, se forma de manera natural cuando cualquier materia orgánica que contenga nitrógeno se descompone en ausencia de aire. La preparación del amoníaco en el laboratorio se realiza mediante la reacción de una sal de amonio con una base fuerte como el hidróxido de sodio. La reacción ácido-base con el ion de amonio débilmente acídico da lugar al amoníaco, ilustrado en la Figura 18.29. El amoníaco también se forma cuando los nitruros iónicos reaccionan con el agua. El ion de nitruro es una base mucho más fuerte que el ion de hidróxido:

$$Mg_3N_2(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 3Mg(OH)_2(s) + 2NH_3(g)$$

La producción comercial de amoníaco se realiza mediante la combinación directa de los elementos del **proceso de Haber**:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \overset{\text{catalizador}}{\rightleftharpoons} 2NH_3(g) \qquad \Delta H^\circ = -92 \text{ kJ}$$

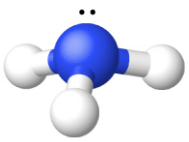


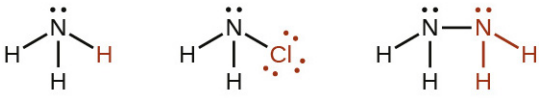
FIGURA 18.29 La estructura del amoníaco se muestra con un átomo de nitrógeno central y tres átomos de hidrógeno.

El amoníaco es un gas incoloro con un olor penetrante. Las sales aromáticas utilizan este poderoso olor. El amoníaco

gaseoso se licua fácilmente para dar lugar a un líquido incoloro que hierve a -33 °C. Debido al enlace de hidrógeno intermolecular, la entalpía de vaporización del amoníaco líquido es mayor que la de cualquier otro líquido, excepto el agua, por lo que el amoníaco es útil como refrigerante. El amoníaco es bastante soluble en agua (658 L a condiciones estándar de temperatura y presión [Standard Conditions for Temperature and Pressure, STP] se disuelven en 1 L de H_2O).

Las propiedades químicas del amoníaco son las siguientes:

1. El amoníaco actúa como una base de Brønsted, tal y como se ha comentado en el capítulo dedicado a la química de ácidos y bases. El ion de amonio tiene un tamaño similar al ion de potasio; los compuestos de ambos iones presentan muchas similitudes en sus estructuras y solubilidades.
2. El amoníaco puede mostrar un comportamiento acídico, aunque es un ácido mucho más débil que el agua. Al igual que otros ácidos, el amoníaco reacciona con los metales, aunque es tan débil que son necesarias altas temperaturas. Se forma hidrógeno y (dependiendo de la estequiometría) amidas (sales de NH_2^-),, imidas (sales de NH^{2-}), o nitruros (sales de N^{3-}).
3. El átomo de nitrógeno del amoníaco tiene su estado de oxidación más bajo posible (3-) y, por lo tanto, no es susceptible de reducción. Sin embargo, puede oxidarse. El amoníaco se quema en el aire, produciendo NO y agua. El amoníaco caliente y el ion de amonio son agentes reductores activos. Son especialmente interesantes las oxidaciones del ion de amonio por el ion de nitrito, NO_2^-, para producir nitrógeno puro y por el ion de nitrato para producir óxido nitroso, N_2O.
4. Hay una serie de compuestos que podemos considerar derivados del amoníaco mediante la sustitución de uno o varios átomos de hidrógeno por algún otro átomo o grupo de átomos. Las derivaciones inorgánicas incluyen la cloramina, NH_2Cl, y la hidracina, N_2H_4:



(a) (b) (c)

La cloramina, NH_2Cl, resulta de la reacción del hipoclorito de sodio, NaOCl, con el amoníaco en solución básica. En presencia de un gran exceso de amoníaco a baja temperatura, la cloramina reacciona aún más para producir hidracina, N_2H_4:

$$NH_3(aq) + OCl^-(aq) \longrightarrow NH_2Cl(aq) + OH^-(aq)$$

$$NH_2Cl(aq) + NH_3(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow N_2H_4(aq) + Cl^-(aq) + H_2O(l)$$

La hidracina anhidra es relativamente estable a pesar de su energía libre de formación positiva:

$$N_2(g) + 2H_2(g) \longrightarrow N_2H_4(l) \qquad \Delta G_f^\circ = 149{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La hidracina es un líquido incoloro y humeante que tiene algunas propiedades físicas muy similares a las del H_2O (se funde a 2 °C, hierve a 113,5 °C y tiene una densidad a 25 °C de 1,00 g/mL). Se quema rápida y completamente en el aire con una importante evolución del calor:

$$N_2H_4(l) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -621{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Al igual que el amoníaco, la hidracina es una base de Brønsted y una base de Lewis, aunque es más débil que el amoníaco. Reacciona con ácidos fuertes y forma dos series de sales que contienen los iones de $N_2H_5^+$ y $N_2H_6^{2+}$, respectivamente. Algunos cohetes utilizan hidracina como combustible.

Compuestos de hidrógeno y fósforo

El hidruro de fósforo más importante es la fosfina, PH_3, un análogo gaseoso del amoníaco tanto en términos de fórmula como de estructura. A diferencia del amoníaco, no es posible formar fosfina por unión directa de los elementos. Existen dos métodos para la preparación de la fosfina. Un método es por la acción de un ácido sobre un fosfuro iónico. El otro método es la desproporción del fósforo blanco con base concentrada caliente para producir fosfina y el ion de fosfito de hidrógeno:

$$AlP(s) + 3H_3O^+(aq) \longrightarrow PH_3(g) + Al^{3+}(aq) + 3H_2O(l)$$

$$P_4(s) + 4OH^-(aq) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2HPO_3{}^{2-}(aq) + 2PH_3(g)$$

La fosfina es un gas incoloro, muy venenoso, que tiene un olor parecido al del pescado en descomposición. El calor descompone fácilmente la fosfina ($4PH_3 \longrightarrow P_4 + 6H_2$), y el compuesto arde con el aire. Los principales usos de la fosfina son la fumigación de granos y el procesamiento de semiconductores. Al igual que el amoníaco, la fosfina gaseosa se une a los haluros de hidrógeno gaseosos, formando compuestos de fosfonio como el PH_4I y el PH_4I. La fosfina es una base mucho más débil que el amoníaco; por lo tanto, estos compuestos se descomponen en el agua, y el PH_3 insoluble se escapa de la solución.

Compuestos de hidrógeno y azufre

El sulfuro de hidrógeno, H_2S, es un gas incoloro responsable del olor desagradable de los huevos podridos y de muchas aguas termales. El sulfuro de hidrógeno es tan tóxico como el cianuro de hidrógeno; por lo tanto, es necesario tener mucho cuidado al manipularlo. El sulfuro de hidrógeno es especialmente engañoso porque paraliza los nervios olfativos; tras una breve exposición, uno no lo huele.

La producción de sulfuro de hidrógeno por la reacción directa de los elementos (H_2 + S) es insatisfactoria porque el rendimiento es bajo. Un método de preparación más eficaz es la reacción de un sulfuro metálico con un ácido diluido. Por ejemplo:

$$FeS(s) + 2H_3O^+(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2S(g) + 2H_2O(l)$$

Es fácil oxidar el azufre en los sulfuros metálicos y en el sulfuro de hidrógeno, por lo que los sulfuros metálicos y el H_2S son buenos agentes reductores. En soluciones acídicas, el sulfuro de hidrógeno reduce el Fe^{3+} a Fe^{2+}, $MnO_4{}^-$ a Mn^{2+}, $Cr_2O_7{}^{2-}$ a Cr^{3+}, y HNO_3 a NO_2. El azufre del H_2S suele oxidarse a azufre elemental, a menos que haya un gran exceso del agente oxidante. En este caso, el sulfuro puede oxidarse a $SO_3{}^{2-}$ o $SO_4{}^{2-}$ (o a SO_2 o SO_3 en ausencia de agua):

$$2H_2S(g) + O_2(g) \longrightarrow 2S(s) + 2H_2O(l)$$

Este proceso de oxidación conduce a la eliminación del sulfuro de hidrógeno que se encuentra en muchas fuentes de gas natural. Los depósitos de azufre en las regiones volcánicas pueden ser el resultado de la oxidación del H_2S presente en los gases volcánicos.

El sulfuro de hidrógeno es un ácido diprótico débil que se disuelve en agua para formar ácido hidrosulfúrico. El ácido se ioniza en dos etapas, dando lugar a iones de sulfuro de hidrógeno, HS^-, en la primera etapa y a iones de sulfuro, S^{2-}, en la segunda. Dado que el sulfuro de hidrógeno es un ácido débil, las soluciones acuosas de sulfuros solubles y sulfuros de hidrógeno son básicas:

$$S^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HS^-(aq) + OH^-(aq)$$

$$HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2S(g) + OH^-(aq)$$

Compuestos de hidrógeno y halógenos

Los compuestos binarios que solo contienen hidrógeno y un halógeno son **haluros de hidrógeno**. A temperatura ambiente, los haluros de hidrógeno puros HF, HCl, HBr y HI son gases.

En general, es posible preparar los haluros mediante las técnicas generales utilizadas para preparar otros ácidos. El flúor, el cloro y el bromo reaccionan directamente con el hidrógeno para formar el haluro de hidrógeno correspondiente. Esta es una reacción comercialmente importante para preparar cloruro de hidrógeno y bromuro de hidrógeno.

La reacción ácido-base entre un ácido fuerte no volátil y un haluro metálico dará lugar a un haluro de hidrógeno. El escape del haluro de hidrógeno gaseoso impulsa la reacción hasta su finalización. Por ejemplo, el método habitual para preparar el fluoruro de hidrógeno es calentar una mezcla de fluoruro de calcio, CaF_2, y ácido sulfúrico concentrado:

$$CaF_2(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow CaSO_4(s) + 2HF(g)$$

El fluoruro de hidrógeno gaseoso es también un subproducto en la preparación de fertilizantes fosfatados por la

reacción de la fluoroapatita, $Ca_5(PO_4)_3F$, con el ácido sulfúrico. La reacción del ácido sulfúrico concentrado con una sal de cloruro produce cloruro de hidrógeno tanto comercialmente como en el laboratorio.

En la mayoría de los casos, el cloruro de sodio es el cloruro elegido porque es el menos caro. El bromuro de hidrógeno y el yoduro de hidrógeno no pueden prepararse con ácido sulfúrico porque este ácido es un agente oxidante capaz de oxidar tanto el bromuro como el yoduro. Sin embargo, es posible preparar tanto el bromuro de hidrógeno como el yoduro de hidrógeno utilizando un ácido como el fosfórico porque es un agente oxidante más débil. Por ejemplo:

$$H_3PO_4(l) + Br^-(aq) \longrightarrow HBr(g) + H_2PO_4^-(aq)$$

Todos los haluros de hidrógeno son muy solubles en agua, formando ácidos hidráulicos. A excepción del fluoruro de hidrógeno, que tiene un fuerte enlace hidrógeno-fluoruro, son ácidos fuertes. Las reacciones de los ácidos hidrohalicos con metales, hidróxidos metálicos, óxidos o carbonatos producen sales de los haluros. La mayoría de las sales de cloruro son solubles en agua. AgCl, $PbCl_2$ y Hg_2Cl_2 son las excepciones más comunes.

Los iones de haluro confieren a las sustancias las propiedades asociadas a $X^-(aq)$. Los iones de haluro más pesados (Cl^-, Br^- y I^-) pueden actuar como agentes reductores, y los halógenos más ligeros u otros agentes oxidantes los oxidarán:

$$\begin{aligned} Cl_2(aq) + 2e^- &\longrightarrow 2Cl^-(aq) & E^\circ = 1{,}36\ V \\ Br_2(aq) + 2e^- &\longrightarrow 2Br^-(aq) & E^\circ = 1{,}09\ V \\ I_2(aq) + 2e^- &\longrightarrow 2I^-(aq) & E^\circ = 0{,}54\ V \end{aligned}$$

Por ejemplo, el bromo oxida el yodo:

$$Br_2(aq) + 2HI(aq) \longrightarrow 2HBr(aq) + I_2(aq) \qquad E^\circ = 0{,}55\ V$$

El ácido fluorhídrico es único en sus reacciones con la arena (dióxido de silicio) y con el vidrio, que es una mezcla de silicatos:

$$SiO_2(s) + 4HF(aq) \longrightarrow SiF_4(g) + 2H_2O(l)$$

$$CaSiO_3(s) + 6HF(aq) \longrightarrow CaF_2(s) + SiF_4(g) + 3H_2O(l)$$

El tetrafluoruro de silicio volátil se escapa de estas reacciones. Dado que el fluoruro de hidrógeno ataca al vidrio, puede escarchar o grabar el vidrio y se utiliza para grabar marcas en termómetros, buretas y otros objetos de vidrio.

El mayor uso del fluoruro de hidrógeno es la producción de hidroclorofluorocarbonos para refrigerantes, en plásticos y en propulsores. El segundo uso más importante es la fabricación de criolita, Na_3AlF_6, que es importante en la producción de aluminio. El ácido también es importante en la producción de otros fluoruros inorgánicos (como el BF_3), que sirven como catalizadores en la síntesis industrial de ciertos compuestos orgánicos.

El ácido clorhídrico es relativamente barato. Es un ácido importante y versátil en la industria y es importante para la fabricación de cloruros metálicos, tintes, pegamento, glucosa y otros productos químicos. Una cantidad considerable también es importante para la activación de pozos de petróleo y como licor de pasivado, un ácido utilizado para eliminar el revestimiento de óxido del hierro o el acero que se va a galvanizar, estañar o esmaltar. Las cantidades de ácido bromhídrico e hidródico utilizadas comercialmente son insignificantes en comparación.

18.6 Incidencia, preparación y propiedades de los carbonatos

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir la preparación, propiedades y usos de algunos carbonatos metálicos representativos

La química del carbono es extensa; sin embargo, la mayor parte de esta química no es relevante para este capítulo. Los demás aspectos de la química del carbono aparecerán en el capítulo dedicado a la química orgánica. En este capítulo, nos centraremos en el ion de carbonato y las sustancias relacionadas. Los metales de los grupos 1 y 2, así como el zinc, el cadmio, el mercurio y el plomo(II), forman **carbonatos** iónicos, es decir, compuestos que contienen aniones de carbonato, CO_3^{2-}. Los metales del grupo 1, el magnesio, el calcio, el estroncio y el bario también forman **carbonatos de hidrógeno**, compuestos que contienen el anión carbonato de hidrógeno, HCO_3^-, también

conocido como el **anión bicarbonato**.

A excepción del carbonato de magnesio, es posible preparar carbonatos de los metales de los grupos 1 y 2 mediante la reacción del dióxido de carbono con el óxido o hidróxido respectivo. Ejemplos de estas reacciones son:

$$Na_2O(s) + CO_2(g) \longrightarrow Na_2CO_3(s).$$
$$Ca(OH)_2(s) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l)$$

Los carbonatos de los metales alcalinotérreos del grupo 12 y del plomo(II) no son solubles. Estos carbonatos se precipitan al mezclar una solución de carbonato de metal alcalino soluble con una solución de sales solubles de estos metales. Ejemplos de ecuaciones iónicas netas para las reacciones son:

$$Ca^{2+}(aq) + {CO_3}^{2-}(aq) \longrightarrow CaCO_3(s).$$
$$Pb^{2+}(aq) + {CO_3}^{2-}(aq) \longrightarrow PbCO_3(s).$$

Las perlas y las conchas de la mayoría de los moluscos son de carbonato de calcio. El estaño(II) o uno de los iones trivalentes o tetravalentes como el Al^{3+} o el Sn^{4+} se comportan de forma diferente en esta reacción, ya que se forma dióxido de carbono y el óxido correspondiente en lugar del carbonato.

Los carbonatos de hidrógeno de metales alcalinos, como el $NaHCO_3$ y el $CsHCO_3$, se forman al saturar una solución de los hidróxidos con dióxido de carbono. La reacción iónica neta implica al ion de hidróxido y al dióxido de carbono:

$$OH^-(aq) + CO_2(aq) \longrightarrow {HCO_3}^-(aq)$$

Es posible aislar los sólidos por evaporación del agua de la solución.

Aunque son insolubles en agua pura, los carbonatos alcalinotérreos se disuelven fácilmente en agua que contiene dióxido de carbono porque se forman sales de carbonato de hidrógeno. Por ejemplo, las cuevas y los sumideros se forman en la piedra caliza cuando el $CaCO_3$ se disuelve en agua que contiene dióxido de carbono disuelto:

$$CaCO_3(s) + CO_2(aq) + H_2O(l) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2{HCO_3}^-(aq)$$

Los carbonatos de hidrógeno de los metales alcalinotérreos solo son estables en solución; la evaporación de la solución produce el carbonato. Las estalactitas y estalagmitas, como las que se muestran en la Figura 18.30, se forman en las cuevas cuando las gotas de agua que contienen hidrogenocarbonato de calcio disuelto se evaporan y dejan un depósito de carbonato de calcio.



(a) (b)

FIGURA 18.30 (a) Las estalactitas y (b) las estalagmitas son formaciones de las cuevas de carbonato cálcico (créditos: a: modificación del trabajo de Arvind Govindaraj; b: modificación del trabajo del Servicio de Parques Nacionales).

Los dos carbonatos más utilizados comercialmente son el carbonato de sodio y el carbonato de calcio. En los Estados Unidos, el carbonato de sodio se extrae del mineral trona, $Na_3(CO_3)(HCO_3)(H_2O)_2$. Tras la recristalización para eliminar la arcilla y otras impurezas, el calentamiento de la trona recristalizada produce Na_2CO_3:

$$2Na_3(CO_3)(HCO_3)(H_2O)_2(s) \longrightarrow 3Na_2CO_3(s) + 5H_2O(l) + CO_2(g)$$

Los carbonatos son bases moderadamente fuertes. Las soluciones acuosas son básicas porque el ion de carbonato acepta el ion de hidrógeno del agua en esta reacción reversible:

$$\mathrm{CO_3}^{2-}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{HCO_3}^{-}(aq) + \mathrm{OH}^{-}(aq)$$

Los carbonatos reaccionan con los ácidos para formar sales del metal, dióxido de carbono gaseoso y agua. La reacción del carbonato de calcio, el ingrediente activo del antiácido Tums, con el ácido clorhídrico (ácido del estómago), como se muestra en la Figura 18.31, ilustra la reacción:

$$\mathrm{CaCO_3}(s) + 2\mathrm{HCl}(aq) \longrightarrow \mathrm{CaCl_2}(aq) + \mathrm{CO_2}(g) + \mathrm{H_2O}(l)$$



FIGURA 18.31 Se muestra la reacción del carbonato de calcio con el ácido clorhídrico (créditos: Mark Ott).

Otras aplicaciones de los carbonatos son la fabricación de vidrio (donde los iones de carbonato sirven como fuente de iones de óxido) y la síntesis de óxidos.

Los carbonatos de hidrógeno son anfóteros porque actúan como ácidos débiles y como bases débiles. Los iones de carbonato de hidrógeno actúan como ácidos y reaccionan con soluciones de hidróxidos solubles para formar un carbonato y agua:

$$\mathrm{KHCO_3}(aq) + \mathrm{KOH}(aq) \longrightarrow \mathrm{K_2CO_3}(aq) + \mathrm{H_2O}(l)$$

Con los ácidos, los carbonatos de hidrógeno forman una sal, dióxido de carbono y agua. El polvo para hornear (bicarbonato sódico o bicarbonato de sodio) es el carbonato de hidrógeno de sodio. La levadura en polvo contiene bicarbonato sódico y un ácido sólido como el tartrato de hidrógeno de potasio (cremor tártaro), $\mathrm{KHC_4H_4O_6}$. Mientras el polvo esté seco, no se produce ninguna reacción; inmediatamente después de la adición de agua, el ácido reacciona con los iones de carbonato de hidrógeno para formar dióxido de carbono:

$$\mathrm{HC_4H_4O_6}^{-}(aq) + \mathrm{HCO_3}^{-}(aq) \longrightarrow \mathrm{C_4H_4O_6}^{2-}(aq) + \mathrm{CO_2}(g) + \mathrm{H_2O}(l)$$

La masa atrapará el dióxido de carbono, haciendo que se expanda durante la cocción, produciendo la textura característica de los productos horneados.

18.7 Incidencia, preparación y propiedades del nitrógeno

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir las propiedades, la preparación y los usos del nitrógeno

La mayor parte del nitrógeno puro procede de la destilación fraccionada del aire líquido. La atmósfera está compuesta por un 78 % de nitrógeno en volumen. Esto significa que hay más de 20 millones de toneladas de nitrógeno en cada milla cuadrada de la superficie terrestre. El nitrógeno es un componente de las proteínas y del material genético (ADN / ARN) de todas las plantas y animales.

En condiciones normales, el nitrógeno es un gas incoloro, inodoro e insípido. Hierve a 77 K y se congela a 63 K. El nitrógeno líquido es un refrigerante útil porque es barato y tiene un punto de ebullición bajo. El nitrógeno es muy poco reactivo debido al fuerte triple enlace entre los átomos de nitrógeno. Las únicas reacciones comunes a temperatura ambiente se producen con el litio para formar $\mathrm{Li_3N}$, con ciertos complejos de metales de transición y

con el hidrógeno o el oxígeno en las bacterias fijadoras de nitrógeno. La falta general de reactividad del nitrógeno hace que la notable capacidad de algunas bacterias para sintetizar compuestos nitrogenados utilizando como fuente el nitrógeno atmosférico gaseoso sea uno de los acontecimientos químicos más apasionantes de nuestro planeta. Este proceso es un tipo de **fijación del nitrógeno**. En este caso, la fijación del nitrógeno es el proceso por el que los organismos convierten el nitrógeno atmosférico en sustancias químicas biológicamente útiles. La fijación del nitrógeno también se produce cuando los rayos atraviesan el aire, haciendo que el nitrógeno molecular reaccione con el oxígeno para formar óxidos de nitrógeno, que luego son transportados al suelo.

La química en la vida cotidiana

Fijación del nitrógeno

Todos los organismos vivos necesitan compuestos de nitrógeno para sobrevivir. Por desgracia, la mayoría de estos organismos no pueden absorber el nitrógeno de su fuente más abundante: la atmósfera. El nitrógeno atmosférico está formado por moléculas de N_2, que son muy poco reactivas debido al fuerte triple enlace nitrógeno-nitrógeno. Sin embargo, unos pocos organismos pueden superar este problema mediante un proceso conocido como fijación del nitrógeno, ilustrado en la Figura 18.32.

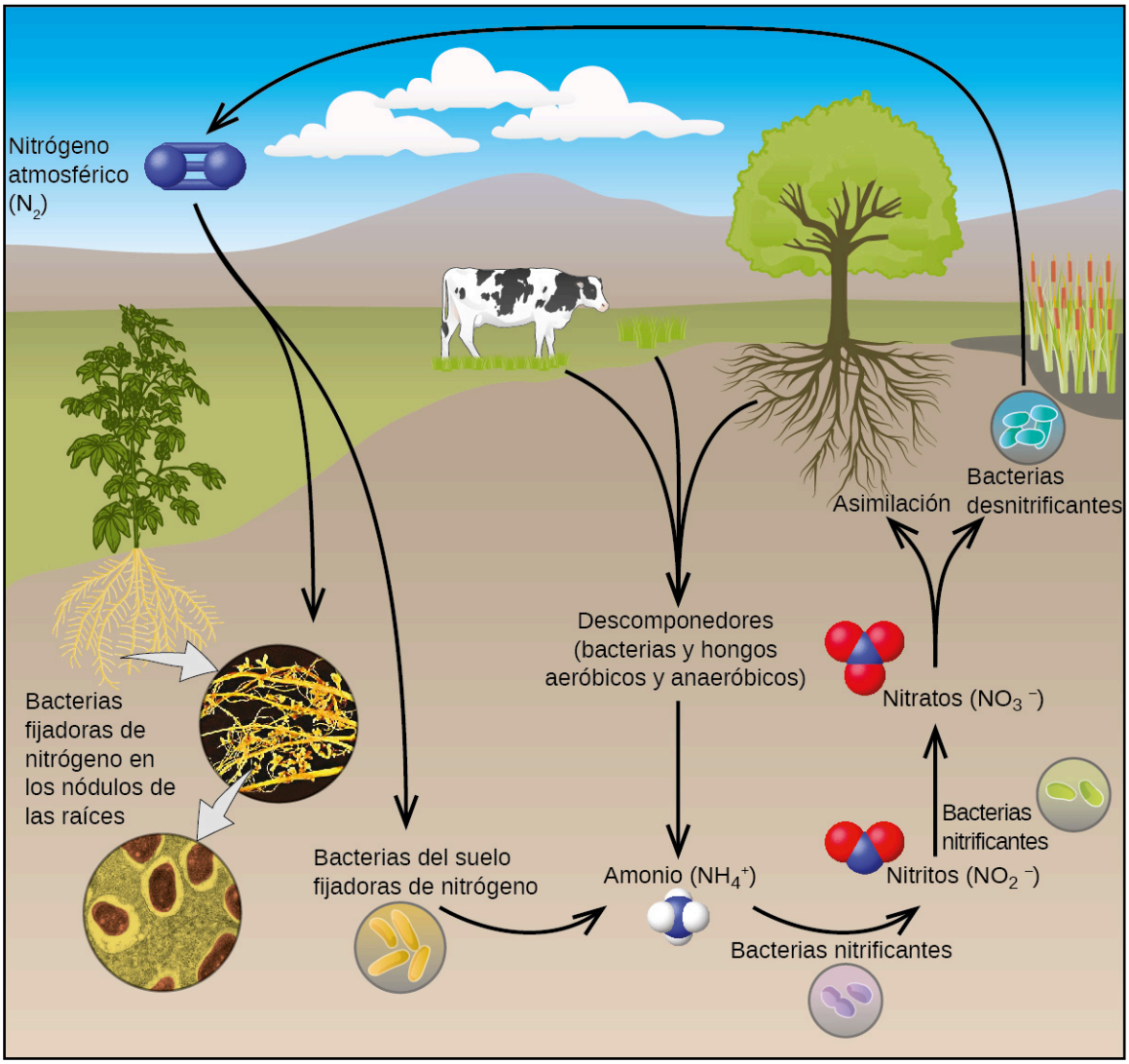


FIGURA 18.32 Todos los organismos vivos necesitan nitrógeno. Unos pocos microorganismos son capaces de procesar el nitrógeno atmosférico mediante la fijación de nitrógeno (créditos "raíces": modificación del trabajo del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos; créditos "nódulos de las raíces": modificación del trabajo de Louisa Howard).

La fijación del nitrógeno es el proceso por el que los organismos convierten el nitrógeno atmosférico en

sustancias químicas biológicamente útiles. Hasta la fecha, el único tipo de organismos biológicos conocidos capaces de fijar el nitrógeno son los microorganismos. Estos organismos emplean unas enzimas llamadas nitrogenasas, que contienen hierro y molibdeno. Muchos de estos microorganismos viven en una relación simbiótica con las plantas, siendo el ejemplo más conocido la presencia de rizobios en los nódulos de las raíces de las legumbres.

Se necesitan grandes volúmenes de nitrógeno atmosférico para fabricar amoníaco, el principal material de partida utilizado para la preparación de grandes cantidades de otros compuestos que contienen nitrógeno. La mayoría de los demás usos del nitrógeno elemental dependen de su inactividad. Es útil cuando un proceso químico requiere una atmósfera inerte. Los alimentos enlatados y las carnes frías no pueden oxidarse en una atmósfera de nitrógeno puro, por lo que conservan mejor el sabor y el color, y se estropean menos rápidamente, cuando se sellan en nitrógeno en lugar de aire. Esta tecnología permite disponer de productos frescos durante todo el año, independientemente de la temporada de cultivo.

Existen compuestos con nitrógeno en todos sus estados de oxidación, desde el 3- al 5+. Gran parte de la química del nitrógeno implica reacciones de reducción-oxidación. Algunos metales activos (como los metales alcalinos y alcalinotérreos) pueden reducir el nitrógeno para formar nitruros metálicos. En el resto de esta sección, examinaremos la química del nitrógeno-oxígeno.

Existen óxidos de nitrógeno bien caracterizados en los que el nitrógeno presenta cada uno de sus números de oxidación positivos de 1+ al 5+. Cuando se calienta cuidadosamente el nitrato de amonio, se forma óxido nitroso (óxido de dinitrógeno) y vapor de agua. Un calentamiento más fuerte genera nitrógeno gaseoso, oxígeno gaseoso y vapor de agua. Nadie debería intentar esta reacción: puede ser muy explosiva. En 1947, hubo una gran explosión de nitrato de amonio en Texas City, Texas, y, en 2013, hubo otra gran explosión en West, Texas. En los últimos 100 años se produjeron cerca de 30 catástrofes similares en todo el mundo, con la consiguiente pérdida de numerosas vidas. En esta reacción de reducción-oxidación, el nitrógeno del ion de nitrato oxida el nitrógeno del ion de amonio. El óxido nitroso, mostrado en la Figura 18.33, es un gas incoloro que posee un olor suave y agradable y un sabor dulce. Se aplica como anestésico para operaciones menores, especialmente en odontología, bajo el nombre de "gas hilarante"

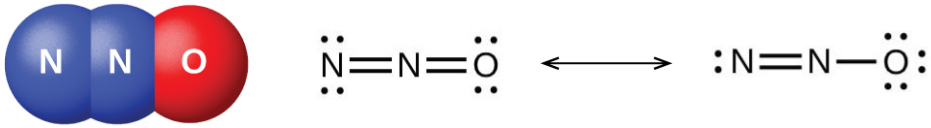


FIGURA 18.33 El óxido nitroso, N_2O, es un anestésico que tiene estas estructuras moleculares (izquierda) y de resonancia (derecha).

Cuando se calienta el nitrógeno y el oxígeno juntos, se forman bajos rendimientos de óxido nítrico, NO. El NO también se forma cuando los rayos atraviesan el aire durante las tormentas eléctricas. La quema de amoníaco es el método comercial para preparar el óxido nítrico. En el laboratorio, la reducción del ácido nítrico es el mejor método para preparar el óxido nítrico. Cuando el cobre reacciona con ácido nítrico diluido, el óxido nítrico es el principal producto de la reducción:

$$3\text{Cu}(s) + 8\text{HNO}_3(aq) \longrightarrow 2\text{NO}(g) + 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(aq) + 4\text{H}_2\text{O}(l)$$

El óxido nítrico gaseoso es el más estable térmicamente de los óxidos de nitrógeno y es la molécula más sencilla conocida con un electrón desapareado. Es uno de los contaminantes atmosféricos generados por los motores de combustión interna, resultante de la reacción del nitrógeno atmosférico y el oxígeno durante el proceso de combustión.

A temperatura ambiente, el óxido nítrico es un gas incoloro formado por moléculas diatómicas. Como suele ocurrir con las moléculas que contienen un electrón desapareado, dos moléculas se combinan para formar un dímero emparejando sus electrones desapareados para formar un enlace. Tanto el NO líquido como el sólido contienen dímeros de N_2O_2, como el que se muestra en la Figura 18.34. La mayoría de las sustancias con electrones desapareados muestran color al absorber la luz visible; sin embargo, el NO es incoloro porque la absorción de la luz no se produce en la región visible del espectro.

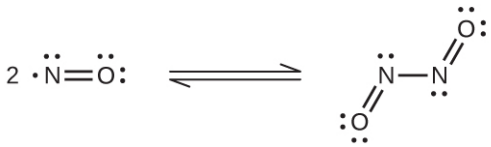


FIGURA 18.34 Esto muestra el equilibrio entre el NO y el N_2O_2. La molécula, N_2O_2, absorbe la luz.

Al enfriar una mezcla de partes iguales de óxido nítrico y dióxido de nitrógeno a -21 °C se produce trióxido de dinitrógeno, un líquido azul formado por moléculas de N_2O_3 (mostrado en la Figura 18.35). El trióxido de dinitrógeno solo existe en estado líquido y sólido. Cuando se calienta, se convierte en una mezcla de NO y NO_2.

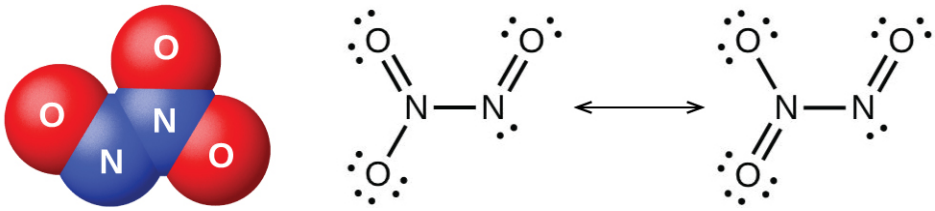


FIGURA 18.35 El trióxido de dinitrógeno, N_2O_3, solo existe en estado líquido o sólido y tiene estas estructuras molecular (izquierda) y de resonancia (derecha).

Es posible preparar dióxido de nitrógeno en el laboratorio calentando el nitrato de un metal pesado, o mediante la reducción del ácido nítrico concentrado con cobre metálico, como se muestra en la Figura 18.36. Comercialmente, es posible preparar dióxido de nitrógeno mediante la oxidación del óxido nítrico con aire.

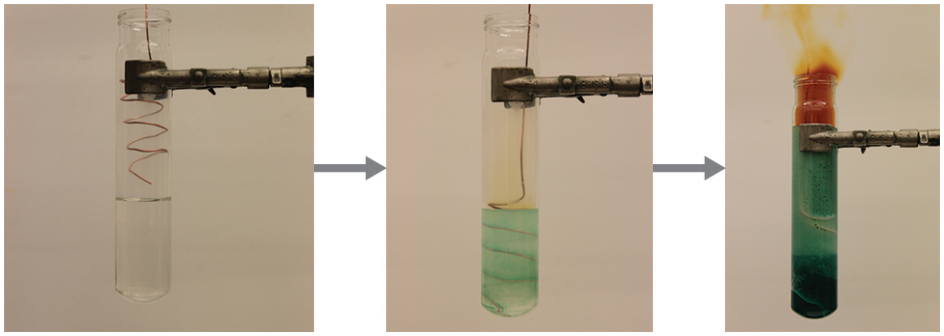


FIGURA 18.36 La reacción del cobre metálico con HNO_3 concentrado produce una solución de $Cu(NO_3)_2$ y humos marrones de NO_2 (créditos: modificación del trabajo de Mark Ott).

La molécula de dióxido de nitrógeno (ilustrada en la Figura 18.37) contiene un electrón desapareado, responsable de su color y paramagnetismo. También es responsable de la dimerización del NO_2. A bajas presiones o a altas temperaturas, el dióxido de nitrógeno tiene un color marrón intenso que se debe a la presencia de la molécula de NO_2. A bajas temperaturas, el color desaparece casi por completo al formarse tetraóxido de dinitrógeno, N_2O_4. A temperatura ambiente, existe un equilibrio:

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) \qquad K_P = 6{,}86$$

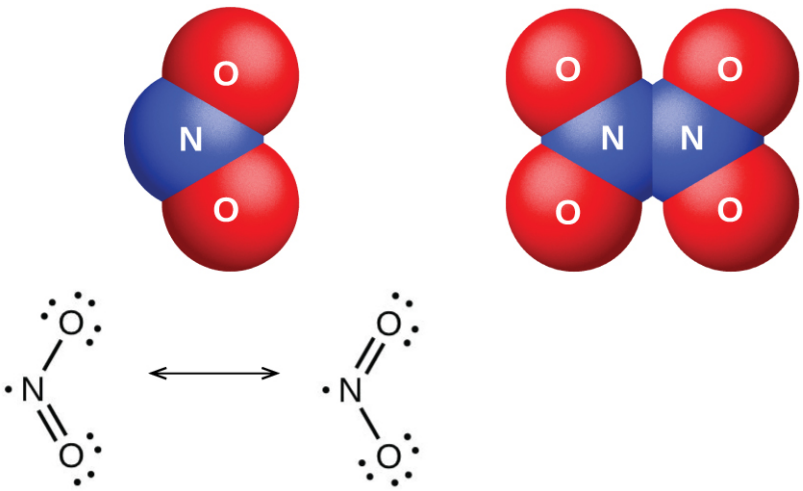


FIGURA 18.37 Se muestran las estructuras moleculares y de resonancia del dióxido de nitrógeno (NO_2, izquierda) y del tetraóxido de dinitrógeno (N_2O_4, derecha).

El pentaóxido de dinitrógeno, N_2O_5 (ilustrado en la Figura 18.38), es un sólido blanco que se forma por la deshidratación del ácido nítrico por el óxido de fósforo(V) (decaóxido de tetrafósforo):

$$P_4O_{10}(s) + 4HNO_3(l) \longrightarrow 4HPO_3(s) + 2N_2O_5(s).$$

Es inestable por encima de la temperatura ambiente, descomponiéndose en N_2O_4 y O_2.

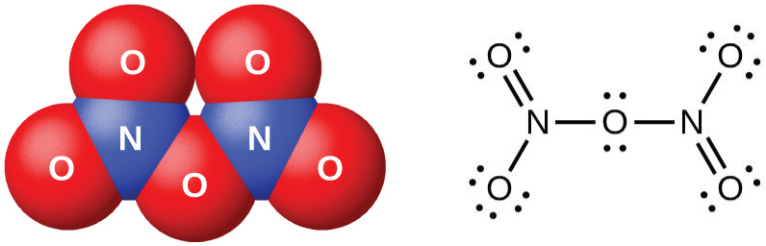


FIGURA 18.38 Esta imagen muestra la estructura molecular y una estructura de resonancia de una molécula de pentaóxido de dinitrógeno, N_2O_5.

Los óxidos de nitrógeno(III), nitrógeno(IV) y nitrógeno(V) reaccionan con el agua y forman oxiácidos que contienen nitrógeno. El óxido de nitrógeno(III), N_2O_3, es el anhídrido del ácido nitroso; el HNO_2 se forma cuando el N_2O_3 reacciona con el agua. No existen oxiácidos estables que contengan nitrógeno con un estado de oxidación de 4+; por lo tanto, el óxido de nitrógeno(IV), NO_2, se desproporciona de una de las dos maneras cuando reacciona con el agua. En el agua fría se forma una mezcla de HNO_2 y HNO_3. A mayores temperaturas, se formará HNO_3 y NO. El óxido de nitrógeno(V), N_2O_5, es el anhídrido del ácido nítrico; el HNO_3 se produce cuando el N_2O_5 reacciona con el agua:

$$N_2O_5(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2HNO_3(aq)$$

Los óxidos de nitrógeno presentan un amplio comportamiento de oxidación-reducción. El óxido nitroso se asemeja al oxígeno en su comportamiento cuando se calienta con sustancias combustibles. El N_2O es un fuerte agente oxidante que se descompone cuando se calienta para formar nitrógeno y oxígeno. Como un tercio del gas liberado es oxígeno, el óxido nitroso favorece la combustión mejor que el aire (una quinta parte de oxígeno). Una astilla incandescente se incendia cuando se introduce en una botella de este gas. El óxido nítrico actúa como agente oxidante y como agente reductor. Por ejemplo:

$$\text{agente oxidante: } P_4(s) + 6NO(g) \longrightarrow P_4O_6(s) + 3N_2(g)$$

$$\text{agente reductor: } Cl_2(g) + 2NO(g) \longrightarrow 2ClNO(g)$$

El dióxido de nitrógeno (o tetraóxido de dinitrógeno) es un buen agente oxidante. Por ejemplo:

$$NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow NO(g) + CO_2(g)$$

$$NO_2(g) + 2HCl(aq) \longrightarrow NO(g) + Cl_2(g) + H_2O(l)$$

18.8 Incidencia, preparación y propiedades del fósforo

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir las propiedades, la preparación y los usos del fósforo

La preparación industrial del fósforo consiste en calentar el fosfato de calcio, obtenido de la roca fosfórica, con arena y coque:

$$2Ca_3(PO_4)_2(s) + 6SiO_2(s) + 10C(s) \xrightarrow{\Delta} 6CaSiO_3(l) + 10CO(g) + P_4(g)$$

El fósforo se destila fuera del horno y se condensa en un sólido o se quema para formar P_4O_{10}. La preparación de muchos otros compuestos de fósforo comienza con P_4O_{10}. Los ácidos y fosfatos son útiles como fertilizantes y en la industria química. Otros usos son la fabricación de aleaciones especiales como el ferrofósforo y el bronce de fósforo. El fósforo es importante para fabricar pesticidas, cerillas y algunos plásticos. El fósforo es un no metal activo. En los compuestos, el fósforo suele presentarse en los estados de oxidación 3-, 3+ y 5+. El fósforo presenta números de oxidación inusuales para un elemento del grupo 15 en compuestos que contienen enlaces fósforo-fósforo; algunos ejemplos son el tetrahidruro de difósforo, $H_2P\text{-}PH_2$, y el trisulfuro de tetrafósforo, P_4S_3, ilustrado en la Figura 18.39.

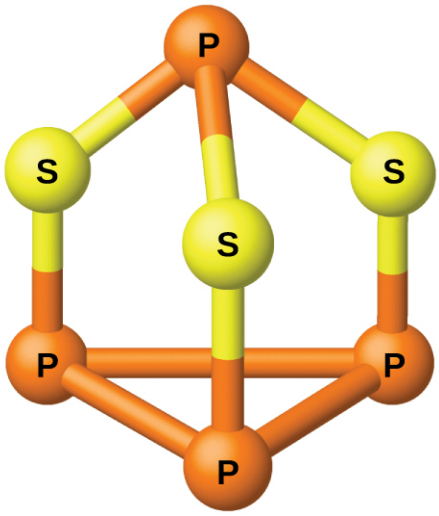


FIGURA 18.39 El P_4S_3 es un componente de las cabezas de las cerillas de fácil encendido.

Compuestos de fósforo y oxígeno

El fósforo forma dos óxidos comunes, el óxido de fósforo(III) (o hexaóxido de tetrafósforo), P_4O_6, y el óxido de fósforo(V) (o decaóxido de tetrafósforo), P_4O_{10}, ambos mostrados en la Figura 18.40. El óxido de fósforo(III) es un sólido cristalino blanco con olor similar al ajo. Su vapor es muy venenoso. Se oxida lentamente en el aire y se inflama cuando se calienta a 70 °C, formando P_4O_{10}. El óxido de fósforo(III) se disuelve lentamente en agua fría para formar ácido fosforoso, H_3PO_3.

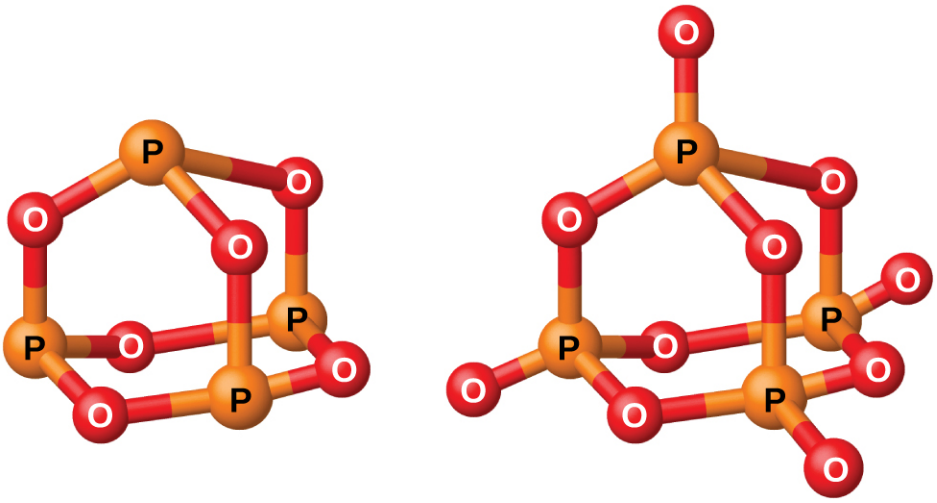


FIGURA 18.40 Esta imagen muestra las estructuras moleculares de P_4O_6 (izquierda) y P_4O_{10} (derecha).

El óxido de fósforo(V), P_4O_{10}, es un polvo blanco que se prepara quemando fósforo en exceso de oxígeno. Su entalpía de formación es muy alta (-2984 kJ), y es bastante estable y un agente oxidante muy pobre. Al dejar caer el P_4O_{10} en el agua se produce un siseo, calor y ácido ortofosfórico:

$$P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 4H_3PO_4(aq)$$

Debido a su gran afinidad por el agua, el óxido de fósforo(V) es un excelente agente secante para gases y solventes, y para eliminar el agua de muchos compuestos.

Compuestos de fósforo y halógenos

El fósforo reacciona directamente con los halógenos, formando trihaluros, PX_3, y pentahaluros, PX_5. Los trihaluros son mucho más estables que los correspondientes trihaluros de nitrógeno; los pentahaluros de nitrógeno no se forman debido a la incapacidad del nitrógeno para formar más de cuatro enlaces.

Los cloruros PCl_3 y PCl_5, ambos mostrados en la Figura 18.41, son los haluros de fósforo más importantes. El tricloruro de fósforo es un líquido incoloro que se prepara pasando cloro sobre fósforo fundido. El pentacloruro de fósforo es un sólido blanquecino que se prepara oxidando el tricloruro con exceso de cloro. El pentacloruro se sublima cuando se calienta y forma un equilibrio con el tricloruro y el cloro cuando se calienta.

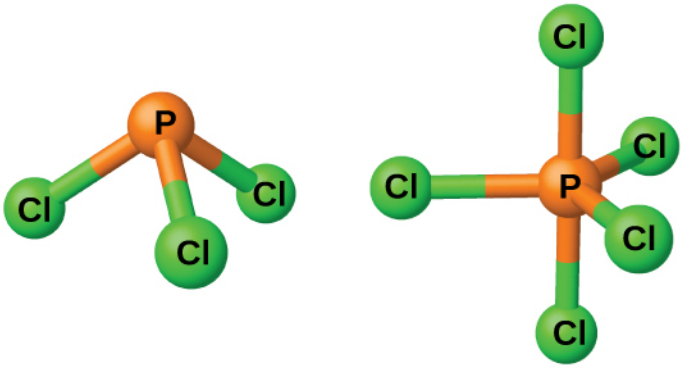


FIGURA 18.41 Esta imagen muestra la estructura molecular del PCl_3 (izquierda) y del PCl_5 (derecha) en fase gaseosa.

Como la mayoría de los haluros no metálicos, ambos cloruros de fósforo reaccionan con un exceso de agua y dan lugar a cloruro de hidrógeno y a un oxiácido: El PCl_3 produce ácido fosforoso H_3PO_3 y el PCl_5 produce ácido fosfórico, H_3PO_4.

Los pentahaluros de fósforo son ácidos de Lewis debido a los orbitales *d* de valencia vacíos del fósforo. Estos compuestos reaccionan fácilmente con los iones haluro (bases de Lewis) para producir el anión PX_6^-. Mientras que el pentafluoruro de fósforo es un compuesto molecular en todos los estados, los estudios de rayos X muestran que el pentacloruro de fósforo sólido es un compuesto iónico, $[PCl_4^+][PCl_6^-]$, como el pentabromuro de fósforo,

$[PBr_4^+][Br^-]$, y pentaioduro de fósforo, $[PI_4^+][I^-]$.

18.9 Incidencia, preparación y compuestos del oxígeno

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir las propiedades, la preparación y los compuestos del oxígeno
- Describir la preparación, propiedades y usos de algunos óxidos, peróxidos e hidróxidos metálicos representativos

El oxígeno es el elemento más abundante en la corteza terrestre. La superficie terrestre está compuesta por la corteza, la atmósfera y la hidrosfera. Aproximadamente el 50 % de la masa de la corteza terrestre está formada por oxígeno (combinado con otros elementos, principalmente el silicio). El oxígeno se presenta en el aire como moléculas de O_2 y, de forma limitada, como moléculas de O_3 (ozono). Forma alrededor del 20 % de la masa del aire. Aproximadamente el 89 % del agua en masa está formada por oxígeno combinado. En combinación con el carbono, el hidrógeno y el nitrógeno, el oxígeno es una parte importante de las plantas y los animales.

El oxígeno es un gas incoloro, inodoro e insípido a temperaturas normales. Es ligeramente más denso que el aire. Aunque es poco soluble en el agua (49 mL de gas se disuelven en 1 L a STP), la solubilidad del oxígeno es muy importante para la vida acuática.

La mayor parte del oxígeno aislado comercialmente procede del aire y el resto de la electrólisis del agua. La separación del oxígeno del aire comienza con el enfriamiento y la compresión del aire hasta su licuación. Al calentarse el aire líquido, el oxígeno, con su punto de ebullición más alto (90 K), se separa del nitrógeno, que tiene un punto de ebullición más bajo (77 K). Es posible separar los demás componentes del aire al mismo tiempo basándose en las diferencias de sus puntos de ebullición.

El oxígeno es esencial en los procesos de combustión, como la quema de combustibles. Las plantas y los animales utilizan el oxígeno del aire en la respiración. La administración de aire enriquecido con oxígeno es una práctica médica importante cuando un paciente recibe un suministro inadecuado de oxígeno debido a un shock, una neumonía o alguna otra enfermedad.

La industria química emplea el oxígeno para oxidar muchas sustancias. Una cantidad significativa de oxígeno producido comercialmente es importante en la eliminación del carbono del hierro durante la producción de acero. También se necesitan grandes cantidades de oxígeno puro en la fabricación de metales y en el corte y la soldadura de metales con sopletes de oxihidrógeno y oxiacetileno.

El oxígeno líquido es importante para la industria espacial. Es un agente oxidante en los motores de cohetes. También es la fuente de oxígeno gaseoso para el mantenimiento de la vida en el espacio.

Como sabemos, el oxígeno es muy importante para la vida. La energía necesaria para el mantenimiento de las funciones corporales normales en los seres humanos y en otros organismos procede de la oxidación lenta de compuestos químicos. El oxígeno es el agente oxidante final en estas reacciones. En los seres humanos, el oxígeno pasa de los pulmones a la sangre, donde se combina con la hemoglobina, produciendo oxihemoglobina. En esta forma, la sangre transporta el oxígeno a los tejidos, donde se transfiere a los mismos. Los productos finales son el dióxido de carbono y el agua. La sangre transporta el dióxido de carbono por las venas hasta los pulmones, donde la sangre libera el dióxido de carbono y recoge otro suministro de oxígeno. La digestión y la asimilación de los alimentos regeneran los materiales consumidos por la oxidación en el organismo; la energía liberada es la misma que si el alimento se quemara fuera del cuerpo.

Las plantas verdes reponen continuamente el oxígeno de la atmósfera mediante un proceso llamado **fotosíntesis**. Los productos de la fotosíntesis pueden variar, pero, en general, el proceso convierte el dióxido de carbono y el agua en glucosa (un azúcar) y oxígeno utilizando la energía de la luz:

$$\underset{\text{carbono dióxido}}{6CO_2(g)} + \underset{\text{agua}}{6H_2O(l)} \xrightarrow[\text{luz}]{\text{clorofila}} \underset{\text{glucosa}}{C_6H_{12}O_6(aq)} + \underset{\text{oxígeno}}{6O_2(g)}$$

Así, el oxígeno que se convirtió en dióxido de carbono y agua por los procesos metabólicos en plantas y animales vuelve a la atmósfera por la fotosíntesis.

Cuando se hace pasar oxígeno seco entre dos placas cargadas eléctricamente, se forma **ozono** (O_3, ilustrado en la Figura 18.42), un alótropo del oxígeno que posee un olor característico. La formación de ozono a partir del oxígeno es una reacción endotérmica, en la que la energía procede de una descarga eléctrica, del calor o de la luz ultravioleta:

$$3O_2(g) \xrightarrow{\text{descarga eléctrica}} 2O_3(g) \qquad \Delta H^\circ = 287 \text{ kJ}$$

El fuerte olor asociado a las chispas de los equipos eléctricos se debe, en parte, al ozono.

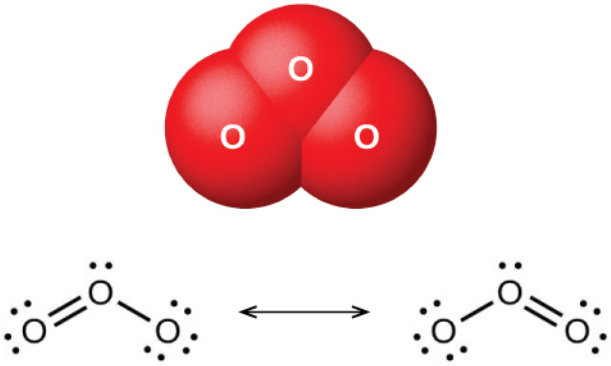


FIGURA 18.42 La imagen muestra la molécula de ozono (O_3) doblada y las estructuras de resonancia necesarias para describir su enlace.

El ozono se forma de forma natural en la atmósfera superior por la acción de la luz ultravioleta del sol sobre el oxígeno que hay. La mayor parte del ozono atmosférico se encuentra en la estratosfera, una capa de la atmósfera que se extiende desde unos 10 a 50 kilómetros por encima de la superficie terrestre. Este ozono actúa como barrera contra la luz ultravioleta dañina del sol, absorbiéndola mediante una reacción química de descomposición:

$$O_3(g) \xrightarrow{\text{luz ultravioleta}} O(g) + O_2(g)$$

Los átomos de oxígeno reactivo se recombinan con el oxígeno molecular para completar el ciclo del ozono. La presencia de ozono estratosférico disminuye la frecuencia del cáncer de piel y otros efectos perjudiciales de la radiación ultravioleta. Se ha demostrado claramente que los clorofluorocarbonos, CFC (conocidos comercialmente como freones), que estaban presentes como propulsores de aerosoles en latas de aerosol y como refrigerantes, provocaban el agotamiento del ozono en la estratosfera. Esto ocurrió porque la luz ultravioleta también provoca la descomposición de los CFC, produciendo cloro atómico. Los átomos de cloro reaccionan con las moléculas de ozono, lo que provoca una eliminación neta de moléculas de O_3 de la estratosfera. Este proceso se explora en detalle en nuestra cobertura de la cinética química. Existe un esfuerzo mundial para reducir la cantidad de CFC utilizados comercialmente, y el agujero de la capa de ozono ya está comenzando a reducir su tamaño a medida que disminuyen las concentraciones atmosféricas de cloro atómico. Mientras que el ozono en la estratosfera ayuda a protegernos, el ozono en la troposfera es un problema. Este ozono es un componente tóxico del smog fotoquímico.

Los usos del ozono dependen de su reactividad con otras sustancias. Puede utilizarse como agente blanqueador de aceites, ceras, tejidos y almidón: Oxida los compuestos coloreados de estas sustancias a compuestos incoloros. Es una alternativa al cloro como desinfectante del agua.

Reacciones

El oxígeno elemental es un fuerte agente oxidante. Reacciona con la mayoría de los elementos y muchos compuestos.

Reacción con los elementos

El oxígeno reacciona directamente a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas con todos los demás elementos, excepto los gases nobles, los halógenos y algunos metales de transición de segunda y tercera fila de baja reactividad (los que tienen potenciales de reducción más altos que el cobre). El óxido es un ejemplo de la reacción del oxígeno con el hierro. Los metales más activos forman peróxidos o superóxidos. Los metales menos

activos y los no metales producen óxidos. Dos ejemplos de estas reacciones son:

$$2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s).$$
$$P_4(s) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s).$$

Los óxidos de los halógenos, de al menos uno de los gases nobles y de los metales con potenciales de reducción superiores al del cobre no se forman por la acción directa de los elementos con el oxígeno.

Reacción con compuestos

El oxígeno elemental también reacciona con algunos compuestos. Si es posible oxidar alguno de los elementos de un determinado compuesto, puede producirse una oxidación posterior por parte del oxígeno. Por ejemplo, el sulfuro de hidrógeno, H_2S, contiene azufre con un estado de oxidación de 2-. Dado que el azufre no presenta su estado de oxidación máximo, cabría esperar que el H_2S reaccionara con el oxígeno. Lo hace, produciendo agua y dióxido de azufre. La reacción es:

$$2H_2S(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) + 2SO_2(g)$$

También es posible oxidar óxidos como el CO y el P_4O_6 que contienen un elemento con un estado de oxidación inferior. La facilidad con la que el oxígeno elemental capta los electrones se refleja en la dificultad para eliminar los electrones del oxígeno en la mayoría de los óxidos. De los elementos, solo el flúor, muy reactivo, puede oxidar los óxidos para formar gas oxígeno.

Óxidos, peróxidos e hidróxidos

Los compuestos de los metales representativos con el oxígeno se dividen en tres categorías: (1) **óxidos**, que contienen iones de óxido, O^{2-}; (2) **peróxidos**, que contienen iones de peróxido, O_2^{2-}, con enlaces simples covalentes oxígeno-oxígeno y un número muy limitado de **superóxidos**, que contienen iones de superóxido, O_2^-, con enlaces covalentes oxígeno-oxígeno que tienen un orden de enlace de $1\frac{1}{2}$, Además, hay (3) **hidróxidos**, que contienen iones de hidróxido, OH^-. Todos los metales representativos forman óxidos. Algunos de los metales del grupo 2 también forman peróxidos, MO_2, y los metales del grupo 1 también forman peróxidos, M_2O_2, y superóxidos, MO_2.

Óxidos

Es posible producir los óxidos de la mayoría de los metales representativos calentando los hidróxidos correspondientes (formando el óxido y el agua gaseosa) o los carbonatos (formando el óxido y el CO_2 gaseoso). Las ecuaciones para las reacciones de ejemplo son:

$$2Al(OH)_3(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + 3H_2O(g)$$
$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$$

Sin embargo, las sales de metales alcalinos suelen ser muy estables y no se descomponen fácilmente al calentarse. Los óxidos de metales alcalinos son el resultado de las reacciones de reducción-oxidación creadas por el calentamiento de nitratos o hidróxidos con los metales. Las ecuaciones para las reacciones de ejemplo son:

$$2KNO_3(s) + 10K(s) \xrightarrow{\Delta} 6K_2O(s) + N_2(g)$$
$$2LiOH(s) + 2Li(s) \xrightarrow{\Delta} 2Li_2O(s) + H_2(g)$$

A excepción del óxido de mercurio(II), es posible producir los óxidos de los metales de los grupos 2 a 15 quemando el metal correspondiente en el aire. El miembro más pesado de cada grupo, el miembro para el que el efecto de par inerte es más pronunciado, forma un óxido en el que el estado de oxidación del ion metálico es dos menos que el estado de oxidación del grupo (efecto de par inerte). Por lo tanto, se forman Tl_2O, PbO y Bi_2O_3 al quemar talio, plomo y bismuto, respectivamente. Los óxidos de los miembros más ligeros de cada grupo presentan el estado de oxidación del grupo. Por ejemplo, el SnO_2 se forma a partir de la combustión del estaño. El óxido de mercurio(II), HgO, se forma lentamente cuando el mercurio se calienta por debajo de 500 °C; se descompone a temperaturas más altas.

La combustión de los miembros de los grupos 1 y 2 en el aire no es una forma adecuada de formar los óxidos de

estos elementos. Estos metales son lo suficientemente reactivos como para combinarse con el nitrógeno del aire, por lo que forman mezclas de óxidos y nitruros iónicos. Varios de ellos también forman peróxidos o superóxidos cuando se calientan en el aire.

Todos los óxidos iónicos contienen el ion de óxido, un aceptor de ion de hidrógeno muy potente. A excepción del óxido de aluminio muy insoluble, Al_2O_3, del estaño(IV), SnO_2, y del plomo(IV), PbO_2, los óxidos de los metales representativos reaccionan con los ácidos para formar sales. Algunas ecuaciones para estas reacciones son:

$$Na_2O + 2HNO_3(aq) \longrightarrow 2NaNO_3(aq) + H_2O(l)$$
$$CaO(s) + 2HCL(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l)$$
$$SnO(s) + 2HClO_4(aq) \longrightarrow Sn(ClO_4)_2(aq) + H_2O(l)$$

Los óxidos de los metales de los grupos 1 y 2 y del óxido de talio(I) reaccionan con el agua y forman hidróxidos. Ejemplos de estas reacciones son:

$$Na_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow NaOH(aq)$$
$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq)$$
$$Tl_2O(s) + H_2O(aq) \longrightarrow 2TlOH(aq)$$

Los óxidos de los metales alcalinos tienen poca utilidad industrial, a diferencia del óxido de magnesio, el óxido de calcio y el óxido de aluminio. El óxido de magnesio es importante para la fabricación de ladrillos refractarios, crisoles, revestimientos de hornos y aislamiento térmico, aplicaciones que requieren estabilidad química y térmica. El óxido de calcio, a veces llamado *cal viva* o cal en el mercado industrial, es muy reactivo, y sus principales usos reflejan su reactividad. El óxido de calcio puro emite una luz blanca intensa cuando se calienta a una temperatura elevada (como se ilustra en la Figura 18.43). Los bloques de óxido de calcio calentados por llamas de gas eran las luces del escenario en los teatros antes de que existiera la electricidad. De ahí viene la frase "en el candelero".

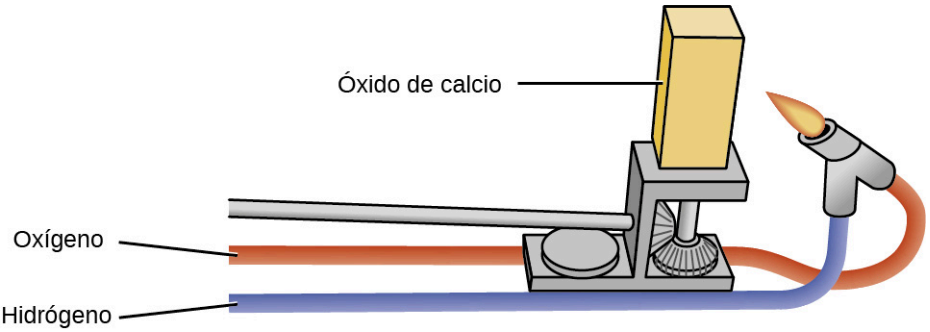


FIGURA 18.43 El óxido de calcio tiene muchos usos industriales. Cuando se calienta a altas temperaturas, emite una intensa luz blanca.

El óxido de calcio y el hidróxido de calcio son bases económicas muy utilizadas en la elaboración de productos químicos, aunque la mayoría de los productos útiles que se preparan a partir de ellos no contienen calcio. El óxido de calcio, CaO, se obtiene calentando el carbonato de calcio, $CaCO_3$, que se puede conseguir de forma amplia y económica en forma de piedra caliza o conchas de ostras:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

Aunque esta reacción de descomposición es reversible, es posible obtener un rendimiento del 100 % de CaO dejando escapar el CO_2. Es posible preparar hidróxido de calcio mediante la conocida reacción ácido-base de un óxido metálico soluble con agua:

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s).$$

Tanto el CaO como el $Ca(OH)_2$ son útiles como bases; aceptan protones y neutralizan los ácidos.

La alúmina (Al_2O_3) se presenta en la naturaleza como el mineral corindón, una sustancia muy dura que se utiliza como abrasivo para esmerilar y pulir. El corindón es importante para el comercio de joyería como rubí y zafiro. El color del rubí se debe a la presencia de una pequeña cantidad de cromo; otras impurezas producen la gran variedad de colores posibles para los zafiros. En la actualidad, los rubíes y zafiros artificiales se fabrican fundiendo óxido de aluminio (punto de fusión = 2050 °C) con pequeñas cantidades de óxidos para producir los colores deseados y

enfriando la masa fundida de forma que se produzcan grandes cristales. Los láseres de rubí utilizan cristales de rubí sintético.

El óxido de zinc, ZnO, era un útil pigmento de pintura blanca; sin embargo, los contaminantes tienden a decolorar el compuesto. El compuesto también es importante en la fabricación de neumáticos para automóviles y otros productos de caucho, y en la preparación de ungüentos medicinales. Por ejemplo, los protectores solares a base de óxido de zinc, como se muestra en la Figura 18.44, ayudan a prevenir las quemaduras solares. El óxido de zinc de estos protectores solares está presente en forma de granos muy pequeños conocidos como nanopartículas. El dióxido de plomo es un componente de los acumuladores de plomo cargados. El plomo(IV) tiende a convertirse en el ion más estable de plomo(II) al ganar dos electrones, por lo que el dióxido de plomo es un potente agente oxidante.



FIGURA 18.44 El óxido de zinc protege la piel expuesta de las quemaduras solares (créditos: modificación del trabajo de "osseous"/Flickr).

Peróxidos y superóxidos

Los peróxidos y superóxidos son fuertes oxidantes y son importantes en los procesos químicos. El peróxido de hidrógeno, H_2O_2, preparado a partir de peróxidos metálicos, es un importante blanqueador y desinfectante. Los peróxidos y superóxidos se forman cuando el metal o los óxidos metálicos de los grupos 1 y 2 reaccionan con el oxígeno puro a temperaturas elevadas. El peróxido de sodio y los peróxidos de calcio, estroncio y bario se forman al calentar el metal u óxido metálico correspondiente en oxígeno puro:

$$2\text{Na}(s) + \text{O}_2(g) \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{O}_2(s).$$

$$2\text{Na}_2\text{O}(s) + \text{O}_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\text{Na}_2\text{O}_2(s).$$

$$2\text{SrO}(s) + \text{O}_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\text{SrO}_2(s).$$

Los peróxidos de potasio, rubidio y cesio pueden prepararse calentando el metal o su óxido en una cantidad de oxígeno cuidadosamente controlada:

$$2\text{K}(s) + \text{O}_2(g) \longrightarrow \text{K}_2\text{O}_2(s) \qquad (2 \text{ mol K por mol } \text{O}_2).$$

Con un exceso de oxígeno, se forman los superóxidos KO_2, RbO_2 y CsO_2. Por ejemplo:

$$\text{K}(s) + \text{O}_2(g) \longrightarrow \text{KO}_2(s) \qquad (1 \text{ mol K por mol } \text{O}_2).$$

La estabilidad de los peróxidos y superóxidos de los metales alcalinos aumenta a medida que aumenta el tamaño del catión.

Hidróxidos

Los hidróxidos son compuestos que contienen el ion de OH^-. Es posible preparar estos compuestos mediante dos tipos generales de reacciones. Los hidróxidos metálicos solubles pueden producirse por la reacción del metal o del óxido metálico con el agua. Los hidróxidos metálicos insolubles se forman cuando una solución de una sal soluble del metal se combina con una solución que contiene iones de hidróxido.

A excepción del berilio y el magnesio, los metales de los grupos 1 y 2 reaccionan con el agua para formar hidróxidos e hidrógeno gaseoso. Ejemplos de estas reacciones son:

$$2\text{Li}(s) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow 2\text{LiOH}(aq) + \text{H}_2(g)$$

$$\text{Ca}(s) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2(aq) + \text{H}_2(g)$$

Sin embargo, estas reacciones pueden ser violentas y peligrosas, por lo que es preferible producir hidróxidos metálicos solubles mediante la reacción del óxido respectivo con agua:

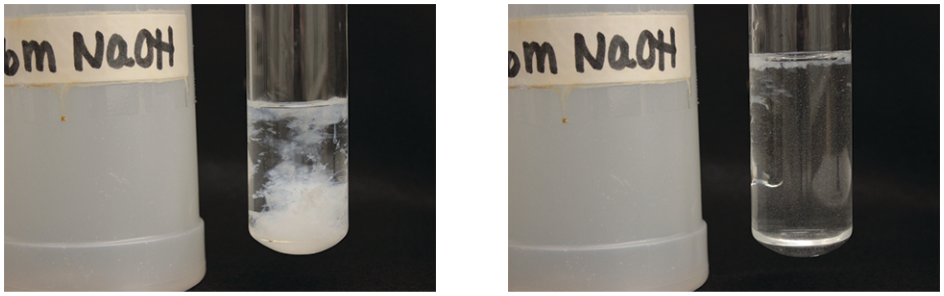
$$\mathrm{Li_2O}(s) + \mathrm{H_2O}(l) \longrightarrow 2\mathrm{LiOH}(aq)$$
$$\mathrm{CaO}(s) + \mathrm{H_2O}(l) \longrightarrow \mathrm{Ca(OH)_2}(aq)$$

La mayoría de los óxidos metálicos son **anhídridos de base**. Esto es obvio para los óxidos solubles porque forman hidróxidos metálicos. La mayoría de los demás óxidos metálicos son insolubles y no forman hidróxidos en el agua; sin embargo, siguen siendo anhídridos de base porque reaccionan con los ácidos.

Es posible preparar los hidróxidos insolubles de berilio, magnesio y otros metales representativos mediante la adición de hidróxido de sodio a una solución de una sal del metal respectivo. Las ecuaciones iónicas netas para las reacciones que involucran una sal de magnesio, una sal de aluminio y una sal de zinc son:

$$\mathrm{Mg^{2+}}(aq) + 2\mathrm{OH^-}(aq) \longrightarrow \mathrm{Mg(OH)_2}(s).$$
$$\mathrm{Al^{3+}}(aq) + 3\mathrm{OH^-}(aq) \longrightarrow \mathrm{Al(OH)_3}(s).$$
$$\mathrm{Zn^{2+}}(aq) + 2\mathrm{OH^-}(aq) \longrightarrow \mathrm{Zn(OH)_2}(s).$$

Debe evitarse un exceso de hidróxido al preparar hidróxidos de aluminio, galio, zinc y estaño(II), o los hidróxidos se disolverán con la formación de los correspondientes iones complejos $\mathrm{Al(OH)_4^-}$, $\mathrm{Ga(OH)_4^-}$, $\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}}$, y $\mathrm{Sn(OH)_3^-}$ (vea la Figura 18.45). El aspecto importante de los iones complejos para este capítulo es que se forman por una reacción ácido-base de Lewis, siendo el metal el ácido de Lewis.



(a) (b)

FIGURA 18.45 (a) La mezcla de soluciones de NaOH y $\mathrm{Zn(NO_3)_2}$ produce un precipitado blanco de $\mathrm{Zn(OH)_2}$. (b) La adición de un exceso de NaOH produce la disolución del precipitado (créditos: modificación del trabajo de Mark Ott).

La industria utiliza grandes cantidades de hidróxido de sodio como base fuerte y barata. El cloruro de sodio es el material de partida para la producción de NaOH porque el NaCl es un material de partida menos costoso que el óxido. El hidróxido de sodio se encuentra entre los 10 productos químicos de mayor producción en los Estados Unidos, y esta producción se realizaba casi en su totalidad por electrólisis de soluciones de cloruro de sodio. Este proceso es el **proceso cloro-álcali**, y es el principal método para producir cloro.

El hidróxido de sodio es un compuesto iónico y se funde sin descomponerse. Es muy soluble en agua, desprende mucho calor y forma soluciones muy básicas: 40 gramos de hidróxido de sodio se disuelven en solo 60 gramos de agua a 25 °C. El hidróxido de sodio se emplea en la producción de otros compuestos de sodio y se utiliza para neutralizar soluciones acídicas durante la producción de otros productos químicos, como los petroquímicos y los polímeros.

Muchas de las aplicaciones de los hidróxidos son para la neutralización de ácidos (como el antiácido que se muestra en la Figura 18.46) y para la preparación de óxidos por descomposición térmica. Una suspensión acuosa de hidróxido de magnesio constituye el antiácido leche de magnesia. Debido a su fácil disponibilidad (a partir de la reacción del agua con el óxido de calcio preparado por la descomposición de la piedra caliza, $\mathrm{CaCO_3}$), su bajo costo y su actividad, el hidróxido de calcio se utiliza ampliamente en aplicaciones comerciales que necesitan una base barata y fuerte. La reacción de los hidróxidos con los ácidos adecuados también se utiliza para preparar sales.



FIGURA 18.46 El carbonato de calcio, $CaCO_3$, se puede consumir en forma de antiácido para neutralizar los efectos del ácido del estómago (créditos: "Midnightcomm" / Wikimedia Commons).

La química en la vida cotidiana

El proceso cloro-álcali

Aunque son muy diferentes químicamente, existe un vínculo entre el cloro y el hidróxido de sodio porque hay un importante proceso electroquímico que produce las dos sustancias químicas simultáneamente. El proceso conocido como proceso cloro-álcali, utiliza cloruro de sodio, que se encuentra en grandes depósitos en muchas partes del mundo. Se trata de un proceso electroquímico para oxidar el ion de cloruro a cloro y generar hidróxido de sodio.

El paso de una corriente eléctrica continua a través de una solución de NaCl hace que los iones de cloruro migren hacia el electrodo positivo, donde se produce la oxidación a cloro gaseoso cuando el ion cede un electrón al electrodo:

$$2Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^- \qquad \text{(en el electrodo positivo)}$$

Los electrones producidos viajan por el circuito eléctrico exterior hasta el electrodo negativo. Aunque los iones de sodio positivos migran hacia este electrodo negativo, no se forma sodio metálico porque los iones de sodio son demasiado difíciles de reducir en las condiciones utilizadas. (Recordemos que el sodio metálico es lo suficientemente activo como para reaccionar con el agua y, por lo tanto, aunque se produzca, reaccionaría inmediatamente con el agua para producir de nuevo iones de sodio). En cambio, las moléculas de agua recogen los electrones del electrodo y se reducen para formar hidrógeno gaseoso e iones de hidróxido:

$$2H_2O(l) + 2e^- \text{ (del electrodo negativo)} \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$$

El resultado global es la conversión de la solución acuosa de NaCl en una solución acuosa de NaOH, Cl_2 gaseoso y H_2 gaseoso:

$$2Na^+(aq) + 2Cl^-(aq) + 2H_2O(l) \xrightarrow{\text{electrólisis}} 2Na^+(aq) + 2OH^-(aq) + Cl_2(g) + H_2(g)$$

Compuestos de oxígeno no metálicos

La mayoría de los no metales reaccionan con el oxígeno para formar óxidos no metálicos. Dependiendo de los estados de oxidación disponibles para el elemento, se pueden formar diversos óxidos. El flúor se combina con el oxígeno para formar fluoruros como OF_2, donde el oxígeno tiene un estado de oxidación 2+.

Compuestos de azufre y oxígeno

Los dos óxidos de azufre más comunes son el dióxido de azufre, SO_2, y el trióxido de azufre, SO_3. El olor del azufre quemado proviene del dióxido de azufre. El dióxido de azufre, que se muestra en la Figura 18.47, aparece en los gases volcánicos y en la atmósfera cerca de las plantas industriales que queman combustible que contiene compuestos de azufre.

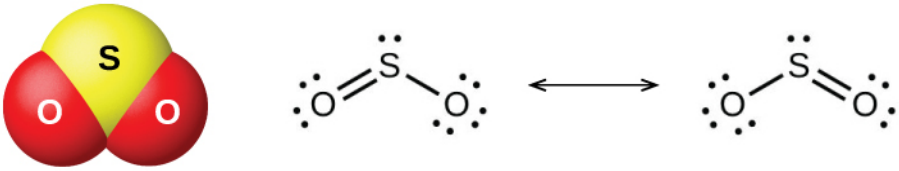


FIGURA 18.47 Esta imagen muestra la estructura molecular (izquierda) y las formas de resonancia (derecha) del dióxido de azufre.

La producción comercial de dióxido de azufre procede de la quema de azufre o de la tostación de minerales sulfurosos como ZnS, FeS_2 y Cu_2S en el aire. (La tostación, que forma el óxido metálico, es el primer paso en la separación de muchos metales de sus minerales). Un método conveniente para preparar el dióxido de azufre en el laboratorio es por la acción de un ácido fuerte sobre sales de sulfito que contienen el ion de SO_3^{2-} o sales de hidrógeno sulfito que contienen HSO_3^-. El ácido sulfuroso, H_2SO_3, se forma primero, pero se descompone rápidamente en dióxido de azufre y agua. El dióxido de azufre también se forma cuando muchos agentes reductores reaccionan con ácido sulfúrico caliente y concentrado. El trióxido de azufre se forma lentamente al calentar el dióxido de azufre y el oxígeno juntos, y la reacción es exotérmica:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g) \qquad \Delta H^\circ = -197{,}8\ \text{kJ}$$

El dióxido de azufre es un gas a temperatura ambiente, y la molécula de SO_2 está doblada. El trióxido de azufre se funde a 17 °C y hierve a 43 °C. En estado de vapor, sus moléculas son unidades individuales de SO_3 (mostradas en la Figura 18.48), pero en estado sólido, el SO_3 existe en varias formas poliméricas.

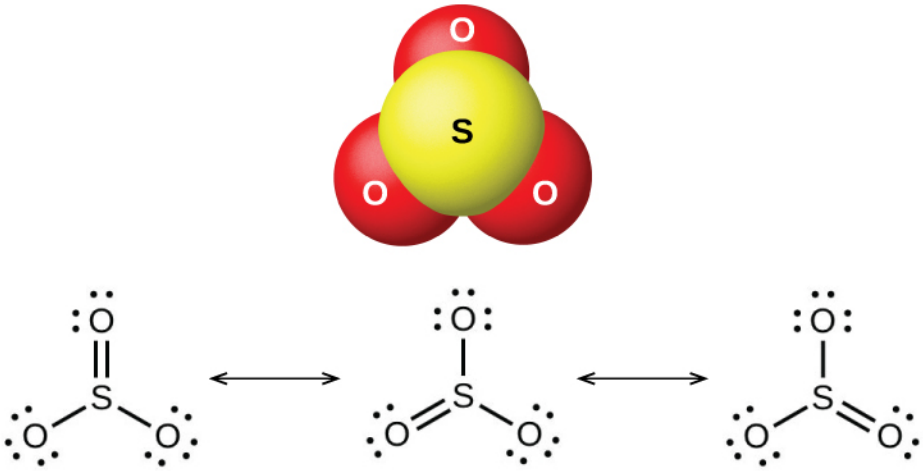


FIGURA 18.48 Esta imagen muestra la estructura (arriba) del trióxido de azufre en fase gaseosa y sus formas de resonancia (abajo).

Los óxidos de azufre reaccionan como ácidos de Lewis con muchos óxidos e hidróxidos en reacciones ácido-base de Lewis, con la formación de **sulfitos** o **sulfitos de hidrógeno**, y **sulfatos** o **sulfatos de hidrógeno**, respectivamente.

Compuestos de oxígeno y halógenos

Los halógenos no reaccionan directamente con el oxígeno, pero es posible preparar compuestos binarios oxígeno-halógeno mediante las reacciones de los halógenos con compuestos que contienen oxígeno. Los compuestos de oxígeno con cloro, bromo y yodo son óxidos porque el oxígeno es el elemento más electronegativo en estos compuestos. Por otro lado, los compuestos de flúor con oxígeno son fluoruros porque el flúor es el elemento más electronegativo.

Como clase, los óxidos son extremadamente reactivos e inestables, y su química tiene poca importancia práctica. El óxido de dicloro, formalmente llamado monóxido de dicloro, y el dióxido de cloro, ambos mostrados en la Figura 18.49, son los únicos compuestos comercialmente importantes. Son importantes como agentes blanqueadores

(para su uso con la pulpa y la harina) y para el tratamiento del agua.

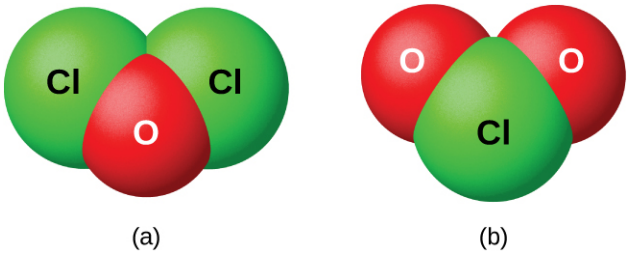


FIGURA 18.49 Esta imagen muestra las estructuras de las moléculas de (a) Cl_2O y (b) ClO_2.

Oxiácidos no metálicos y sus sales

Los óxidos no metálicos forman ácidos cuando se les deja reaccionar con agua; son anhídridos de ácido. Los oxianiones resultantes pueden formar sales con varios iones metálicos.

Oxiácidos y sales de nitrógeno

El pentaóxido de nitrógeno, N_2O_5, y el NO_2 reaccionan con el agua para formar ácido nítrico, HNO_3. Los alquimistas, ya en el siglo VIII, conocían el ácido nítrico (mostrado en la Figura 18.50) como *aqua fortis* (que significa "agua fuerte"). El ácido era útil en la separación del oro de la plata porque disuelve la plata pero no el oro. Después de las tormentas, aparecen en la atmósfera trazas de ácido nítrico y sus sales están ampliamente distribuidas en la naturaleza. Existen enormes depósitos de salitre de Chile, $NaNO_3$, en la región desértica cercana a la frontera de Chile y Perú. El salitre de Bengala, KNO_3, se encuentra en la India y en otros países del Extremo Oriente.

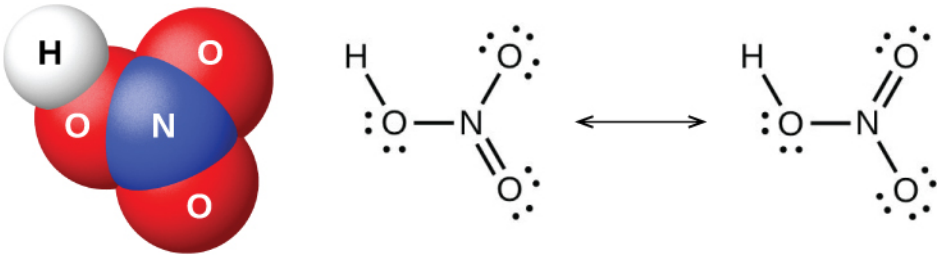


FIGURA 18.50 Esta imagen muestra la estructura molecular (izquierda) del ácido nítrico, HNO_3, y sus formas de resonancia (derecha).

En el laboratorio, es posible producir ácido nítrico calentando una sal de nitrato (como el nitrato de sodio o de potasio) con ácido sulfúrico concentrado:

$$NaNO_3(s) + H_2SO_4(l) \xrightarrow{\Delta} NaHSO_4(s) + HNO_3(g)$$

El **proceso de Ostwald** es el método comercial para producir ácido nítrico. Este proceso implica la oxidación del amoníaco a óxido nítrico, NO, la oxidación del óxido nítrico a dióxido de nitrógeno, NO_2 y la posterior oxidación e hidratación del dióxido de nitrógeno para formar ácido nítrico:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$
$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$
$$3NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2HNO_3(aq) + NO(g)$$

O

$$4NO_2(g) + O_2(g) + 2H_2O(g) \longrightarrow 4HNO_3(l)$$

El ácido nítrico puro es un líquido incoloro. Sin embargo, suele ser de color amarillo o marrón porque se forma NO_2 al descomponerse el ácido. El ácido nítrico es estable en solución acuosa; las soluciones que contienen el 68 % del ácido son el ácido nítrico concentrado disponible en el mercado. Es a la vez un fuerte agente oxidante y un ácido fuerte.

La acción del ácido nítrico sobre un metal rara vez produce H_2 (por reducción de H^+) en más que pequeñas cantidades. En cambio, se produce la reducción del nitrógeno. Los productos formados dependen de la concentración del ácido, la actividad del metal y la temperatura. Normalmente, se forma una mezcla de nitratos,

óxidos de nitrógeno y diversos productos de reducción. Los metales menos activos, como el cobre, la plata y el plomo, reducen el ácido nítrico concentrado principalmente a dióxido de nitrógeno. La reacción del ácido nítrico diluido con el cobre produce NO. En cada caso, las sales de nitrato de los metales cristalizan al evaporar las soluciones resultantes.

Los elementos no metálicos, como el azufre, el carbono, el yodo y el fósforo, se oxidan con el ácido nítrico concentrado hasta convertirse en sus óxidos u oxiácidos, con la formación de NO_2:

$$S(s) + 6HNO_3(aq) \longrightarrow H_2SO_4(aq) + 6NO_2(g) + 2H_2O(l)$$
$$C(s) + 4HNO_3(aq) \longrightarrow CO_2(g) + 4NO_2(g) + 2H_2O(l)$$

El ácido nítrico oxida muchos compuestos; por ejemplo, el ácido nítrico concentrado oxida fácilmente el ácido clorhídrico a cloro y dióxido de cloro. Una mezcla de una parte de ácido nítrico concentrado y tres partes de ácido clorhídrico concentrado (llamada *aqua regia*, que significa agua real) reacciona vigorosamente con los metales. Esta mezcla es especialmente útil para disolver el oro, el platino y otros metales más difíciles de oxidar que el hidrógeno. Una ecuación simplificada para representar la acción del *aqua regia* sobre el oro es:

$$Au(s) + 4HCl(aq) + 3HNO_3(aq) \longrightarrow HAuCl_4(aq) + 3NO_2(g) + 3H_2O(l)$$

ENLACE AL APRENDIZAJE

Aunque el oro no suele ser reactivo, puede ver un video (http://openstax.org/l/16gold) de la compleja mezcla de compuestos presentes en el *aqua regia* disolviéndolo en la solución.

Los **nitratos**, sales del ácido nítrico, se forman cuando los metales, óxidos, hidróxidos o carbonatos reaccionan con el ácido nítrico. La mayoría de los nitratos son solubles en agua; de hecho, uno de los usos importantes del ácido nítrico es la preparación de nitratos metálicos solubles.

El ácido nítrico se utiliza ampliamente en el laboratorio y en las industrias químicas como ácido fuerte y agente oxidante fuerte. Es importante en la fabricación de explosivos, tintes, plásticos y medicamentos. Las sales de ácido nítrico (nitratos) son valiosas como fertilizantes. La pólvora es una mezcla de nitrato de potasio, azufre y carbón vegetal.

La reacción del N_2O_3 con el agua da una solución azul pálido de ácido nitroso, HNO_2. Sin embargo, el HNO_2 (mostrado en la Figura 18.51) es más fácil de preparar mediante la adición de un ácido a una solución de nitrito; el ácido nitroso es un ácido débil, por lo que el ion de nitrito es básico en solución acuosa:

$$NO_2^-(aq) + H_3O^+(aq) \longrightarrow HNO_2(aq) + H_2O(l)$$

El ácido nitroso es muy inestable y solo existe en solución. Se desproporciona lentamente a temperatura ambiente (rápidamente cuando se calienta) en ácido nítrico y óxido nítrico. El ácido nitroso es un agente oxidante activo con fuertes agentes reductores, y los agentes oxidantes fuertes lo oxidan a ácido nítrico.

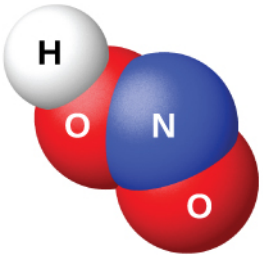


FIGURA 18.51 Esta imagen muestra la estructura molecular de una molécula de ácido nitroso, HNO_2.

El nitrito de sodio, $NaNO_2$, es un aditivo para carnes como los perritos calientes y los embutidos. El ion de nitrito tiene dos funciones. Limita el crecimiento de las bacterias que pueden causar intoxicaciones alimentarias y prolonga la retención del color rojo de la carne. La adición de nitrito de sodio a los productos cárnicos es controvertida porque el ácido nitroso reacciona con ciertos compuestos orgánicos para formar una clase de compuestos conocidos como nitrosaminas. Las nitrosaminas producen cáncer en los animales de laboratorio. Esto ha llevado a la FDA a limitar la cantidad de $NaNO_2$ en los alimentos.

Los nitritos son mucho más estables que el ácido, pero los nitritos, al igual que los nitratos, pueden explotar. Los nitritos, al igual que los nitratos, también son solubles en agua (el $AgNO_2$ es solo ligeramente soluble).

Oxiácidos y sales de fósforo

El ácido ortofosfórico puro, H_3PO_4 (mostrado en la Figura 18.52), forma cristales incoloros y delicuescentes que se funden a 42 °C. El nombre común de este compuesto es ácido fosfórico, y está disponible comercialmente como una solución viscosa al 82 % conocida como ácido fosfórico almibarado. Uno de los usos del ácido fosfórico es como aditivo de muchos refrescos.

Un método comercial para preparar ácido ortofosfórico consiste en tratar la roca de fosfato de calcio con ácido sulfúrico concentrado:

$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 3H_2SO_4(aq) \longrightarrow 2H_3PO_4(aq) + 3CaSO_4(s).$$

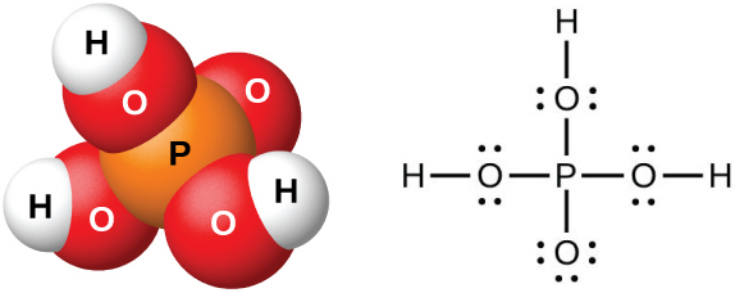


FIGURA 18.52 El ácido ortofosfórico, H_3PO_4, es incoloro cuando es puro y tiene esta estructura molecular (izquierda) y de Lewis (derecha).

La dilución de los productos con agua, seguida de la filtración para eliminar el sulfato de calcio, da lugar a una solución ácida diluida contaminada con dihidrogenofosfato de calcio, $Ca(H_2PO_4)_2$, y otros compuestos asociados a la roca fosfórica de calcio. Es posible preparar ácido ortofosfórico puro disolviendo P_4O_{10} en agua.

La acción del agua sobre el P_4O_6, el PCl_3, el PBr_3 o el PI_3 forma ácido fosforoso, H_3PO_3 (mostrado en la Figura 18.53). El mejor método para preparar ácido fosforoso puro es la hidrólisis del tricloruro de fósforo:

$$PCl_3(l) + 3H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_3(aq) + 3HCl(g)$$

Al calentar la solución resultante se expulsa el cloruro de hidrógeno y se produce la evaporación del agua. Cuando se evapora suficiente agua, aparecen cristales blancos de ácido fosforoso al enfriarse. Los cristales son delicuescentes, muy solubles en agua, y tienen un olor como el del ajo. El sólido funde a 70,1 °C y se descompone a unos 200 °C por desproporción en fosfina y ácido ortofosfórico:

$$4H_3PO_3(l) \longrightarrow PH_3(g) + 3H_3PO_4(l)$$

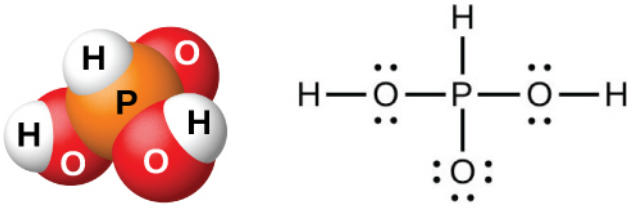


FIGURA 18.53 En una molécula de ácido fosforoso, H_3PO_3, solo los dos átomos de hidrógeno enlazados a un átomo de oxígeno son acídicos.

El ácido fosforoso forma solo dos series de sales, que contienen el ion de dihidrógeno fosfito, $H_2PO_3^-$, o el ion de fosfato de hidrógeno, HPO_3^{2-}, respectivamente. No es posible sustituir el tercer átomo de hidrógeno porque no es muy acídico, ya que no es fácil ionizar el enlace P-H.

Oxiácidos y sales de azufre

La preparación del ácido sulfúrico, H_2SO_4 (mostrado en la Figura 18.54), comienza con la oxidación del azufre a trióxido de azufre y luego la conversión del trióxido a ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico puro es un líquido incoloro y aceitoso que se congela a 10,5 °C. Emite vapores cuando se calienta porque el ácido se descompone en agua y trióxido de azufre. El proceso de calentamiento hace que se pierda más trióxido de azufre que agua, hasta alcanzar

una concentración del 98,33 % de ácido. El ácido de esta concentración hierve a 338 °C sin más cambios en la concentración (una solución de ebullición constante) y es el H_2SO_4 comercialmente concentrado. La cantidad de ácido sulfúrico utilizada en la industria supera la de cualquier otro compuesto manufacturado.

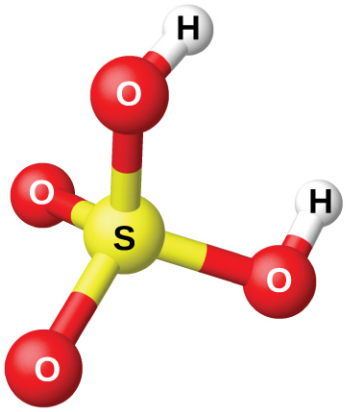


FIGURA 18.54 El ácido sulfúrico tiene una estructura molecular tetraédrica.

La fuerte afinidad del ácido sulfúrico concentrado por el agua lo convierte en un buen agente deshidratante. Es posible secar gases y líquidos inmiscibles que no reaccionan con el ácido haciéndolos pasar por este.

El ácido sulfúrico es un ácido diprótico fuerte que se ioniza en dos etapas. En una solución acuosa, la primera etapa es esencialmente completa. La ionización secundaria no es tan completa, y HSO_4^- es un ácido moderadamente fuerte (alrededor del 25 % de ionización en solución de una sal de HSO_4^-: $K_a = 1{,}2 \times 10^{-2}$).

Al ser un ácido diprótico, el ácido sulfúrico forma tanto sulfatos, como el Na_2SO_4, como sulfatos de hidrógeno, como el $NaHSO_4$. La mayoría de los sulfatos son solubles en agua; sin embargo, los sulfatos de bario, estroncio, calcio y plomo son solo ligeramente solubles en agua.

Entre los sulfatos importantes están el $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ y las sales de Epsom, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Porque el HSO_4^- es un ácido, los sulfatos de hidrógeno, como el $NaHSO_4$, presentan un comportamiento acídico, y este compuesto es el principal ingrediente de algunos limpiadores domésticos.

El ácido sulfúrico caliente y concentrado es un agente oxidante. Dependiendo de su concentración, la temperatura y la fuerza del agente reductor, el ácido sulfúrico oxida muchos compuestos y, en el proceso, sufre una reducción a SO_2, HSO_3^-, SO_3^{2-}, S, H_2S, o S^{2-}.

El dióxido de azufre se disuelve en agua para formar una solución de ácido sulfuroso, como es de esperar para el óxido de un no metal. El ácido sulfuroso es inestable y no es posible aislar el H_2SO_3 anhidro. El calentamiento de una solución de ácido sulfuroso expulsa el dióxido de azufre. Como otros ácidos dipróticos, el ácido sulfuroso se ioniza en dos pasos: Se forman el ion de hidrógeno sulfito, HSO_3^-, y el ion de sulfito, SO_3^{2-},. El ácido sulfuroso es un ácido moderadamente fuerte. La ionización es de aproximadamente el 25 % en la primera etapa, pero es mucho menor en la segunda($K_{a1} = 1{,}2 \times 10^{-2}$ y $K_{a2} = 6{,}2 \times 10^{-8}$).

Para preparar sales sólidas de sulfito e hidrógeno sulfito, es necesario añadir una cantidad estequiométrica de una base a una solución de ácido sulfuroso y luego evaporar el agua. Estas sales también se forman a partir de la reacción del SO_2 con óxidos e hidróxidos. El calentamiento del hidrogenosulfito de sodio sólido forma sulfito de sodio, dióxido de azufre y agua:

$$2NaHSO_3(s) \xrightarrow{\Delta} Na_2SO_3(s) + SO_2(g) + H_2O(l)$$

Los agentes oxidantes fuertes pueden oxidar el ácido sulfuroso. El oxígeno del aire lo oxida lentamente hasta convertirlo en ácido sulfúrico, más estable:

$$2H_2SO_3(aq) + O_2(g) + 2H_2O(l) \xrightarrow{\Delta} 2H_3O^+(aq) + 2HSO_4^-(aq)$$

Las soluciones de sulfitos también son muy susceptibles a la oxidación del aire para producir sulfatos. Por lo tanto, las soluciones de sulfitos siempre contienen sulfatos después de la exposición al aire.

Oxiácidos halógenos y sus sales

Los compuestos HXO, HXO_2, HXO_3 y HXO_4, donde X representa Cl, Br o I, son los ácidos hipohalos, halos, hálicos y perhálicos, respectivamente. Las fuerzas de estos ácidos aumentan desde los ácidos hipohalos, que son ácidos muy débiles, hasta los ácidos perhalos, que son muy fuertes. La Tabla 18.2 enumera los ácidos conocidos y, cuando se conocen, sus valores de pK_a se indican entre paréntesis.

Oxiácidos de los halógenos

Nombre	Flúor	Cloro	Bromo	Yodo
hipohalos	HOF	HOCl (7,5)	HOBr (8,7)	HOI (11)
halos		$HClO_2$ (2,0)		
hálicos		$HClO_3$	$HBrO_3$	HIO_3 (0,8)
perhálicos		$HClO_4$	$HBrO_4$	HIO_4 (1,6)
paraperhálico				H_5IO_6 (1,6)

TABLA 18.2

El único oxiácido de flúor que se conoce es el ácido hipofluoroso, HOF, muy inestable, que se prepara por la reacción del flúor gaseoso con el hielo:

$$F_2(g) + H_2O(s) \longrightarrow HOF(g) + HF(g)$$

El compuesto es muy inestable y se descompone por encima de -40 °C. Este compuesto no se ioniza en el agua y no se conocen sales. No es seguro que el nombre de ácido hipofluorado sea apropiado para el HOF; un nombre más apropiado podría ser hipofluorita de hidrógeno.

Las reacciones del cloro y el bromo con el agua son análogas a la del flúor con el hielo, pero estas reacciones no llegan a completarse, y resultan mezclas del halógeno y de los respectivos ácidos hipohalos e hidrohálicos. Aparte del HOF, los ácidos hipohalos solo existen en solución. Los ácidos hipohalos son todos ácidos muy débiles; sin embargo, el HOCl es un ácido más fuerte que el HOBr, que, a su vez, es más fuerte que el HOI.

La adición de bases a las soluciones de los ácidos hipohalos produce soluciones de sales que contienen los iones básicos de hipohalitos, OX^-. Es posible aislar estas sales como sólidos. Todos los hipohalitos son inestables con respecto a la desproporción en solución, pero la reacción es lenta para el hipoclorito. El hipobromito y el hipoiodito se desproporcionan rápidamente, incluso en el frío:

$$3XO^-(aq) \longrightarrow 2X^-(aq) + XO_3^-(aq)$$

El hipoclorito de sodio es un blanqueador (Clorox) y germicida barato. La preparación comercial consiste en la electrólisis de soluciones acuosas frías de cloruro de sodio en condiciones en las que el cloro y el ion de hidróxido resultantes pueden reaccionar. La reacción neta es:

$$Cl^-(aq) + H_2O(l) \xrightarrow{\text{energía eléctrica}} ClO^-(aq) + H_2(g)$$

El único ácido halo definitivamente conocido es el ácido cloroso, $HClO_2$, obtenido por la reacción del clorito de bario con ácido sulfúrico diluido:

$$Ba(ClO_2)_2(aq) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow BaSO_4(s) + 2HClO_2(aq)$$

La filtración del sulfato de bario insoluble deja una solución de $HClO_2$. El ácido cloroso no es estable; se descompone lentamente en la solución para producir dióxido de cloro, ácido clorhídrico y agua. El ácido clorhídrico reacciona con las bases para dar sales que contienen el ion de clorito (mostradas en la Figura 18.55). El clorito sódico tiene una amplia aplicación en el blanqueo del papel porque es un fuerte agente oxidante y no daña el papel.

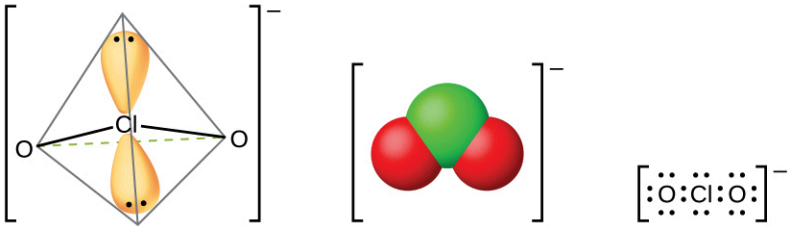


FIGURA 18.55 Los iones de clorito, ClO_2^-, se producen cuando el ácido cloroso reacciona con las bases.

El ácido clórico, $HClO_3$, y el ácido brómico, $HBrO_3$, solo son estables en solución. La reacción del yodo con el ácido nítrico concentrado produce un ácido yódico blanco estable, HIO_3:

$$I_2(s) + 10HNO_3(aq) \longrightarrow 2HIO_3(s) + 10NO_2(g) + 4H_2O(l)$$

Es posible obtener los ácidos hálicos más ligeros a partir de sus sales de bario por reacción con ácido sulfúrico diluido. La reacción es análoga a la utilizada para preparar el ácido cloroso. Todos los ácidos hálicos son ácidos fuertes y agentes oxidantes muy activos. Los ácidos reaccionan con las bases para formar sales que contienen iones de clorato (mostradas en la Figura 18.56). Otro método de preparación es la oxidación electroquímica de una solución caliente de un haluro metálico para formar los cloratos metálicos adecuados. El clorato de sodio es un herbicida; el clorato de potasio se utiliza como agente oxidante.

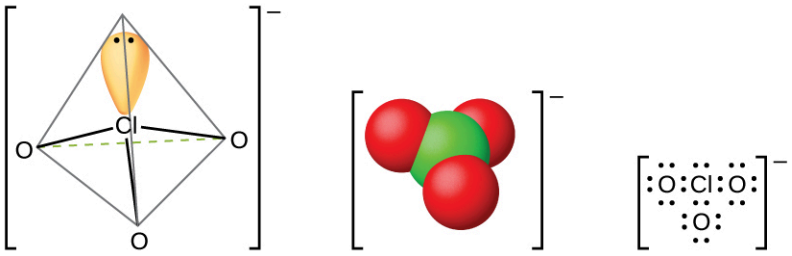


FIGURA 18.56 Los iones de clorato, ClO_3^-, se producen cuando los ácidos hálicos reaccionan con las bases.

El ácido perclórico, $HClO_4$, se forma al tratar un perclorato, como el perclorato de potasio, con ácido sulfúrico a presión reducida. El $HClO_4$ puede destilarse de la mezcla:

$$KClO_4(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow HClO_4(g) + KHSO_4(s).$$

Las soluciones acuosas diluidas de ácido perclórico son bastante estables térmicamente, pero las concentraciones superiores al 60 % son inestables y peligrosas. El ácido perclórico y sus sales son potentes agentes oxidantes, ya que el cloro, muy electronegativo, es más estable en un estado de oxidación inferior al 7+. Se han producido graves explosiones al calentar soluciones concentradas con sustancias fácilmente oxidables. Sin embargo, sus reacciones como agente oxidante son lentas cuando el ácido perclórico está frío y diluido. Este ácido es uno de los más fuertes de todos los ácidos. La mayoría de las sales que contienen el ion de perclorato (mostradas en la Figura 18.57) son solubles. Es posible prepararlas a partir de reacciones de bases con ácido perclórico y, comercialmente, por la electrólisis de soluciones calientes de sus cloruros.

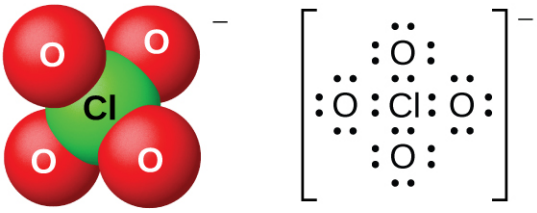


FIGURA 18.57 Los iones de perclorato, ClO_4^-, pueden producirse cuando el ácido perclórico reacciona con una base o por electrólisis de soluciones calientes de sus cloruros.

Las sales de perbromato son difíciles de preparar, y las mejores síntesis actuales implican la oxidación de bromatos en solución básica con flúor gaseoso, seguida de acidificación. Los usos comerciales de este ácido o de sus sales son escasos o nulos.

Hay varios ácidos diferentes que contienen yodo en el estado de oxidación 7+; entre ellos se encuentran el ácido

metaperiódico, HIO_4, y el ácido paraperiódico, H_5IO_6. Estos ácidos son fuertes agentes oxidantes y reaccionan con las bases para formar las sales correspondientes.

18.10 Incidencia, preparación y propiedades del azufre

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir las propiedades, la preparación y los usos del azufre

El azufre existe en la naturaleza como depósitos elementales, así como sulfuros de hierro, zinc, plomo y cobre, y sulfatos de sodio, calcio, bario y magnesio. El sulfuro de hidrógeno suele ser un componente del gas natural y está presente en muchos gases volcánicos, como los que se muestran en la Figura 18.58. El azufre es un componente de muchas proteínas y es esencial para la vida.



FIGURA 18.58 Los gases volcánicos contienen sulfuro de hidrógeno (créditos: Daniel Julie/Wikimedia Commons).

El **proceso de Frasch**, ilustrado en la Figura 18.59, es importante en la extracción de azufre libre de enormes depósitos subterráneos en Texas y Luisiana. El agua sobrecalentada (170 °C y 10 atm de presión) se hace descender por el más externo de los tres tubos concéntricos hasta el depósito subterráneo. El agua caliente derrite el azufre. El tubo más interno conduce el aire comprimido hacia el azufre líquido. El aire obliga al azufre líquido, mezclado con el aire, a subir por el tubo de salida. La transferencia de la mezcla a grandes cubas de decantación permite que el azufre sólido se separe al enfriarse. Este azufre tiene una pureza de entre el 99,5 % y el 99,9 % y no necesita ser purificado para la mayoría de los usos.

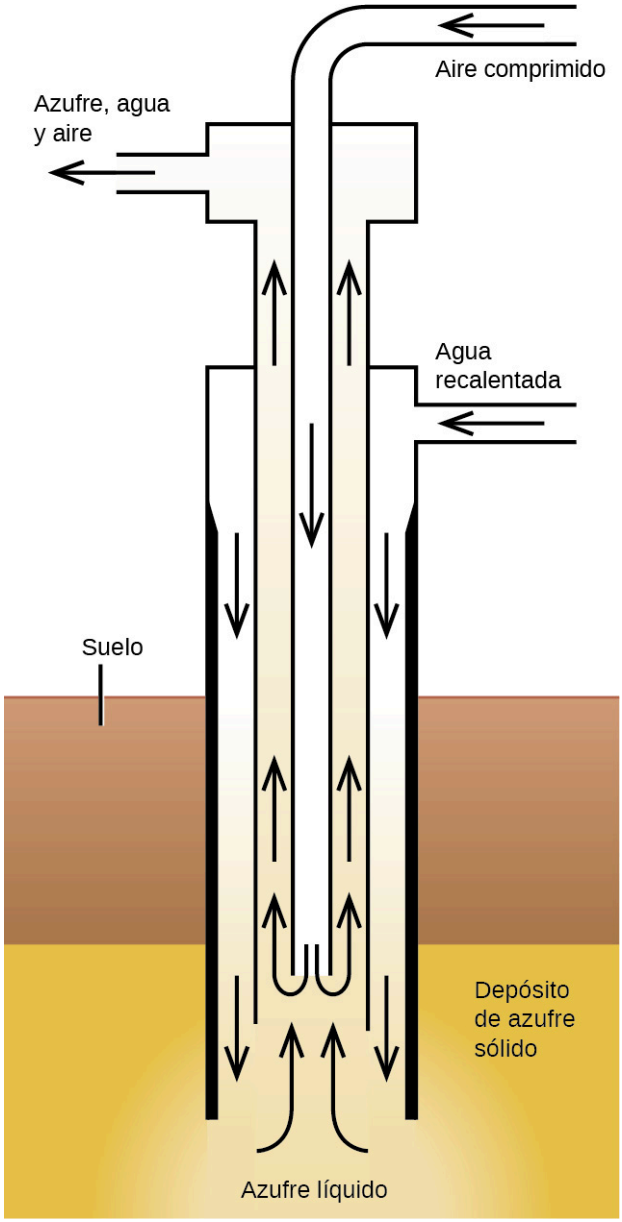


FIGURA 18.59 El proceso de Frasch se utiliza para extraer azufre de los depósitos subterráneos.

Las mayores cantidades de azufre también provienen del sulfuro de hidrógeno recuperado durante la purificación del gas natural.

El azufre existe en varias formas alotrópicas. La forma estable a temperatura ambiente contiene anillos de ocho miembros, por lo que la fórmula verdadera es S_8. Sin embargo, los químicos suelen utilizar S para simplificar los coeficientes en las ecuaciones químicas; en este libro seguiremos esta práctica.

Al igual que el oxígeno, que también pertenece al grupo 16, el azufre presenta un comportamiento claramente no metálico. Oxida los metales, dando una variedad de sulfuros binarios en los que el azufre presenta un estado de oxidación negativo (2-). El azufre elemental oxida los no metales menos electronegativos, y los no metales más electronegativos, como el oxígeno y los halógenos, lo oxidan. Otros agentes oxidantes fuertes también oxidan el azufre. Por ejemplo, el ácido nítrico concentrado oxida el azufre al ion de sulfato, con la formación simultánea de óxido de nitrógeno(IV):

$$\mathrm{S}(s) + 6\mathrm{HNO_3}(aq) \longrightarrow 2\mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{SO_4}^{2-}(aq) + 6\mathrm{NO_2}(g)$$

La química del azufre con un estado de oxidación de 2- es similar a la del oxígeno. Sin embargo, a diferencia del oxígeno, el azufre forma muchos compuestos en los que presenta estados de oxidación positivos.

18.11 Incidencia, preparación y propiedades de los halógenos

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir la preparación, las propiedades y los usos de los halógenos
- Describir las propiedades, la preparación y los usos de los compuestos halógenos

Los elementos del grupo 17 son los halógenos. Son los elementos flúor, cloro, bromo, yodo y astato. Estos elementos son demasiado reactivos para aparecer libremente en la naturaleza, pero sus compuestos están ampliamente distribuidos. Los cloruros son los más abundantes; aunque los fluoruros, bromuros y yoduros son menos comunes, están razonablemente disponibles. En esta sección, examinaremos la incidencia, la preparación y las propiedades de los halógenos. A continuación, examinaremos los compuestos halógenos con los metales representativos y, después, los interhalógenos. Esta sección concluirá con algunas aplicaciones de los halógenos.

Incidencia y preparación

Todos los halógenos se encuentran en el agua de mar en forma de iones de haluro. La concentración del ion de cloruro es de 0,54 *M*; la de los demás haluros es inferior a 10^{-4} *M*. El flúor también se encuentra en minerales como el CaF_2, el $Ca(PO_4)_3F$ y el Na_3AlF_6. El cloruro también se encuentra en el Gran Lago Salado y el Mar Muerto, y en extensos lechos de sal que contienen NaCl, KCl o $MgCl_2$. Parte del cloro de su cuerpo está presente en forma de ácido clorhídrico, que es un componente del ácido del estómago. Los compuestos de bromo se encuentran en el Mar Muerto y en las salmueras subterráneas. Los compuestos de yodo se encuentran en pequeñas cantidades en el salitre de Chile, las salmueras subterráneas y las algas marinas. El yodo es esencial para el funcionamiento de la glándula tiroides.

Las mejores fuentes de halógenos (excepto el yodo) son las sales de haluro. Es posible oxidar los iones de haluro a moléculas halógenas diatómicas libres por varios métodos, dependiendo de la facilidad de oxidación del ion de haluro. El flúor es el más difícil de oxidar, mientras que el yoduro es el más fácil.

El principal método para preparar el flúor es la oxidación electrolítica. El procedimiento de electrólisis más común es utilizar una mezcla fundida de fluoruro de hidrógeno de potasio, KHF_2, y fluoruro de hidrógeno anhidro. La electrólisis provoca la descomposición del HF, formando flúor gaseoso en el ánodo e hidrógeno en el cátodo. Es necesario mantener los dos gases separados para evitar su recombinación explosiva para reformar el fluoruro de hidrógeno.

La mayor parte del cloro comercial procede de la electrólisis del ion de cloruro en soluciones acuosas de cloruro de sodio; se trata del proceso cloro-álcali comentado anteriormente. El cloro también es un producto de la producción electrolítica de metales como el sodio, el calcio y el magnesio a partir de sus cloruros fundidos. También es posible preparar cloro mediante la oxidación química del ion de cloruro en solución ácida con agentes oxidantes fuertes como el dióxido de manganeso (MnO_2) o el dicromato de sodio ($Na_2Cr_2O_7$). La reacción con el dióxido de manganeso es:

$$MnO_2(s) + 2Cl^-(aq) + 4H_3O^+(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + Cl_2(g) + 6H_2O(l)$$

La preparación comercial del bromo implica la oxidación del ion de bromuro por el cloro:

$$2Br^-(aq) + Cl_2(g) \longrightarrow Br_2(l) + 2Cl^-(aq)$$

El cloro es un agente oxidante más fuerte que el bromo. Este método es importante para la producción de casi todo el bromo doméstico.

Parte del yodo procede de la oxidación del cloruro de yodo, ICl, o del ácido yódico, HIO_3. La preparación comercial del yodo utiliza la reducción del yodato de sodio, $NaIO_3$, una impureza en los depósitos de salitre de Chile, con hidrógeno sulfito de sodio:

$$2IO_3^-(aq) + 5HSO_3^-(aq) \longrightarrow 3HSO_4^-(aq) + 2SO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) + I_2(s).$$

Propiedades de los halógenos

El flúor es un gas amarillo pálido, el cloro es un gas amarillo verdoso, el bromo es un líquido marrón rojizo intenso y

el yodo es un sólido cristalino negro grisáceo. El bromo líquido tiene una alta presión de vapor, y el vapor rojizo es fácilmente visible en la Figura 18.60. Los cristales de yodo tienen una notable presión de vapor. Cuando se calientan suavemente, estos cristales se subliman y forman un hermoso vapor de color violeta intenso.



FIGURA 18.60 El cloro es un gas amarillo verdoso pálido (izquierda), el bromo gaseoso es naranja intenso (centro) y el yodo gaseoso es púrpura (derecha). (El flúor es tan reactivo que es demasiado peligroso para manipularlo) (créditos: Sahar Atwa).

El bromo es solo ligeramente soluble en agua, pero es miscible en todas las proporciones en disolventes menos polares (o no polares) como el cloroformo, el tetracloruro de carbono y el disulfuro de carbono, formando soluciones que varían del amarillo al marrón rojizo, según la concentración.

El yodo es soluble en cloroformo, tetracloruro de carbono, disulfuro de carbono y muchos hidrocarburos, dando soluciones violetas de moléculas de I_2. El yodo se disuelve muy poco en el agua, dando soluciones de color marrón. Es bastante soluble en soluciones acuosas de yoduros, con los que forma soluciones marrones. Estas soluciones marrones se deben a que las moléculas de yodo tienen orbitales *d* de valencia vacíos y pueden actuar como ácidos de Lewis débiles hacia el ion de yoduro. La ecuación para la reacción reversible del yodo (ácido de Lewis) con el ion de yoduro (base de Lewis) para formar el ion de triyoduro, I_3^-, es:

$$I_2(s) + I^-(aq) \longrightarrow I_3^-(aq)$$

Cuanto más fácil sea la oxidación del ion de haluro, más difícil será que el halógeno actúe como agente oxidante. El flúor generalmente oxida un elemento hasta su estado de oxidación más alto, mientras que los halógenos más pesados no pueden hacerlo. Por ejemplo, cuando el exceso de flúor reacciona con el azufre, se forma el SF_6. El cloro produce SCl_2 y el bromo, S_2Br_2. El yodo no reacciona con el azufre.

El flúor es el agente oxidante más potente de los elementos conocidos. Oxida espontáneamente la mayoría de los otros elementos; por lo tanto, la reacción inversa, la oxidación de los fluoruros, es muy difícil de realizar. El flúor reacciona directamente y forma fluoruros binarios con todos los elementos excepto los gases nobles más ligeros (He, Ne y Ar). El flúor es un agente oxidante tan fuerte que muchas sustancias se inflaman al entrar en contacto con él. Las gotas de agua se inflaman en flúor y forman O_2, OF_2, H_2O_2, O_3 y HF. La madera y el amianto se inflaman y arden con el flúor gaseoso. La mayoría de los metales calientes arden vigorosamente en el flúor. Sin embargo, es posible manipular el flúor en recipientes de cobre, hierro o níquel porque una película adherente de la sal de flúor pasiva sus superficies. El flúor es el único elemento que reacciona directamente con el gas noble xenón.

Aunque es un fuerte agente oxidante, el cloro es menos activo que el flúor. La mezcla de cloro e hidrógeno en la oscuridad hace que la reacción entre ellos sea imperceptiblemente lenta. La exposición de la mezcla a la luz hace que ambos reaccionen de forma explosiva. El cloro también es menos activo frente a los metales que el flúor, y las reacciones de oxidación suelen requerir temperaturas más altas. El sodio fundido se enciende en el cloro. El cloro ataca a la mayoría de los no metales (el C, el N_2 y el O_2 son notables excepciones), formando compuestos moleculares covalentes. El cloro suele reaccionar con los compuestos que solo contienen carbono e hidrógeno (hidrocarburos) añadiéndose a múltiples enlaces o por sustitución.

En el agua fría, el cloro sufre una reacción de desproporción:

$$Cl_2(aq) + 2H_2O(l) \longrightarrow HOCl(aq) + H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

La mitad de los átomos de cloro se oxidan al estado de oxidación 1+ (ácido hipocloroso), y la otra mitad se reduce al

estado de oxidación 1- (ion de cloruro). Esta desproporción es incompleta, por lo que el agua clorada es una mezcla en equilibrio de moléculas de cloro, moléculas de ácido hipocloroso, iones de hidronio e iones de cloruro. Cuando se expone a la luz, esta solución sufre una descomposición fotoquímica:

$$2\text{HOCl}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \xrightarrow{\text{luz solar}} 2\text{H}_3\text{O}^+(aq) + 2\text{Cl}^-(aq) + \text{O}_2(g)$$

El cloro no metálico es más electronegativo que cualquier otro elemento, excepto el flúor, el oxígeno y el nitrógeno. En general, los elementos muy electronegativos son buenos agentes oxidantes; por lo tanto, esperaríamos que el cloro elemental oxide todos los demás elementos excepto estos tres (y los gases nobles no reactivos). Su propiedad oxidante, de hecho, es la responsable de su uso principal. Por ejemplo, el cloruro de fósforo(V), un importante producto intermedio en la preparación de insecticidas y armas químicas, se fabrica oxidando el fósforo con cloro:

$$\text{P}_4(s) + 10\text{Cl}_2(g) \longrightarrow 4\text{PCl}_5(l)$$

También se utiliza una gran cantidad de cloro para oxidar, y por tanto destruir, materiales orgánicos o biológicos en la purificación del agua y en el blanqueo.

Las propiedades químicas del bromo son similares a las del cloro, aunque el bromo es el agente oxidante más débil y su reactividad es menor que la del cloro.

El yodo es el menos reactivo de los halógenos. Es el agente oxidante más débil, y el ion de yoduro es el ion de haluro más fácilmente oxidable. El yodo reacciona con los metales, pero suele ser necesario calentarlo. No oxida otros iones de haluro.

En comparación con los demás halógenos, el yodo solo reacciona ligeramente con el agua. Las trazas de yodo en el agua reaccionan con una mezcla de almidón e ion de yoduro, formando un color azul intenso. Esta reacción es una prueba muy sensible para detectar la presencia de yodo en el agua.

Haluros de los metales representativos

Se han preparado miles de sales de los metales representativos. Los haluros binarios son una importante subclase de sales. Una sal es un compuesto iónico formado por cationes y aniones, distintos de los iones de hidróxido u óxido. En general, es posible preparar estas sales a partir de los metales o de óxidos, hidróxidos o carbonatos. Ilustraremos los tipos generales de reacciones para preparar sales a través de las reacciones utilizadas para preparar haluros binarios.

Los compuestos binarios de un metal con los halógenos son los **haluros**. La mayoría de los haluros binarios son iónicos. Sin embargo, el mercurio, los elementos del grupo 13 con estados de oxidación 3+, el estaño(IV) y el plomo(IV) forman haluros binarios covalentes.

La reacción directa de un metal y un halógeno produce el haluro del metal. Algunos ejemplos de estas reacciones de reducción-oxidación son:

$$\text{Cd}(s) + \text{Cl}_2(g) \longrightarrow \text{CdCl}_2(s).$$
$$2\text{Ga}(l) + 3\text{Br}_2(l) \longrightarrow 2\text{GaBr}_3(s).$$

ENLACE AL APRENDIZAJE

Las reacciones de los metales alcalinos con los halógenos elementales son muy exotérmicas y a menudo bastante violentas. En condiciones controladas, proporcionan emocionantes demostraciones para los estudiantes de química en formación. Se puede ver el calentamiento inicial (http://openstax.org/l/16sodium) del sodio que elimina la capa de hidróxido de sodio, el peróxido de sodio y el aceite mineral residual para exponer la superficie reactiva. La reacción con el gas de cloro procede entonces muy bien.

Si un metal puede presentar dos estados de oxidación, puede ser necesario controlar la estequiometría para obtener el haluro con el estado de oxidación más bajo. Por ejemplo, la preparación del cloruro de estaño(II) requiere una relación 1:1 de Sn a Cl_2, mientras que la preparación del cloruro de estaño(IV) requiere una relación 1:2:

$$\text{Sn}(s) + \text{Cl}_2(g) \longrightarrow \text{SnCl}_2(s).$$

$$\mathrm{Sn}(s) + 2\mathrm{Cl}_2(g) \longrightarrow \mathrm{SnCl}_4(l)$$

Los metales representativos activos (los que son más fáciles de oxidar que el hidrógeno) reaccionan con los haluros de hidrógeno gaseosos para producir haluros metálicos e hidrógeno. La reacción del zinc con el fluoruro de hidrógeno es:

$$\mathrm{Zn}(s) + 2\mathrm{HF}(g) \longrightarrow \mathrm{ZnF}_2(s) + \mathrm{H}_2(g)$$

Los metales representativos activos también reaccionan con soluciones de haluros de hidrógeno para formar hidrógeno y soluciones de los haluros correspondientes. Ejemplos de estas reacciones son:

$$\mathrm{Cd}(s) + 2\mathrm{HBr}(aq) \longrightarrow \mathrm{CdBr}_2(aq) + \mathrm{H}_2(g)$$
$$\mathrm{Sn}(s) + 2\mathrm{HI}(aq) \longrightarrow \mathrm{SnI}_2(aq) + \mathrm{H}_2(g)$$

Los hidróxidos, los carbonatos y algunos óxidos reaccionan con las soluciones de los haluros de hidrógeno para formar soluciones de sales de haluro. Es posible preparar otras sales mediante la reacción de estos hidróxidos, carbonatos y óxidos con soluciones acuosas de otros ácidos:

$$\mathrm{CaCo}_3(s) + 2\mathrm{HCl}(aq) \longrightarrow \mathrm{CaCl}_2(aq) + \mathrm{CO}_2(g) + \mathrm{H}_2\mathrm{O}(l)$$
$$\mathrm{TlOH}(aq) + \mathrm{HF}(aq) \longrightarrow \mathrm{TlF}(aq) + \mathrm{H}_2\mathrm{O}(l)$$

Algunos haluros y muchas de las otras sales de los metales representativos son insolubles. Es posible preparar estas sales solubles mediante reacciones de metátesis que se producen al mezclar soluciones de sales solubles (vea la Figura 18.61). Las reacciones de metátesis se examinan en el capítulo sobre la estequiometría de las reacciones químicas.



FIGURA 18.61 El HgI_2 sólido se forma cuando se mezclan soluciones de KI y $Hg(NO_3)_2$ (créditos: Sahar Atwa).

Varios haluros se encuentran en grandes cantidades en la naturaleza. El océano y las salmueras subterráneas contienen muchos haluros. Por ejemplo, el cloruro de magnesio en el océano es la fuente de los iones de magnesio utilizados en la producción de magnesio. Grandes depósitos subterráneos de cloruro de sodio, como la mina de sal que se muestra en la Figura 18.62, se dan en muchas partes del mundo. Estos depósitos sirven como fuente de sodio y cloro en casi todos los demás compuestos que contienen estos elementos. El proceso cloro-álcali es un ejemplo.



FIGURA 18.62 Los depósitos subterráneos de cloruro de sodio se encuentran en todo el mundo y se extraen con frecuencia. Este es un túnel en la mina de sal de Kłodawa, en Polonia (créditos: Jarek Zok).

Interhalógenos

Los compuestos formados por dos o más halógenos diferentes son **interhalógenos**. Las moléculas interhalógenas están formadas por un átomo del halógeno más pesado unido por enlaces simples a un número impar de átomos del halógeno más ligero. Las estructuras de IF_3, IF_5 e IF_7 se ilustran en la Figura 18.63. Las fórmulas de otros interhalógenos, cada una de las cuales procede de la reacción de los respectivos halógenos, están en la Tabla 18.3.

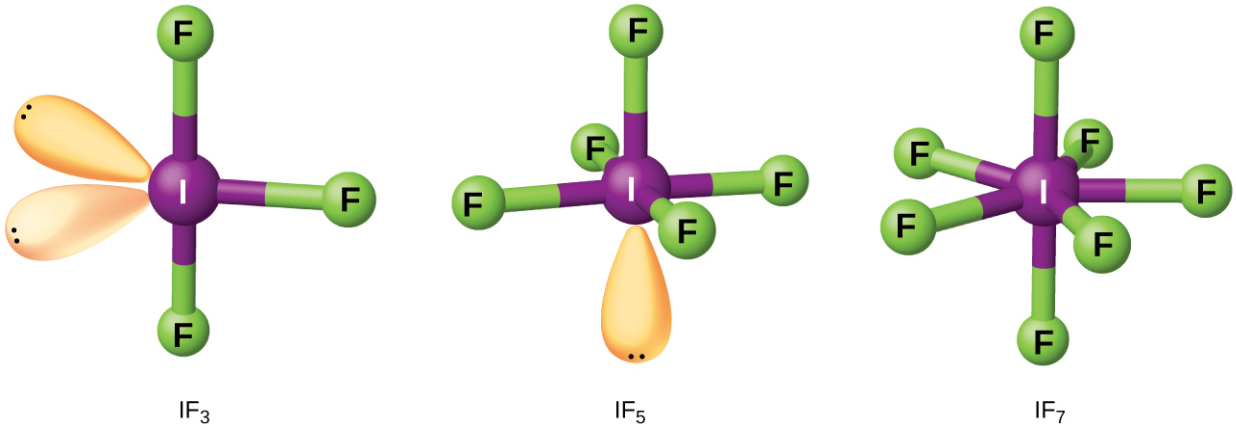


FIGURA 18.63 La estructura del IF_3 tiene forma de T (izquierda), la del IF_5 es piramidal cuadrada (centro) y la del IF_7 es bipiramidal pentagonal (derecha).

Observe en la Tabla 18.3 que el flúor es capaz de oxidar el yodo hasta su máximo estado de oxidación, 7+, mientras que el bromo y el cloro, que son más difíciles de oxidar, solo alcanzan el estado de oxidación 5+. El estado de oxidación 7+ es el límite para los halógenos. Dado que los halógenos más pequeños se agrupan en torno a uno más grande, el número máximo de átomos más pequeños posibles aumenta a medida que aumenta el radio del átomo más grande. Muchos de estos compuestos son inestables y la mayoría son extremadamente reactivos. Los interhalógenos reaccionan como los haluros que los componen; los fluoruros halógenos, por ejemplo, son agentes oxidantes más fuertes que los cloruros halógenos.

Los polihaluros iónicos de los metales alcalinos, como KI_3, $KICl_2$, $KICl_4$, $CsIBr_2$ y $CsBrCl_2$, que contienen un anión compuesto por al menos tres átomos de halógeno, están estrechamente relacionados con los interhalógenos. Como se ha visto anteriormente, la formación del anión polihaluro I_3^- es responsable de la solubilidad del yodo en

soluciones acuosas que contienen un ion de yoduro.

Interhalógenos

YX	YX_3	YX_5	YX_7
ClF(*g*)	ClF_3(*g*)	ClF_5(*g*)	
BrF(*g*)	BrF_3(*l*)	BrF_5(*l*)	
BrCl(*g*)			
IF(*s*)	IF_3(*s*)	IF_5(*l*)	IF_7(*g*)
ICl(*l*)	ICl_3(*s*)		
IBr(*s*)			

TABLA 18.3

Aplicaciones

El ion de flúor y los compuestos de flúor tienen muchos usos importantes. Los compuestos de carbono, hidrógeno y flúor están sustituyendo a los freones (compuestos de carbono, cloro y flúor) como refrigerantes. El teflón es un polímero compuesto por unidades de CF_2CF_2. El ion de fluoruro se añade a los suministros de agua y a algunos dentífricos como SnF_2 o NaF para combatir la caries. El flúor convierte parcialmente los dientes de $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ en $Ca_5(PO_4)_3F$.

El cloro es importante para blanquear la pasta de madera y la tela de algodón. El cloro reacciona con el agua para formar ácido hipocloroso, que oxida las sustancias coloreadas y las convierte en incoloras. Grandes cantidades de cloro son importantes en la cloración de hidrocarburos (sustituyendo el hidrógeno por el cloro) para producir compuestos como el tetracloruro (CCl_4), el cloroformo ($CHCl_3$) y el cloruro de etilo (C_2H_5Cl), y en la producción de policloruro de vinilo (Polyvinyl Chloride, PVC) y otros polímeros. El cloro también es importante para eliminar las bacterias en los suministros de agua de la comunidad.

El bromo es importante en la producción de ciertos tintes, y los bromuros de sodio y potasio se utilizan como sedantes. En una época, el bromuro de plata sensible a la luz era un componente de la película fotográfica.

El yodo en solución alcohólica con yoduro de potasio es un antiséptico (tintura de yodo). Las sales de yodo son esenciales para el buen funcionamiento de la glándula tiroidea; una carencia de yodo puede provocar el desarrollo de un bocio. La sal de mesa yodada contiene un 0,023% de yoduro de potasio. El yoduro de plata es útil en la siembra de nubes para inducir la lluvia; fue importante en la producción de películas fotográficas y el yodoformo, CHI_3, es un antiséptico.

18.12 Incidencia, preparación y propiedades de los gases nobles

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir las propiedades, la preparación y los usos de los gases nobles

Los elementos del grupo 18 son los gases nobles (helio, neón, argón, criptón, xenón y radón). Se ganaron el nombre de "nobles" porque se suponía que no eran reactivos, ya que tenían capas de valencia llenas. En 1962, el Dr. Neil Bartlett, de la Universidad de Columbia Británica, demostró que esta suposición era falsa.

Estos elementos están presentes en la atmósfera en pequeñas cantidades. Algunos gases naturales contienen un 1 a 2 % de helio en masa. El helio se aísla del gas natural licuando los componentes condensables, dejando solo el helio como gas. Los Estados Unidos posee la mayor parte del suministro comercial mundial de este elemento en sus

yacimientos de gas con helio. El argón, el neón, el criptón y el xenón proceden de la destilación fraccionada del aire líquido. El radón procede de otros elementos radiactivos. Más recientemente, se ha observado que este gas radiactivo está presente en cantidades muy pequeñas en suelos y minerales. Sin embargo, su acumulación en edificios bien aislados y herméticamente cerrados constituye un peligro para la salud, principalmente el cáncer de pulmón.

Los puntos de ebullición y de fusión de los gases nobles son extremadamente bajos en relación con los de otras sustancias de masas atómicas o moleculares comparables. Esto se debe a que solo están presentes las débiles fuerzas de dispersión de London, y estas fuerzas solo pueden mantener unidos a los átomos cuando el movimiento molecular es muy ligero, como ocurre a temperaturas muy bajas. El helio es la única sustancia conocida que no se solidifica al enfriarse a presión normal. Permanece en estado líquido cerca del cero absoluto (0,001 K) a presiones ordinarias, pero se solidifica a presiones elevadas.

El helio se utiliza para llenar globos y naves más ligeras que el aire porque no arde, lo que hace que su uso sea más seguro que el del hidrógeno. El helio a altas presiones no es un narcótico como el nitrógeno. Por lo tanto, las mezclas de oxígeno y helio son importantes para los buceadores que trabajan a altas presiones. El uso de una mezcla de helio y oxígeno evita el estado mental de desorientación conocido como narcosis de nitrógeno, el llamado rapto de las profundidades. El helio es importante como atmósfera inerte para la fusión y soldadura de metales fácilmente oxidables y para muchos procesos químicos sensibles al aire.

El helio líquido (punto de ebullición, 4,2 K) es un refrigerante importante para alcanzar las bajas temperaturas necesarias para la investigación criogénica, y es esencial para lograr las bajas temperaturas necesarias para producir la superconducción en los materiales superconductores tradicionales utilizados en potentes imanes y otros dispositivos. Esta capacidad de enfriamiento es necesaria para los imanes utilizados en las imágenes por resonancia magnética, un procedimiento de diagnóstico médico habitual. El otro refrigerante habitual es el nitrógeno líquido (punto de ebullición, 77 K), que es bastante más barato.

El neón es un componente de las lámparas y señales de neón. El paso de una chispa eléctrica a través de un tubo que contiene neón a baja presión genera el conocido brillo rojo del neón. Es posible cambiar el color de la luz mezclando vapor de argón o mercurio con el neón o utilizando tubos de vidrio de un color especial.

El argón era útil en la fabricación de bombillas eléctricas, ya que su menor conductividad térmica y su inercia química lo hacían preferible al nitrógeno para inhibir la vaporización del filamento de tungsteno y prolongar la vida útil de la bombilla. Los tubos fluorescentes suelen contener una mezcla de argón y vapor de mercurio. El argón es el tercer gas más abundante en el aire seco.

Los tubos de flash de criptón-xenón se utilizan para tomar fotografías de alta velocidad. Una descarga eléctrica a través de un tubo de este tipo da una luz muy intensa que solamente dura $\frac{1}{50.000}$ de un segundo. El criptón forma un difluoruro, KrF_2, que es térmicamente inestable a temperatura ambiente.

Los compuestos estables de xenón se forman cuando el xenón reacciona con el flúor. El difluoruro de xenón, XeF_2, se forma tras calentar un exceso de xenón gaseoso con flúor gaseoso y enfriarlo. El material forma cristales incoloros, que son estables a temperatura ambiente en una atmósfera seca. El tetrafluoruro de xenón, XeF_4, y el hexafluoruro de xenón, XeF_6, se preparan de forma análoga, con una cantidad estequiométrica de flúor y un exceso de flúor, respectivamente. Los compuestos con oxígeno se preparan sustituyendo los átomos de flúor de los fluoruros de xenón por oxígeno.

Cuando el XeF_6 reacciona con el agua, se produce una solución de XeO_3 y el xenón permanece en el estado de oxidación 6+:

$$\mathrm{XeF_6}(s) + 3\mathrm{H_2O}(l) \longrightarrow \mathrm{XeO_3}(aq) + 6\mathrm{HF}(aq)$$

El trióxido de xenón sólido y seco, XeO_3, es extremadamente explosivo: detonará espontáneamente. Tanto el XeF_6 como el XeO_3 se desproporcionan en solución básica, produciendo xenón, oxígeno y sales del ion de perxenato, $\mathrm{XeO_6}^{4-}$, en el que el xenón alcanza su estado de oxidación máximo de 8+.

Al parecer, el radón forma RnF_2; las pruebas de este compuesto proceden de las técnicas de rastreo radioquímico.

Los compuestos inestables de argón se forman a bajas temperaturas, pero no se conocen compuestos estables de

helio y neón.

Términos clave

alótropos dos o más formas del mismo elemento, en el mismo estado físico, con estructuras químicas diferentes

amorfo material sólido como un vidrio que no tiene un componente de repetición regular en su estructura tridimensional; un sólido pero no un cristal

anhídrido base óxido metálico que se comporta como una base frente a los ácidos

anhídrido de ácido compuesto que reacciona con el agua para formar un ácido o una solución acídica

anión bicarbonato sal del ion de hidrogenocarbonato, HCO_3^-

bismuto el miembro más pesado del grupo 15; un metal menos reactivo que otros metales representativos

borato compuesto que contiene enlaces de boro-oxígeno, normalmente con racimos o cadenas como parte de la estructura química

carbonato sal del anión CO_3^{2-}; formado a menudo por la reacción del dióxido de carbono con las bases

carbonato de hidrógeno sal del ácido carbónico, H_2CO_3 (que contiene el anión HCO_3^-) en el que se ha sustituido un átomo de hidrógeno; un carbonato ácido; también conocido como *ion de bicarbonato*

Celda de Downs celda electroquímica utilizada para la preparación comercial de sodio metálico (y cloro) a partir de cloruro de sodio fundido

celda de Hall-Héroult aparato de electrólisis utilizado para aislar el aluminio metálico puro a partir de una solución de alúmina en criolita fundida

elemento representativo elemento donde los orbitales *s* y *p* se llenan

fijación del nitrógeno formación de compuestos de nitrógeno a partir de nitrógeno molecular

fotosíntesis proceso por el que la energía luminosa promueve la reacción del agua y el dióxido de carbono para formar carbohidratos y oxígeno; esto permite a los organismos fotosintéticos almacenar energía

haluro compuesto que contiene un anión de un elemento del grupo 17 en el estado de oxidación 1- (fluoruro, F^-; cloruro, Cl^-; bromuro, Br^-; y yoduro, I^-)

haluro de hidrógeno compuesto binario formado entre el hidrógeno y los halógenos: HF, HCl, HBr y HI

hidrogenación adición de hidrógeno (H_2) para reducir un compuesto

hidróxido compuesto de un metal con el ion de hidróxido OH^- o el grupo -OH

interhalógeno compuesto formado por dos o más halógenos diferentes

metal (representativo) átomos de los elementos metálicos de los grupos 1, 2, 12, 13, 14, 15 y 16, que forman compuestos iónicos al perder electrones de sus orbitales exteriores *s* o *p*

metal alcalinotérreo cualquiera de los metales (berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario y radio) que ocupan el grupo 2 de la tabla periódica; son metales reactivos y divalentes que forman óxidos básicos

metal representativo metal entre los elementos representativos

metaloide elemento que tiene propiedades que se encuentran entre las de los metales y las de los no metales; estos elementos suelen ser semiconductores

nitrato NO_3^-; sal de ácido nítrico

óxido compuesto binario de oxígeno con otro elemento o grupo, que suele contener iones O^{2-} o el grupo -O- o =O

ozono alótropo del oxígeno; O_3

pasivación metales con una película protectora no reactiva de óxido u otro compuesto que crea una barrera para las reacciones químicas; la eliminación física o química de la película pasivante permite a los metales demostrar su reactividad química esperada

peróxido molécula que contiene dos átomos de oxígeno enlazados entre sí o como anión, O_2^{2-}

polimorfo variación de la estructura cristalina que da lugar a diferentes propiedades físicas del compuesto resultante

proceso cloro-álcali proceso de electrólisis para la síntesis de cloro e hidróxido de sodio

proceso de Frasch importante en la extracción de azufre libre de enormes depósitos subterráneos

proceso de Haber principal proceso industrial utilizado para producir amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno; implica el uso de un catalizador de hierro y elevadas temperaturas y presiones

proceso de Ostwald proceso industrial utilizado para convertir el amoníaco en ácido nítrico

Proceso de Pidgeon proceso de reducción química utilizado para producir magnesio mediante la reacción térmica del óxido de magnesio con el silicio

reacción de desproporción reacción química en la que un solo reactivo se reduce y se oxida simultáneamente; es a la vez el agente reductor y el agente oxidante

reducción química método de preparación de un metal representativo utilizando un agente reductor

silicato compuesto que contiene enlaces silicio-oxígeno, con tetraedros de silicato conectados en anillos, láminas o redes tridimensionales, dependiendo de los otros elementos que intervienen en la formación de los compuestos

sulfato SO_4^{2-}
sulfato de hidrógeno HSO_4^-
sulfito SO_3^{2-}
sulfito de hidrógeno HSO_3^-
superóxido óxido que contiene el anión O_2^-

Resumen

18.1 Periodicidad

Esta sección se centra en la periodicidad de los elementos representativos. Estos son los elementos en los que los electrones entran en los orbitales *s* y *p*. Los elementos representativos se encuentran en los grupos 1, 2 y 12 al 18. Estos elementos son metales representativos, metaloides y no metales. Los metales alcalinos (grupo 1) son muy reactivos, forman fácilmente iones con carga 1+ para formar compuestos iónicos que suelen ser solubles en agua, y reaccionan vigorosamente con el agua para formar hidrógeno gaseoso y una solución básica del hidróxido metálico. Los electrones más externos de los metales alcalinotérreos (grupo 2) son más difíciles de eliminar que el electrón externo de los metales alcalinos, lo que hace que los metales del grupo 2 sean menos reactivos que los del grupo 1. Estos elementos forman fácilmente compuestos en los que los metales presentan un estado de oxidación 2+. El zinc, el cadmio y el mercurio (grupo 12) suelen presentar el estado de oxidación del grupo 2+ (aunque el mercurio también presenta un estado de oxidación de 1+ en compuestos que contienen Hg_2^{2+}). El aluminio, el galio, el indio y el talio (grupo 13) son más fáciles de oxidar que el hidrógeno. El aluminio, el galio y el indio se presentan con un estado de oxidación 3+ (sin embargo, el talio también se presenta comúnmente como el ion de Tl^+). El estaño y el plomo forman cationes divalentes estables y compuestos covalentes en los que los metales presentan el estado de oxidación 4+.

18.2 Incidencia y preparación de los metales representativos

Debido a su reactividad química, es necesario producir los metales representativos en sus formas puras por reducción a partir de compuestos naturales. La electrólisis es importante en la producción de sodio, potasio y aluminio. La reducción química es el principal método para el aislamiento del magnesio, el zinc y el estaño. Procedimientos similares son importantes para los demás metales representativos.

18.3 Estructura y propiedades generales de los metaloides

Los elementos boro, silicio, germanio, arsénico, antimonio y telurio separan los metales de los no metales en la tabla periódica. Estos elementos, llamados metaloides o a veces semimetales, presentan propiedades características tanto de los metales como de los no metales. Las estructuras de estos elementos son similares en muchos aspectos a las de los no metales, pero los elementos son semiconductores eléctricos.

18.4 Estructura y propiedades generales de los no metales

Los no metales tienen estructuras muy diferentes a las de los metales, principalmente porque tienen una mayor electronegatividad y los electrones están enlazados más estrechamente a los átomos individuales. La mayoría de los óxidos no metálicos son anhídridos de ácido, lo que significa que reaccionan con el agua para formar soluciones acídicas. Las estructuras moleculares son comunes para la mayoría de los no metales, y varios tienen múltiples alótropos con propiedades físicas variables.

18.5 Incidencia, preparación y compuestos de hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo y su química es realmente única. Aunque tiene una reactividad química similar a la de los metales alcalinos, el hidrógeno tiene muchas de las propiedades químicas de un no metal con una electronegatividad relativamente baja. Forma hidruros iónicos con metales activos, compuestos covalentes en los que tiene un estado de oxidación de 1- con elementos menos electronegativos, y compuestos covalentes en los que tiene un estado de oxidación de 1+ con no metales más electronegativos. Reacciona de forma explosiva con el oxígeno, el flúor y el cloro, menos fácilmente con el bromo y mucho menos con el yodo, el azufre y el nitrógeno. El hidrógeno reduce los óxidos de los metales con potenciales de reducción inferiores al del cromo para formar el metal y el agua. Los haluros de hidrógeno son todos acídicos cuando se disuelven en agua.

18.6 Incidencia, preparación y propiedades de los carbonatos

El método habitual para la preparación de los

carbonatos de los metales alcalinos y alcalinotérreos es la reacción de un óxido o hidróxido con dióxido de carbono. Otros carbonatos se forman por precipitación. Los carbonatos metálicos o los carbonatos de hidrógeno, como la piedra caliza ($CaCO_3$), el antiácido Tums ($CaCO_3$) y el bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) son ejemplos comunes. Los carbonatos y los hidrogenocarbonatos se descomponen en presencia de ácidos y la mayoría se descomponen al calentarse.

18.7 Incidencia, preparación y propiedades del nitrógeno

El nitrógeno presenta estados de oxidación que van de 3- a 5+. Debido a la estabilidad del triple enlace N≡N, se requiere una gran cantidad de energía para hacer compuestos a partir del nitrógeno molecular. Los metales activos, como los metales alcalinos y los alcalinotérreos, pueden reducir el nitrógeno para formar nitruros metálicos. Los óxidos de nitrógeno y los hidruros de nitrógeno también son sustancias importantes.

18.8 Incidencia, preparación y propiedades del fósforo

El fósforo (grupo 15) suele presentar estados de oxidación de 3- con metales activos y de 3+ y 5+ con no metales más electronegativos. Los halógenos y el oxígeno oxidarán el fósforo. Los óxidos son el óxido de fósforo(V), P_4O_{10}, y el óxido de fósforo(III), P_4O_6. Los dos métodos habituales para preparar ácido ortofosfórico, H_3PO_4, son la reacción de un fosfato con ácido sulfúrico o la reacción del agua con óxido de fósforo(V). El ácido ortofosfórico es un ácido triprótico que forma tres tipos de sales.

18.9 Incidencia, preparación y compuestos del oxígeno

El oxígeno es uno de los elementos más reactivos. Esta reactividad, unida a su abundancia, hace que la química del oxígeno sea muy rica y se comprenda bien.

Los compuestos de los metales representativos con el oxígeno existen en tres categorías (1) óxidos, (2) peróxidos y superóxidos, e (3) hidróxidos. El calentamiento de los hidróxidos, nitratos o carbonatos correspondientes es el método más común para producir óxidos. El calentamiento del metal o del óxido metálico en oxígeno puede dar lugar a la formación de peróxidos y superóxidos. Los óxidos solubles se disuelven en agua para formar soluciones de hidróxidos. La mayoría de los óxidos metálicos son anhídridos de base y reaccionan con los ácidos. Los hidróxidos de los metales representativos reaccionan con los ácidos en reacciones ácido-base para formar sales y agua. Los hidróxidos tienen muchos usos comerciales.

Todos los no metales, excepto el flúor, forman múltiples óxidos. Casi todos los óxidos no metálicos son anhídridos de ácido. La acidez de los oxiácidos requiere que los átomos de hidrógeno se unan a los átomos de oxígeno de la molécula y no a otro átomo no metálico. En general, la fuerza del oxiácido aumenta con el número de átomos de oxígeno unidos al átomo no metálico y no a un hidrógeno.

18.10 Incidencia, preparación y propiedades del azufre

El azufre (grupo 16) reacciona con casi todos los metales y forma fácilmente el ion de sulfuro, S^{2-}, en el que tiene como estado de oxidación 2-. El azufre reacciona con la mayoría de los no metales.

18.11 Incidencia, preparación y propiedades de los halógenos

Los halógenos forman haluros con elementos menos electronegativos. Los haluros de los metales varían de iónicos a covalentes; los haluros de los no metales son covalentes. Los interhalógenos se forman por la combinación de dos o más halógenos diferentes.

Todos los metales representativos reaccionan directamente con los halógenos elementales o con soluciones de los ácidos hidrohalicos (HF, HCl, HBr y HI) para producir haluros metálicos representativos. Otras preparaciones de laboratorio consisten en la adición de ácidos hidrohalicos acuosos a compuestos que contienen dichos aniones básicos, como hidróxidos, óxidos o carbonatos.

18.12 Incidencia, preparación y propiedades de los gases nobles

La propiedad más significativa de los gases nobles (grupo 18) es su inactividad. Se presentan en bajas concentraciones en la atmósfera. Se utilizan como atmósferas inertes, señales de neón y como refrigerantes. Los tres gases nobles más pesados reaccionan con el flúor para formar fluoruros. Los fluoruros de xenón son los mejor caracterizados como materiales de partida para otros pocos compuestos de gases nobles.

Ejercicios

18.1 Periodicidad

1. ¿En qué se diferencian los metales alcalinos de los alcalinotérreos en cuanto a estructura atómica y propiedades generales?

2. ¿Por qué la reactividad de los metales alcalinos disminuye del cesio al litio?

3. Prediga las fórmulas de los nueve compuestos que pueden formarse cuando cada especie de la columna 1 de la tabla reacciona con cada especie de la columna 2.

1	2
Na	I
Sr	Se
Al	O

4. Prediga la mejor opción en cada una de los siguientes. Puede revisar el capítulo sobre la estructura electrónica para ver ejemplos relevantes.
(a) el más metálico de los elementos Al, Be y Ba
b) el más covalente de los compuestos NaCl, $CaCl_2$ y $BeCl_2$
(c) la menor primera energía de ionización entre los elementos Rb, K y Li
(d) el más pequeño entre Al, Al^+ y Al^{3+}
(e) el más grande entre Cs^+, Ba^{2+} y Xe

5. El cloruro de sodio y el cloruro de estroncio son sólidos blancos. ¿Cómo se puede distinguir uno de otro?

6. La reacción de la cal viva, CaO, con el agua produce cal apagada, $Ca(OH)_2$, que se utiliza ampliamente en la industria de la construcción para hacer mortero y yeso. La reacción de la cal viva y el agua es altamente exotérmica:
$\mathrm{CaO}(s) + \mathrm{H_2O}(l) \longrightarrow \mathrm{Ca(OH)_2}(s) \qquad \Delta H = -350\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$
(a) ¿Cuál es la entalpía de reacción por gramo de cal viva que reacciona?
(b) ¿Cuánto calor, en kilojulios, está asociado a la producción de 1 tonelada de cal apagada?

7. Escriba una ecuación balanceada para la reacción del estroncio elemental con cada uno de los siguientes elementos:
(a) oxígeno
(b) bromuro de hidrógeno
(c) hidrógeno
(d) fósforo
(e) el agua

8. ¿Cuántos moles de especies iónicas están presentes en 1,0 L de una solución marcada como 1,0 *M* de nitrato de mercurio(I)?

9. ¿Cuál es la masa de pescado, en kilogramos, que habría que consumir para obtener una dosis mortal de mercurio, si el pescado contiene 30 partes por millón de mercurio en peso? (Supongamos que todo el mercurio del pescado termina como cloruro de mercurio(II) en el cuerpo y que una dosis mortal es de 0,20 g de $HgCl_2$). ¿Cuántos kilos de pescado son?

10. Los elementos sodio, aluminio y cloro se encuentran en el mismo periodo.
(a) ¿Cuál tiene la mayor electronegatividad?
(b) ¿Cuál de los átomos es más pequeño?
(c) Escriba la estructura de Lewis para el compuesto covalente más sencillo que se puede formar entre el aluminio y el cloro.
(d) ¿El óxido de cada elemento será ácido, básico o anfótero?

11. ¿Reacciona el estaño metálico con el HCl?

12. ¿Qué es la plaga del estaño, también conocida como enfermedad del estaño?

13. Compare la naturaleza de los enlaces del $PbCl_2$ con la de los enlaces del $PbCl_4$.

14. ¿La reacción del rubidio con el agua es más o menos vigorosa que la del sodio? ¿Cómo se compara la velocidad de reacción del magnesio?

18.2 Incidencia y preparación de los metales representativos

15. Escriba una ecuación para la reducción del cloruro de cesio por el calcio elemental a alta temperatura.
16. ¿Por qué es necesario mantener separados el cloro y el sodio, resultantes de la electrólisis del cloruro de sodio, durante la producción de sodio metálico?
17. Proporcione ecuaciones balanceadas para la reacción global en la electrólisis del cloruro de litio fundido y para las reacciones que se producen en los electrodos. Quizás quiera repasar el capítulo sobre electroquímica para ver ejemplos relevantes.
18. La electrólisis del cloruro de sodio fundido o del cloruro de sodio acuoso produce cloro.
Calcule la masa de cloro producida a partir de 3,00 kg de cloruro de sodio en cada caso. Quizás quiera repasar el capítulo sobre electroquímica para ver ejemplos relevantes.
19. ¿Qué masa, en gramos, de hidrógeno gaseoso se forma durante la reacción completa de 10,01 g de calcio con agua?
20. ¿Cuántos gramos de oxígeno gaseoso son necesarios para reaccionar completamente con $3{,}01 \times 10^{21}$ átomos de magnesio para producir óxido de magnesio?
21. El magnesio es un metal activo; arde en forma de polvo, cintas y filamentos para proporcionar destellos de luz brillante. ¿Por qué es posible utilizar el magnesio en la construcción?
22. ¿Por qué es posible que un metal activo como el aluminio sea útil como metal estructural?
23. Describa la producción de aluminio metálico por reducción electrolítica.
24. ¿Cuál es el mineral común del estaño y cómo se separa el estaño de él?
25. Una química disuelve una muestra de 1,497 g de un tipo de metal (una aleación de Sn, Pb, Sb y Cu) en ácido nítrico, y se precipita el ácido metano, H_2SnO_3. Calienta el precipitado para expulsar el agua, lo que deja 0,4909 g de óxido de estaño(IV). ¿Cuál era el porcentaje de estaño en la muestra original?
26. Considere la producción de 100 kg de sodio metálico utilizando una corriente de 50.000 A, suponiendo un rendimiento del 100 %.
(a) ¿Cuánto tiempo se tarda en producir los 100 kg de sodio metálico?
(b) ¿Qué volumen de cloro se forma a 25 °C y 1,00 atm?
27. ¿Qué masa de magnesio se forma al hacer pasar 100.000 A por una masa fundida de $MgCl_2$ durante 1,00 h si el rendimiento de magnesio es el 85 % del rendimiento teórico?

18.3 Estructura y propiedades generales de los metaloides

28. Indique la hibridación del metaloide y la geometría molecular para cada uno de los siguientes compuestos o iones. Puede revisar los capítulos sobre enlace químico y enlace covalente avanzado para ver ejemplos relevantes.
(a) GeH_4
(b) SbF_3
(c) $Te(OH)_6$
(d) H_2Te
(e) GeF_2
(f) $TeCl_4$
(g) SiF_6^{2-}
(h) $SbCl_5$
(i) TeF_6
29. Escriba una estructura de Lewis para cada una de las siguientes moléculas o iones. Quizás quiera repasar el capítulo sobre enlace químico.
(a) H_3BPH_3
(b) BF_4^-
(c) BBr_3
(d) $B(CH_3)_3$
(e) $B(OH)_3$

30. Describa la hibridación del boro y la estructura molecular sobre el boro en cada uno de los siguientes:
(a) H_3BPH_3
(b) BF_4^-
(c) BBr_3
(d) $B(CH_3)_3$
(e) $B(OH)_3$

31. Utilizando solo la tabla periódica, escriba la configuración de electrones completa del silicio, incluyendo los orbitales vacíos en la capa de valencia. Quizás quiera repasar el capítulo sobre la estructura de electrones.

32. Escriba una estructura de Lewis para cada una de las siguientes moléculas e iones:
(a) $(CH_3)_3SiH$
(b) SiO_4^{4-}
(c) Si_2H_6
(d) $Si(OH)_4$
(e) SiF_6^{2-}

33. Describa la hibridación del silicio y la estructura molecular de las siguientes moléculas e iones:
(a) $(CH_3)_3SiH$
(b) SiO_4^{4-}
(c) Si_2H_6
(d) $Si(OH)_4$
(e) SiF_6^{2-}

34. Describa la hibridación y el enlace de un átomo de silicio en el silicio elemental.

35. Clasifique cada una de las siguientes moléculas como polares o no polares. Quizás quiera repasar el capítulo sobre enlace químico.
(a) SiH_4
(b) Si_2H_6
(c) $SiCl_3H$
(d) SiF_4
(e) $SiCl_2F_2$

36. El silicio reacciona con el azufre a temperaturas elevadas. Si 0,0923 g de silicio reaccionan con el azufre para dar 0,3030 g de sulfuro de silicio, determine la fórmula empírica del sulfuro de silicio.

37. Nombre cada uno de los siguientes compuestos:
(a) TeO_2
(b) Sb_2S_3
(c) GeF_4
(d) SiH_4
(e) GeH_4

38. Escriba una ecuación balanceada para la reacción del boro elemental con cada uno de los siguientes elementos (la mayoría de estas reacciones requieren alta temperatura):
(a) F_2
(b) O_2
(c) S
(d) Se
(e) Br_2

39. ¿Por qué el boro está limitado a un número de coordinación máximo de cuatro en sus compuestos?

40. Escriba la fórmula para cada uno de los siguientes compuestos:
(a) dióxido de silicio
(b) tetrayoduro de silicio
(c) silano
(d) carburo de silicio
(e) siliciuro de magnesio

41. A partir de los datos del Apéndice G, determine el cambio de entalpía estándar y el cambio de energía libre estándar para cada una de las siguientes reacciones:
(a) $BF_3(g) + 3H_2O(l) \longrightarrow B(OH)_3(s) + 3HF(g)$
(b) $BCl_3(g) + 3H_2O(l) \longrightarrow B(OH)_3(s) + 3HCl(g)$
(c) $B_2H_6(g) + 6H_2O(l) \longrightarrow 2B(OH)_3(s) + 6H_2(g)$

42. Un hidruro de silicio preparado por la reacción de Mg_2Si con ácido ejerció una presión de 306 torr a 26 °C en un bulbo con un volumen de 57,0 mL. Si la masa del hidruro era de 0,0861 g, ¿cuál es su masa molecular? ¿Cuál es la fórmula molecular del hidruro?

43. Supongamos que descubre un diamante completamente encerrado en una roca de silicato. ¿Cómo se puede liberar químicamente el diamante sin dañarlo?

18.4 Estructura y propiedades generales de los no metales

44. El carbono forma una serie de alótropos, dos de los cuales son el grafito y el diamante. El silicio tiene una estructura de diamante. ¿Por qué no existe ningún alótropo del silicio con estructura de grafito?

45. El nitrógeno en la atmósfera existe como moléculas diatómicas muy estables. ¿Por qué el fósforo forma moléculas P_4 menos estables en lugar de moléculas P_2?

46. Escriba ecuaciones químicas balanceadas para la reacción de los siguientes anhídridos de ácido con agua:
(a) SO_3
(b) N_2O_3
(c) Cl_2O_7
(d) P_4O_{10}
(e) NO_2

47. Determine el número de oxidación de cada elemento en cada uno de los siguientes compuestos:
(a) HCN
(b) OF_2
(c) $AsCl_3$

48. Determine el estado de oxidación del azufre en cada uno de los siguientes:
(a) SO_3
(b) SO_2
(c) SO_3^{2-}

49. Ordene los siguientes elementos en orden de aumento de electronegatividad: F; Cl; O; y S.

50. ¿Por qué el fósforo blanco está formado por moléculas tetraédricas P_4 mientras que el nitrógeno está formado por moléculas diatómicas N_2?

18.5 Incidencia, preparación y compuestos de hidrógeno

51. ¿Por qué el hidrógeno no presenta el estado de oxidación 1- cuando se une a los no metales?

52. La reacción del hidruro de calcio, CaH_2, con el agua puede caracterizarse como una reacción ácido-base de Lewis:
$CaH_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq) + 2H_2(g)$
Identifique el ácido de Lewis y la base de Lewis entre los reactivos. La reacción es también una reacción de reducción-oxidación. Identifique el agente oxidante, el agente reductor y los cambios en el número de oxidación que se producen en la reacción.

53. Al dibujar las estructuras de Lewis, aprendemos que un átomo de hidrógeno solo forma un enlace en un compuesto covalente. ¿Por qué?

54. ¿Qué masa de CaH_2 es necesaria para reaccionar con el agua y proporcionar suficiente hidrógeno gaseoso para llenar un globo a 20 °C y 0,8 atm de presión con un volumen de 4,5 L? La ecuación balanceada es:
$CaH_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq) + 2H_2(g)$

55. ¿Qué masa de hidrógeno gaseoso resulta de la reacción de 8,5 g de KH con agua?
$KH + H_2O \longrightarrow KOH + H_2$

18.6 Incidencia, preparación y propiedades de los carbonatos

56. El carbono forma el ion de CO_3^{2-}, sin embargo el silicio no forma un ion análogo de SiO_3^{2-}. ¿Por qué?

57. Complete y balancee las siguientes ecuaciones químicas:

(a) endurecimiento del yeso que contiene cal apagada

$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow$

(b) eliminación del dióxido de azufre de los gases de combustión de las plantas eléctricas

$CaO + SO_2 \longrightarrow$

(c) reacción del polvo de hornear que produce gas de dióxido de carbono y hace que el pan crezca

$NaHCO_3 + NaH_2PO_4 \longrightarrow$

58. Calentar una muestra de $Na_2CO_3 \cdot xH_2O$ que pesa 4,640 g hasta la eliminación del agua de hidratación deja 1,720 g de Na_2CO_3 anhidro. ¿Cuál es la fórmula del compuesto hidratado?

18.7 Incidencia, preparación y propiedades del nitrógeno

59. Escriba las estructuras de Lewis para cada una de las siguientes:

(a) NH^{2-}

(b) N_2F_4

(c) NH_2^-

(d) NF_3

(e) N_3^-

60. Para cada una de las siguientes, indique la hibridación del átomo de nitrógeno (para N_3^-, el nitrógeno central).

(a) N_2F_4

(b) NH_2^-

(c) NF_3

(d) N_3^-

61. Explique cómo el amoníaco puede funcionar tanto como una base de Brønsted como una base de Lewis.

62. Determine el estado de oxidación del nitrógeno en cada uno de los siguientes. Quizás quiera repasar el capítulo sobre enlace químico para ver ejemplos relevantes.

(a) NCl_3

(b) ClNO

(c) N_2O_5

(d) N_2O_3

(e) NO_2^-

(f) N_2O_4

(g) N_2O

(h) NO_3^-

(i) HNO_2

(j) HNO_3

63. Para cada una de las siguientes, dibuje la estructura de Lewis, prediga el ángulo de enlace del ONO y dé la hibridación del nitrógeno. Quizás quiera repasar los capítulos sobre enlace químico y las teorías avanzadas del enlace covalente para ver ejemplos relevantes.

(a) NO_2

(b) NO_2^-

(c) NO_2^+

64. ¿Cuántos gramos de amoníaco gaseoso producirá la reacción de 3,0 g de hidrógeno gaseoso y 3,0 g de nitrógeno gaseoso?

65. Aunque el PF_5 y el AsF_5 son estables, el nitrógeno no forma moléculas de NF_5. Explique esta diferencia entre los miembros de un mismo grupo.

66. El punto de equivalencia para la valoración de una muestra de 25,00 mL de solución de CsOH con 0,1062 *M de* HNO_3 está en 35,27 mL. ¿Cuál es la concentración de la solución de CsOH?

18.8 Incidencia, preparación y propiedades del fósforo

67. Escriba la estructura de Lewis para cada uno de los siguientes. Quizás quiera repasar el capítulo sobre enlace químico y geometría molecular.
(a) PH_3
(b) PH_4^+
(c) P_2H_4
(d) PO_4^{3-}
(e) PF_5

68. Describa la estructura molecular de cada una de las siguientes moléculas o iones enumerados. Quizás quiera repasar el capítulo sobre enlace químico y geometría molecular.
(a) PH_3
(b) PH_4^+
(c) P_2H_4
(d) PO_4^{3-}

69. Complete y balancee cada una de las siguientes ecuaciones químicas. (En algunos casos, puede haber más de una respuesta correcta).
(a) $P_4 + Al \longrightarrow$
(b) $P_4 + Na \longrightarrow$
(c) $P_4 + F_2 \longrightarrow$
(d) $P_4 + Cl_2 \longrightarrow$
(e) $P_4 + O_2 \longrightarrow$
(f) $P_4O_6 + O_2 \longrightarrow$

70. Describa la hibridación del fósforo en cada uno de los siguientes compuestos: P_4O_{10}, P_4O_6, PH_4I (un compuesto iónico), PBr_3, H_3PO_4, H_3PO_3, PH_3, y P_2H_4. Quizás quiera repasar el capítulo sobre las teorías avanzadas del enlace covalente.

71. ¿Qué volumen de 0,200 *M* de NaOH es necesario para neutralizar la solución producida al disolver 2,00 g de PCl_3 es un exceso de agua? Observe que cuando se valora el H_3PO_3 en estas condiciones, solo reacciona un protón de la molécula de ácido.

72. ¿Qué cantidad de $POCl_3$ puede formarse a partir de 25,0 g de PCl_5 y la cantidad adecuada de H_2O?

73. ¿Cuántas toneladas de $Ca_3(PO_4)_2$ son necesarios para preparar 5,0 toneladas de fósforo si el rendimiento es del 90 %?

74. Escriba ecuaciones que muestren la ionización secuencial del ácido fosforoso.

75. Dibuje las estructuras de Lewis y describa la geometría de los siguientes:
(a) PF_4^+
(b) PF_5
(c) PF_6^-
(d) POF_3

76. ¿Por qué el ácido fosforoso solo forma dos series de sales, a pesar de que la molécula contiene tres átomos de hidrógeno?

77. Asigna un estado de oxidación al fósforo en cada uno de los siguientes casos:
(a) NaH_2PO_3
(b) PF_5
(c) P_4O_6
(d) K_3PO_4
(e) Na_3P
(f) $Na_4P_2O_7$

78. El ácido fosfórico, uno de los ácidos utilizados en algunas bebidas de cola, se produce por la reacción del óxido de fósforo(V), un óxido acídico, con el agua. El óxido de fósforo(V) se prepara mediante la combustión del fósforo.
(a) Escriba la fórmula empírica del óxido de fósforo(V).
(b) ¿Cuál es la fórmula molecular del óxido de fósforo(V) si la masa molar es de aproximadamente 280.
(c) Escriba ecuaciones balanceadas para la producción de óxido de fósforo(V) y ácido fosfórico.
(d) Determine la masa de fósforo necesaria para hacer $1{,}00 \times 10^4$ kg de ácido fosfórico, suponiendo un rendimiento del 98,85 %.

18.9 Incidencia, preparación y compuestos del oxígeno

79. Prediga el producto de la combustión del francio en el aire.
80. Describa mediante ecuaciones la reacción del agua con el potasio y con el óxido de potasio.
81. Escriba ecuaciones químicas balanceadas para las siguientes reacciones:
(a) zinc metálico calentado en una corriente de oxígeno gaseoso
(b) carbonato de zinc calentado hasta que deje de perder masa
(c) carbonato de zinc añadido a una solución de ácido acético, CH_3CO_2H
(d) zinc añadido a una solución de ácido bromhídrico
82. Escriba ecuaciones químicas balanceadas para las siguientes reacciones:
(a) cadmio quemado en el aire
(b) cadmio elemental añadido a una solución de ácido clorhídrico
(c) hidróxido de cadmio añadido a una solución de ácido acético, CH_3CO_2H
83. Ilustre la naturaleza anfótera del hidróxido de aluminio citando las ecuaciones adecuadas.
84. Escriba ecuaciones químicas balanceadas para las siguientes reacciones:
(a) aluminio metálico quemado en el aire
(b) aluminio elemental calentado en una atmósfera de cloro
(c) aluminio calentado en bromuro de hidrógeno gaseoso
(d) hidróxido de aluminio añadido a una solución de ácido nítrico
85. Escriba ecuaciones químicas balanceadas para las siguientes reacciones:
(a) óxido de sodio añadido al agua
(b) carbonato de cesio añadido a un exceso de una solución acuosa de HF
(c) óxido de aluminio añadido a una solución acuosa de $HClO_4$
(d) una solución de carbonato de sodio añadida a una solución de nitrato de bario
(e) titanio metálico resultante de la reacción del tetracloruro de titanio con el sodio elemental
86. ¿Qué volumen de solución de 0,250 *M* del H_2SO_4 se necesita para neutralizar una solución que contiene 5,00 g de $CaCO_3$?
87. ¿Cuál ácido es más fuerte, $HClO_4$ o $HBrO_4$? ¿Por qué?
88. Escriba una ecuación química balanceada para la reacción de un exceso de oxígeno con cada uno de los siguientes elementos. Recuerde que el oxígeno es un fuerte agente oxidante y tiende a oxidar un elemento hasta su máximo estado de oxidación.
(a) Mg
(b) Rb
(c) Ga
(d) C_2H_2
(e) CO
89. ¿Cuál es el ácido más fuerte, H_2SO_4 o H_2SeO_4? ¿Por qué? Quizás quiera repasar el capítulo sobre el equilibrio ácido-base.

18.10 Incidencia, preparación y propiedades del azufre

90. Explique por qué el sulfuro de hidrógeno es un gas a temperatura ambiente, mientras que el agua, que tiene una masa molecular menor, es un líquido.
91. Indique la hibridación y el estado de oxidación del azufre en el SO_2, en el SO_3 y en el H_2SO_4.
92. ¿Cuál ácido es más fuerte, $NaHSO_3$ o $NaHSO_4$?

93. Determine el estado de oxidación del azufre en el SF_6, SO_2F_2 y KHS.
94. ¿Cuál ácido es más fuerte, el ácido sulfuroso o el ácido sulfúrico? ¿Por qué?
95. El oxígeno forma dobles enlaces en el O_2, pero el azufre forma enlaces simples en el S_8. ¿Por qué?
96. Indique la estructura de Lewis de cada uno de los siguientes elementos:
(a) SF_4
(b) K_2SO_4
(c) SO_2Cl_2
(d) H_2SO_3
(e) SO_3
97. Escriba dos ecuaciones químicas balanceadas en las que el ácido sulfúrico actúe como agente oxidante.
98. Explique por qué el ácido sulfúrico, H_2SO_4, que es una molécula covalente, se disuelve en agua y produce una solución que contiene iones.
99. ¿Cuántos gramos de sales de Epsom ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) se formarán a partir de 5,0 kg de magnesio?

18.11 Incidencia, preparación y propiedades de los halógenos

100. ¿Qué significa que los haluros de mercurio(II) son electrolitos débiles?
101. ¿Por qué el $SnCl_4$ no está clasificado como una sal?
102. Todas las reacciones siguientes son similares a las de los productos químicos industriales. Complete y balancee las ecuaciones de estas reacciones:
(a) reacción de una base débil y un ácido fuerte
$$NH_3 + HClO_4 \longrightarrow$$
(b) preparación de una sal de plata soluble para el revestimiento de plata
$$Ag_2CO_3 + HNO_3 \longrightarrow$$
(c) preparación de hidróxido de estroncio por electrólisis de una solución de cloruro de estroncio
$$SrCl_2(aq) + H_2O(l) \xrightarrow{\text{electrólisis}}$$
103. ¿Cuál ácido es más fuerte, $HClO_3$ o $HBrO_3$? ¿Por qué?
104. ¿Cuál es la hibridación del yodo en IF_3 e IF_5?
105. Prediga las geometrías moleculares y dibuje las estructuras de Lewis para cada uno de los siguientes. Quizás quiera repasar el capítulo sobre enlace químico y geometría molecular.
(a) IF_5
(b) I_3^-
(c) PCl_5
(d) SeF_4
(e) ClF_3
106. ¿Qué halógeno tiene la mayor energía de ionización? ¿Es esto lo que podría predecir basándose en lo que ha aprendido sobre las propiedades periódicas?
107. Nombre cada uno de los siguientes compuestos:
(a) BrF_3
(b) $NaBrO_3$
(c) PBr_5
(d) $NaClO_4$
(e) KClO
108. Explique por qué, a temperatura ambiente, el flúor y el cloro son gases, el bromo es un líquido y el yodo es un sólido.
109. ¿Cuál es el estado de oxidación del halógeno en cada uno de los siguientes?
(a) H_5IO_6
(b) IO_4^-
(c) ClO_2
(d) ICl_3
(e) F_2

110. La concentración fisiológica de suero salino (es decir, la concentración de cloruro de sodio en nuestro cuerpo) es de aproximadamente 0,16 *M*. La solución salina para las lentes de contacto se prepara para que coincida con la concentración fisiológica. Si compra 25 mL de solución salina para lentes de contacto, ¿cuántos gramos de cloruro sódico ha comprado?

18.12 Incidencia, preparación y propiedades de los gases nobles

111. Indique la hibridación del xenón en cada uno de los siguientes casos. Quizás quiera revisar el capítulo sobre las teorías avanzadas del enlace covalente.
(a) XeF_2
(b) XeF_4
(c) XeO_3
(d) XeO_4
(e) $XeOF_4$

112. ¿Cuál es la estructura molecular de cada una de las siguientes moléculas? Quizás quiera repasar el capítulo sobre enlace químico y geometría molecular.
(a) XeF_2
(b) XeF_4
(c) XeO_3
(d) XeO_4
(e) $XeOF_4$

113. Indique si cada una de las siguientes moléculas es polar o no polar. Quizás quiera repasar el capítulo sobre enlace químico y geometría molecular.
(a) XeF_2
(b) XeF_4
(c) XeO_3
(d) XeO_4
(e) $XeOF_4$

114. ¿Cuál es el estado de oxidación del gas noble en cada uno de los siguientes? Quizás quiera repasar el capítulo sobre enlace químico y geometría molecular.
(a) XeO_2F_2
(b) KrF_2
(c) XeF_3^+
(d) XeO_6^{4-}
(e) XeO_3

115. Se calentó una mezcla de xenón y flúor. Una muestra del sólido blanco que se formó reaccionó con hidrógeno para dar 81 mL de xenón (a STP) y fluoruro de hidrógeno, que se recogió en agua, dando una solución de ácido fluorhídrico. Se tituló la solución de ácido fluorhídrico y se necesitaron 68,43 mL de 0,3172 *M* de hidróxido de sodio para alcanzar el punto de equivalencia. Determine la fórmula empírica del sólido blanco y escriba ecuaciones químicas balanceadas para las reacciones en las que interviene el xenón.

116. Las soluciones básicas de Na_4XeO_6 son potentes oxidantes. ¿Qué masa de $Mn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ reacciona con 125,0 mL de una solución básica de 0,1717 *M* de Na_4XeO_6 que contiene un exceso de hidróxido de sodio si los productos incluyen Xe y solución de permanganato de sodio?

CAPÍTULO 19

Metales de transición y química de coordinación

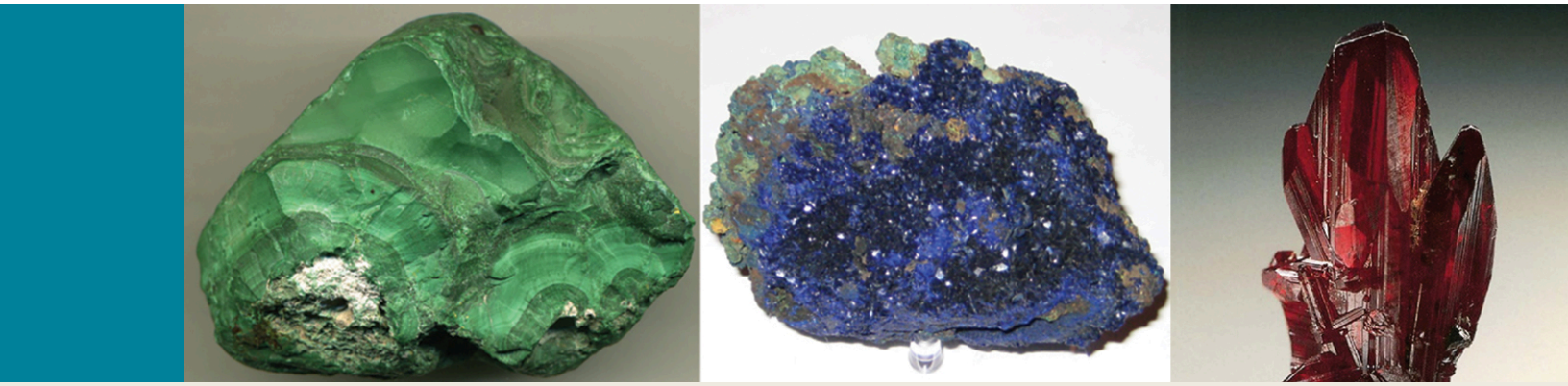


FIGURA 19.1 Los metales de transición suelen formar complejos de colores vibrantes. Los minerales malaquita (verde), azurita (azul) y proustita (rojo) son algunos ejemplos (créditos: foto de la izquierda: modificación del trabajo de James St. John; foto del centro: modificación del trabajo de Stephanie Clifford; foto de la derecha: modificación del trabajo de Terry Wallace).

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

19.1 Incidencia, preparación y propiedades de los metales de transición y sus compuestos

19.2 Química de coordinación de los metales de transición

19.3 Propiedades espectroscópicas y magnéticas de los compuestos de coordinación

INTRODUCCIÓN Tenemos contacto diario con muchos metales de transición. El hierro está presente en todas partes, desde las anillas de su cuaderno de espiral y los cubiertos de su cocina hasta los automóviles, los barcos, los edificios y la hemoglobina de su sangre. El titanio es útil en la fabricación de productos ligeros y duraderos, como marcos de bicicleta, caderas artificiales y joyas. El cromo es útil como revestimiento protector en las instalaciones de fontanería y en los detalles de automóviles.

Además de utilizarse en sus formas elementales puras, muchos compuestos que contienen metales de transición tienen otras numerosas aplicaciones. El nitrato de plata se utiliza para crear espejos, el silicato de circonio proporciona fricción en los frenos de los automóviles y muchos agentes importantes para combatir el cáncer, como el fármaco cisplatino y especies afines, son compuestos de platino.

La variedad de propiedades que presentan los metales de transición se debe a sus complejas capas de valencia. A diferencia de la mayoría de los metales del grupo principal, en los que normalmente se observa un solo estado de oxidación, la estructura de la capa de valencia de los metales de transición significa que suelen presentarse en varios estados de oxidación estables diferentes. Además, las transiciones de electrones en estos elementos pueden corresponderse con la absorción de fotones en el espectro electromagnético visible, dando lugar a compuestos coloreados. Debido a estos comportamientos, los metales de transición presentan una química rica y fascinante.

19.1 Incidencia, preparación y propiedades de los metales de transición y sus compuestos

Los metales de transición se definen como aquellos elementos que tienen (o forman fácilmente) orbitales *d* parcialmente llenos. Como se muestra en la Figura 19.2, los **elementos del bloque *d*** de los grupos 3 a 11 son elementos de transición. Los **elementos del bloque *f***, también llamados *metales de transición interna* (los lantánidos y los actínidos), también cumplen este criterio porque el orbital *d* está parcialmente ocupado antes que los orbitales *f*. Los orbitales *d* se llenan con la familia del cobre (grupo 11); por esta razón, la siguiente familia (grupo 12) no son técnicamente elementos de transición. Sin embargo, los elementos del grupo 12 presentan algunas de las mismas propiedades químicas y suelen incluirse en los debates sobre los metales de transición. Algunos

químicos tratan los elementos del grupo 12 como metales de transición.

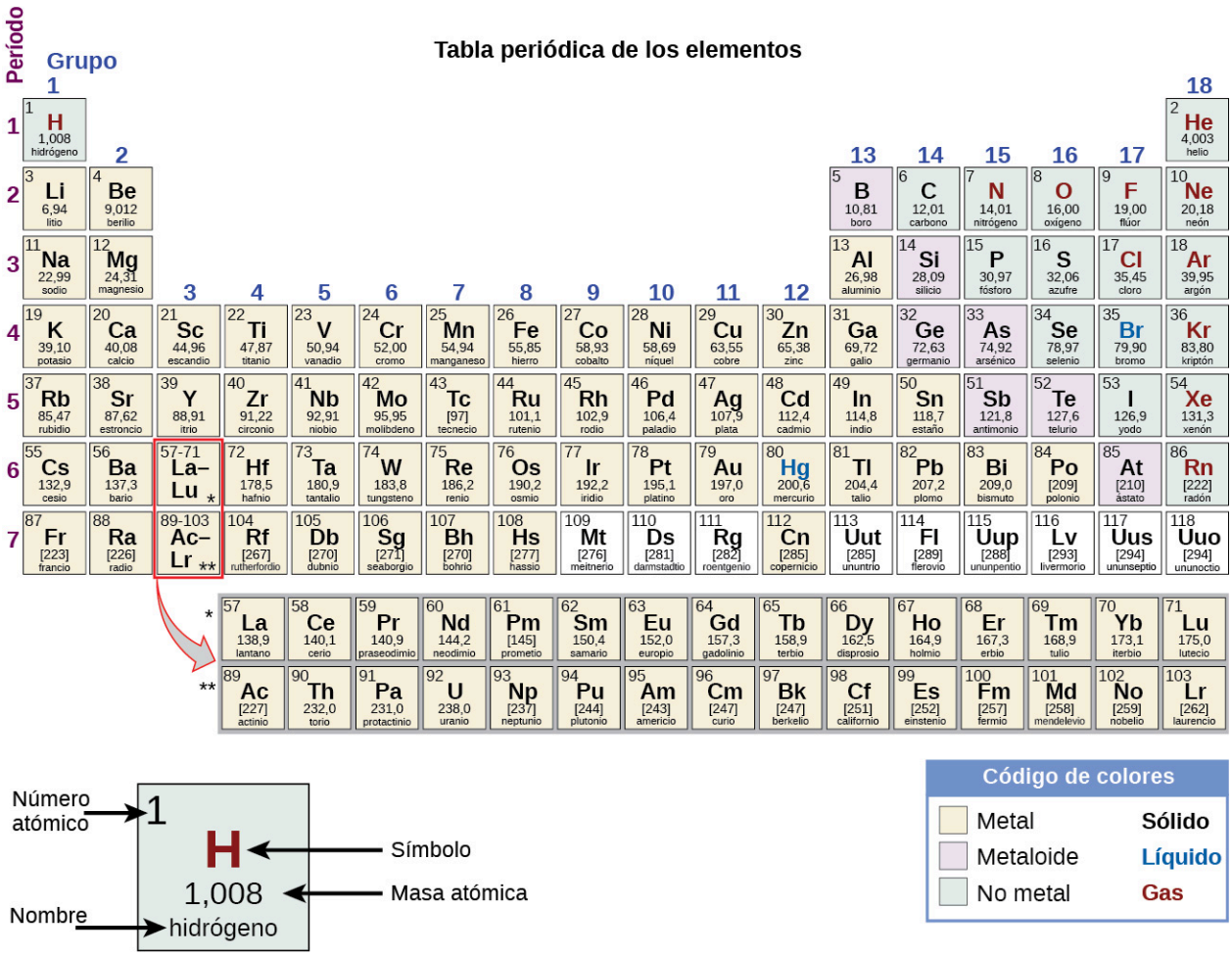


FIGURA 19.2 Los metales de transición se encuentran en los grupos 3 al 11 de la tabla periódica. Los metales de transición interiores se encuentran en las dos filas situadas debajo del cuerpo de la tabla.

Los elementos del bloque *d* se dividen en la **primera serie de transición** (los elementos Sc al Cu), la **segunda serie de transición** (los elementos Y al Ag) y la **tercera serie de transición** (el elemento La y los elementos Hf al Au). El actinio, Ac, es el primer miembro de la **cuarta serie de transición**, que incluye también el Rf y el Rg.

Los elementos del bloque *f* son los elementos Ce al Lu, que constituyen la **serie de lantánidos** (o **serie de los lantanoides**), y los elementos Th al Lr, que constituyen la **serie de los actínidos** (o **serie de los actinoides**). Como el lantano se comporta de forma muy parecida a los elementos lantánidos, se considera un elemento lantánido, aunque su configuración de electrones lo convierte en el primer miembro de la tercera serie de transición. Del mismo modo, el comportamiento del actinio hace que forme parte de la serie de los actínidos, aunque su configuración de electrones lo convierte en el primer miembro de la cuarta serie de transición.

EJEMPLO 19.1

Electrones de valencia en los metales de transición

Repase cómo escribir las configuraciones electrónicas, tratadas en el capítulo sobre estructura electrónica y propiedades periódicas de los elementos. Recordemos que para los metales de transición y de transición interna, es necesario eliminar los electrones *s* antes que los electrones *d* o *f*. A continuación, para cada ion, indique la configuración de electrones:

(a) cerio(III)

b) plomo(II)

(c) Ti^{2+}

(d) Am^{3+}

(e) Pd^{2+}

Para los ejemplos que son metales de transición, determine a qué serie pertenecen.

Solución

En el caso de los iones, los electrones *s* de valencia se pierden antes que los electrones *d* o *f*.

(a) $Ce^{3+}[Xe]4f^1$; Ce^{3+} es un elemento de transición interno de la serie de los lantánidos.

(b) $Pb^{2+}[Xe]6s^25d^{10}4f^{14}$; los electrones se pierden del orbital *p*. Es un elemento del grupo principal.
(c) titanio(II) $[Ar]3d^2$; primera serie de transición

(d) americio (III) $[Rn]5f^6$; actínido

(e) paladio(II) $[Kr]4d^8$; segunda serie de transición

Compruebe lo aprendido

Dé un ejemplo de un ion de la primera serie de transición sin electrones *d*.

Respuesta:

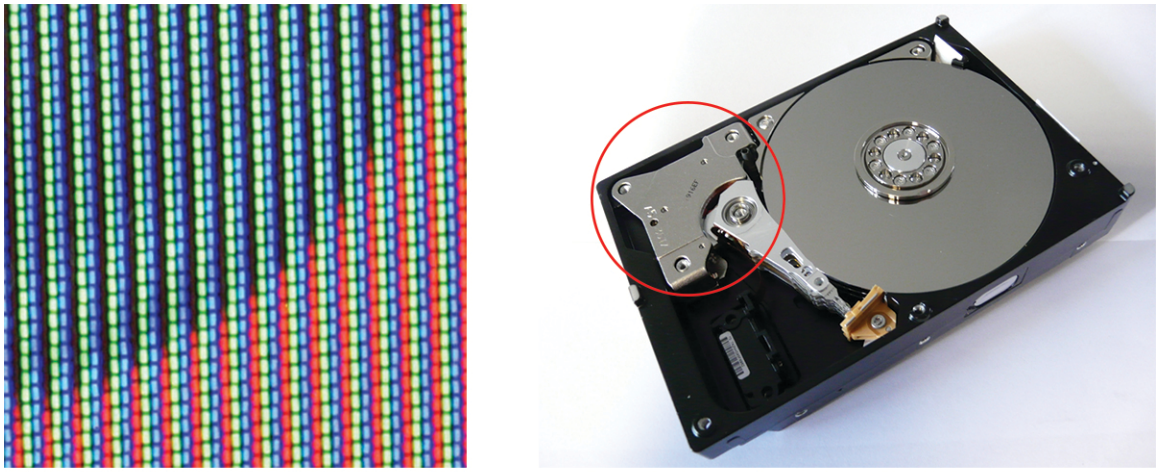
V^{5+} es una posibilidad. Otros ejemplos son Sc^{3+}, Ti^{4+}, Cr^{6+} y Mn^{7+}.

La química en la vida cotidiana

Usos de los lantánidos en dispositivos

Los lantánidos (elementos 57 al 71) son bastante abundantes en la corteza terrestre, a pesar de su caracterización histórica como **elementos de tierras raras**. El tulio, el lantanoide más raro de la naturaleza, es más común en la corteza terrestre que la plata ($4,5 \times 10^{-5}$ % frente al $0,79 \times 10^{-5}$ % en masa). Hay 17 elementos de tierras raras, que consisten en los 15 lantanoides más el escandio y el itrio. Se denominan raros porque antiguamente eran difíciles de extraer económicamente, por lo que era raro tener una muestra pura; debido a las propiedades químicas similares, es difícil separar un lantánido de los demás. Sin embargo, los nuevos métodos de separación, como las resinas de intercambio iónico similares a las que se encuentran en los descalcificadores domésticos, hacen que la separación de estos elementos sea más fácil y económica. La mayoría de los minerales que contienen estos elementos tienen bajas concentraciones de todos los elementos de tierras raras mezclados.

Las aplicaciones comerciales de los lantánidos están creciendo rápidamente. Por ejemplo, el europio es importante en las pantallas planas de los monitores de computadora, los teléfonos móviles y los televisores. El neodimio es útil en los discos duros de las computadoras portátiles y en los procesos que convierten el crudo en gasolina (Figura 19.3). El holmio se encuentra en equipos dentales y médicos. Además, muchas tecnologías energéticas alternativas dependen en gran medida de los lantanoides. El neodimio y el disprosio son componentes clave de los motores de los vehículos híbridos y de los imanes utilizados en las turbinas eólicas.



(a) (b)

FIGURA 19.3 (a) El europio se utiliza en las pantallas de los televisores, los monitores de las computadoras y los teléfonos móviles. (b) Los imanes de neodimio se encuentran habitualmente en los discos duros de las computadoras (créditos b: modificación del trabajo de "KUERT Datenrettung"/Flickr).

Como la demanda de materiales de lantánidos ha aumentado más rápido que la oferta, los precios también han subido. En 2008, el disprosio costaba 110 dólares / kg; en 2014, el precio había aumentado a 470 dólares / kg. Aumentar el suministro de elementos lantanoides es uno de los retos más importantes a los que se enfrentan las industrias que dependen de las propiedades ópticas y magnéticas de estos materiales.

Los elementos de transición tienen muchas propiedades en común con otros metales. Casi todos son sólidos duros y de alta fusión que conducen bien el calor y la electricidad. Forman fácilmente aleaciones y pierden electrones para formar cationes estables. Además, los metales de transición forman una gran variedad de **compuestos de coordinación** estables, en los que el átomo o ion metálico central actúa como un ácido de Lewis y acepta uno o más pares de electrones. Muchas moléculas e iones diferentes pueden donar pares solitarios al centro metálico, sirviendo como bases de Lewis. En este capítulo, nos centraremos principalmente en el comportamiento químico de los elementos de la primera serie de transición.

Propiedades de los elementos de transición

Los metales de transición presentan una amplia gama de comportamientos químicos. Como se desprende de sus potenciales de reducción (vea el Apéndice H), algunos metales de transición son fuertes agentes reductores, mientras que otros tienen una reactividad muy baja. Por ejemplo, los lantánidos forman todos cationes acuosos estables 3+. La fuerza impulsora de estas oxidaciones es similar a la de los metales alcalinotérreos como el Be o el Mg, formando Be^{2+} y Mg^{2+}. Por otro lado, materiales como el platino y el oro tienen potenciales de reducción mucho mayores. Su capacidad para resistir la oxidación los convierte en materiales útiles para la construcción de circuitos y joyas.

Los iones de los elementos más ligeros del bloque *d*, como el Cr^{3+}, el Fe^{3+} y el Co^{2+}, forman coloridos iones hidratados que son estables en el agua. Sin embargo, los iones del periodo inmediatamente inferior a estos (Mo^{3+}, Ru^{3+} e Ir^{2+}) son inestables y reaccionan fácilmente con el oxígeno del aire. La mayoría de los iones simples y estables en el agua formados por los elementos más pesados del bloque *d* son oxianiones como MoO_4^{2-} y ReO_4^-.

El rutenio, el osmio, el rodio, el iridio, el paladio y el platino son los **metales del grupo del platino**. Con dificultad, forman cationes simples que son estables en agua y, a diferencia de los elementos anteriores de la segunda y tercera serie de transición, no forman oxianiones estables.

Tanto los elementos del bloque *d* como los del bloque *f* reaccionan con los no metales para formar compuestos binarios; a menudo es necesario calentarlos. Estos elementos reaccionan con los halógenos para formar una variedad de haluros cuyo estado de oxidación va de 1+ a 6+. Al calentarse, el oxígeno reacciona con todos los elementos de transición excepto el paladio, el platino, la plata y el oro. Los óxidos de estos últimos metales pueden

formarse con otros reactivos, pero se descomponen al calentarse. Los elementos del bloque *f*, los elementos del grupo 3 y los elementos de la primera serie de transición, excepto el cobre, reaccionan con soluciones acuosas de ácidos, formando gas hidrógeno y soluciones de las sales correspondientes.

Los metales de transición pueden formar compuestos con una amplia gama de estados de oxidación. Algunos de los estados de oxidación observados de los elementos de la primera serie de transición se muestran en la Figura 19.4. A medida que nos desplazamos de izquierda a derecha por la primera serie de transición, vemos que el número de estados de oxidación comunes aumenta al principio hasta alcanzar un máximo hacia la mitad de la tabla, y luego disminuye. Los valores de la tabla son valores típicos; hay otros valores conocidos, y es posible sintetizar nuevas adiciones. Por ejemplo, en 2014, los investigadores lograron sintetizar un nuevo estado de oxidación del iridio (9+).

21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
								1+	
		2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+
3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	
	4+	4+	4+	4+					
		5+							
			6+	6+	6+				
				7+					

FIGURA 19.4 Los metales de transición de la primera serie de transición pueden formar compuestos con diferentes estados de oxidación.

Para los elementos que van del escandio al manganeso (la primera mitad de la primera serie de transición), el estado de oxidación más alto corresponde a la pérdida de todos los electrones en los orbitales *s* y *d* de sus capas de valencia. El ion de titanio(IV), por ejemplo, se forma cuando el átomo de titanio pierde sus dos electrones 3*d* y dos 4*s*. Estos estados de oxidación más altos son las formas más estables del escandio, el titanio y el vanadio. Sin embargo, no es posible seguir eliminando todos los electrones de valencia de los metales a medida que se avanza en la serie. Se sabe que el hierro forma estados de oxidación de 2+ a 6+, siendo el hierro(II) y el hierro(III) los más comunes. La mayoría de los elementos de la primera serie de transición forman iones con una carga de 2+ o 3+ que son estables en el agua, aunque los de los primeros miembros de la serie pueden ser fácilmente oxidados por el aire.

Los elementos de la segunda y tercera serie de transición suelen ser más estables en estados de oxidación más altos que los elementos de la primera serie. En general, el radio atómico aumenta hacia abajo en un grupo, lo que hace que los iones de la segunda y tercera serie sean más grandes que los de la primera serie. Eliminar los electrones de los orbitales más alejados del núcleo es más fácil que eliminar los electrones cercanos al núcleo. Por ejemplo, el molibdeno y el wolframio, miembros del grupo 6, están limitados en su mayoría a un estado de oxidación de 6+ en solución acuosa. El cromo, el miembro más ligero del grupo, forma iones de Cr^{3+} estables en el agua y, en ausencia de aire, iones de Cr^{2+} menos estables. El sulfuro con el estado de oxidación más alto para el cromo es el Cr_2S_3, que contiene el ion de Cr^{3+}. El molibdeno y el wolframio forman sulfuros en los que los metales presentan estados de oxidación 4+ y 6+.

EJEMPLO 19.2

Actividad de los metales de transición

¿Cuál es el agente oxidante más fuerte en una solución acídica: el ion de dicromato, que contiene cromo(VI), el ion de permanganato, que contiene manganeso(VII), o el dióxido de titanio, que contiene titanio(IV)?

Solución

En primer lugar, tenemos que buscar las semirreacciones de reducción (en el Apéndice L) para cada óxido en el estado de oxidación especificado:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad +1{,}33\ V$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + H_2O \qquad +1{,}51\ V$$

$$TiO_2 + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow Ti^{2+} + 2H_2O \qquad -0{,}50\ V$$

Un potencial de reducción mayor significa que es más fácil reducir el reactivo. El permanganato, con el mayor potencial de reducción, es el oxidante más fuerte en estas condiciones. El dicromato es el siguiente, seguido del

dióxido de titanio como el agente oxidante más débil (el más difícil de reducir) de este conjunto.

Compruebe lo aprendido

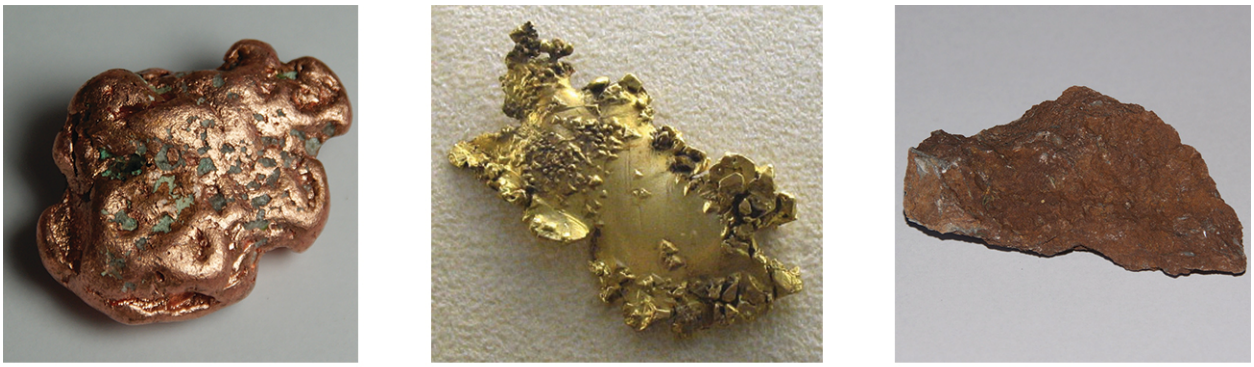
Prediga qué reacción (si la hay) se producirá entre el HCl y el Co(*s*), y entre el HBr y el Pt(*s*). Deberá utilizar los potenciales de reducción estándar del Apéndice L.

Respuesta:

$\mathrm{Co}(s) + 2\mathrm{HCl} \longrightarrow \mathrm{H_2} + \mathrm{CoCl_2}(aq)$; ninguna reacción porque el Pt(*s*) no será oxidado por el H^+

Preparación de los elementos de transición

Las antiguas civilizaciones conocían el hierro, el cobre, la plata y el oro. Los periodos de la historia de la humanidad conocidos como la Edad del Bronce y la Edad del Hierro marcan los avances en los que las sociedades aprendieron a aislar ciertos metales y a utilizarlos para fabricar herramientas y bienes. Los minerales naturales de cobre, plata y oro pueden contener altas concentraciones de estos metales en forma elemental (Figura 19.5). El hierro, en cambio, se presenta en la tierra casi exclusivamente en formas oxidadas, como el óxido (Fe_2O_3). Los primeros utensilios de hierro conocidos se fabricaron con meteoritos de hierro. Los artefactos de hierro que se conservan y que datan de aproximadamente 4000 a 2500 a.C. son escasos, pero todos los ejemplos conocidos contienen aleaciones específicas de hierro y níquel que solo se dan en objetos extraterrestres, no en la Tierra. Tuvieron que pasar miles de años de avances tecnológicos para que las civilizaciones desarrollaran la **fundición** del hierro, la capacidad de extraer un elemento puro de sus minerales naturales y para que las herramientas de hierro se convirtieran en algo común.



(a) (b) (c)

FIGURA 19.5 Los metales de transición se encuentran en la naturaleza en diversas formas. Los ejemplos incluyen (a) una pepita de cobre, (b) un depósito de oro y (c) un mineral que contiene hierro oxidado (créditos: a: modificación del trabajo de http://images-of-elements.com/copper-2.jpg; c: modificación del trabajo de http://images-of-elements.com/iron-ore.jpg).

Por lo general, los elementos de transición se extraen de minerales que se encuentran en una variedad de menas. Sin embargo, la facilidad de su recuperación varía mucho, dependiendo de la concentración del elemento en la mena, la identidad de los otros elementos presentes y la dificultad de reducir el elemento al metal libre.

En general, no es difícil reducir los iones de los elementos del bloque *d* al elemento libre. El carbono es un agente reductor suficientemente fuerte en la mayoría de los casos. Sin embargo, al igual que los iones de los metales más activos del grupo principal, los iones de los elementos del bloque *f* deben ser aislados por electrólisis o por reducción con un metal activo como el calcio.

Vamos a hablar de los procesos utilizados para el aislamiento del hierro, el cobre y la plata porque estos tres procesos ilustran los principales medios de aislamiento de la mayoría de los metales del bloque *d*. En general, cada uno de estos procesos implica tres etapas principales: tratamiento preliminar, fundición y refinado.

1. Tratamiento preliminar. En general, hay un tratamiento inicial de las menas para hacerlas aptas para la extracción de los metales. Esto suele implicar la trituración o molienda de la mena, la concentración de los componentes metálicos y, a veces, el tratamiento químico de estas sustancias para convertirlas en compuestos más fáciles de reducir al metal.
2. Fundición. El siguiente paso es la extracción del metal en estado fundido, un proceso llamado fundición, que

incluye la reducción del compuesto metálico al metal. Las impurezas pueden eliminarse añadiendo un compuesto que forme una escoria, una sustancia con un punto de fusión bajo que puede separarse fácilmente del metal fundido.

3. Refinamiento. El último paso en la recuperación de un metal es refinarlo. Los metales de bajo punto de ebullición, como el zinc y el mercurio, pueden refinarse por destilación. Cuando se funden en una mesa inclinada, los metales de baja fusión, como el estaño, se alejan de las impurezas de mayor fusión. La electrólisis es otro método común para refinar metales.

Aislamiento del hierro

La aplicación temprana del hierro a la fabricación de herramientas y armas fue posible gracias a la amplia distribución de los minerales de hierro y a la facilidad con la que los compuestos de hierro de las menas podían ser reducidos por el carbono. Durante mucho tiempo, el carbón vegetal fue la forma de carbón utilizada en el proceso de reducción. La producción y el uso del hierro se extendieron mucho más hacia 1620, cuando se introdujo el coque como agente reductor. El coque es una forma de carbón que se forma al calentar el carbón en ausencia de aire para eliminar las impurezas.

El primer paso en la metalurgia del hierro suele ser la tostación de la mena (calentamiento del mineral en el aire) para eliminar el agua, descomponer los carbonatos en óxidos y convertir los sulfuros en óxidos. A continuación, los óxidos se reducen en un alto horno de 80 a 100 pies de altura y unos 25 pies de diámetro (Figura 19.6) en el que se introducen continuamente el mineral tostado, el coque y la piedra caliza ($CaCO_3$ impuro) en la parte superior. El hierro fundido y la escoria se retiran por la parte inferior. La totalidad de las existencias en un horno puede pesar varios cientos de toneladas.

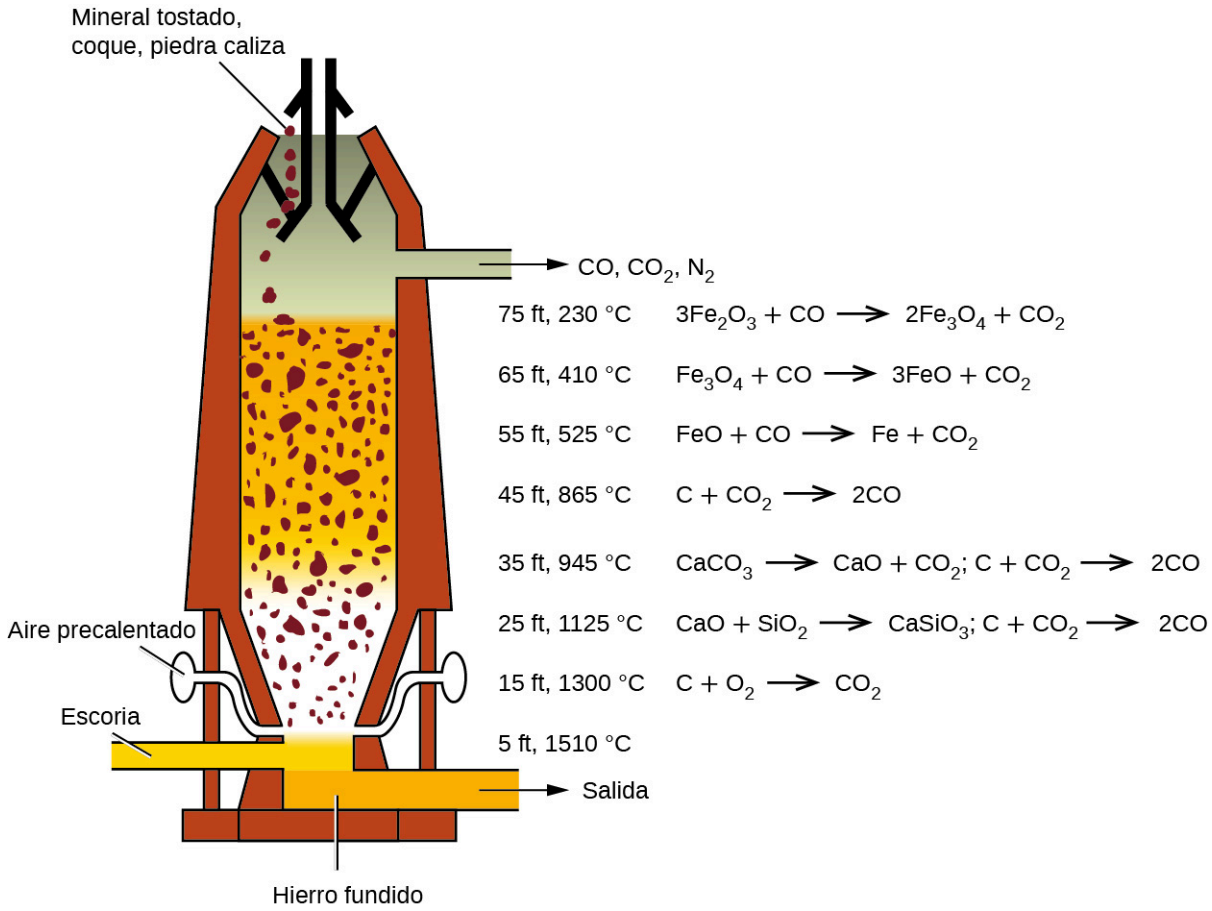


FIGURA 19.6 Dentro de un alto horno, se producen diferentes reacciones en distintas zonas de temperatura. El monóxido de carbono se genera en las regiones inferiores más calientes y asciende para reducir los óxidos de hierro a hierro puro mediante una serie de reacciones que tienen lugar en las regiones superiores.

Cerca de la parte inferior de un horno hay boquillas a través de las cuales se introduce aire precalentado en el

horno. En cuanto entra el aire, el coque de la región de las boquillas se oxida a dióxido de carbono con la liberación de una gran cantidad de calor. El dióxido de carbono caliente pasa hacia arriba a través de la capa superpuesta de coque caliente, donde se reduce a monóxido de carbono:

$$CO_2(g) + C(s) \longrightarrow 2CO(g)$$

El monóxido de carbono sirve como agente reductor en las regiones superiores del horno. Las reacciones individuales se indican en la Figura 19.6.

Los óxidos de hierro se reducen en la región superior del horno. En la región central, la piedra caliza (carbonato de calcio) se descompone y el óxido de calcio resultante se combina con la sílice y los silicatos del mineral para formar la escoria. La escoria es mayoritariamente silicato de calcio y contiene la mayoría de los componentes comercialmente poco importantes del mineral:

$$CaO(s) + SiO_2(s) \longrightarrow CaSiO_3(l)$$

Justo debajo de la mitad del horno, la temperatura es lo suficientemente alta como para fundir tanto el hierro como la escoria. Se acumulan en capas en el fondo del horno; la escoria menos densa flota sobre el hierro y lo protege de la oxidación. Varias veces al día, la escoria y el hierro fundido se retiran del horno. El hierro se traslada a las máquinas de fundición o a una planta siderúrgica (Figura 19.7).



FIGURA 19.7 Se muestra el hierro fundido siendo fundido como acero (créditos: Clint Budd).

Gran parte del hierro producido se refina y se convierte en acero. El **acero** se fabrica a partir del hierro eliminando las impurezas y añadiendo sustancias como el manganeso, el cromo, el níquel, el tungsteno, el molibdeno y el vanadio para producir aleaciones con propiedades que hacen que el material sea adecuado para usos específicos. La mayoría de los aceros también contienen porcentajes pequeños pero definidos de carbono (0,04 % a 2,5 %). Sin embargo, en la fabricación del acero hay que eliminar gran parte del carbono que contiene el hierro; de lo contrario, el exceso de carbono haría que el hierro fuera frágil.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Puede ver una animación sobre la fabricación de acero (http://openstax.org/l/16steelmaking) que le guiará por el proceso.

Aislamiento del cobre

Los minerales de cobre más importantes contienen sulfuros de cobre (como la covellita, CuS), aunque a veces se encuentran óxidos de cobre (como la tenorita, CuO) e hidroxicarbonatos de cobre [como la malaquita, $Cu_2(OH)_2CO_3$]. En la producción de cobre metálico, el mineral sulfurado concentrado se tuesta para eliminar parte

del azufre en forma de dióxido de azufre. La mezcla restante, compuesta por Cu_2S, FeS, FeO, y SiO_2, se mezcla con piedra caliza, que sirve de fundente (un material que ayuda a eliminar las impurezas), y se calienta. La escoria fundida se forma a medida que el hierro y la sílice se eliminan mediante reacciones ácido-base de Lewis:

$$CaCO_3(s) + SiO_2(s) \longrightarrow CaSiO_3(l) + CO_2(g)$$
$$FeO(s) + SiO_2(s) \longrightarrow FeSiO_3(l)$$

En estas reacciones, el dióxido de silicio se comporta como un ácido de Lewis, que acepta un par de electrones de la base de Lewis (el ion de óxido).

La reducción del Cu_2S que queda después de la fundición se realiza soplando aire a través del material fundido. El aire convierte parte del Cu_2S en Cu_2O. Tan pronto como se forma el óxido de cobre(I), este es reducido por el sulfuro de cobre(I) restante a cobre metálico:

$$2Cu_2S(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Cu_2O(l) + 2SO_2(g)$$
$$2Cu_2O(l) + Cu_2S(l) \longrightarrow 6Cu(l) + SO_2(g)$$

El cobre obtenido así se denomina cobre ampollado por su aspecto característico, que se debe a las ampollas de aire que contiene (Figura 19.8). Este cobre impuro se funde en grandes placas, que se utilizan como ánodos en el refinado electrolítico del metal (que se describe en el capítulo sobre electroquímica).



FIGURA 19.8 El cobre ampollado se obtiene durante la conversión de la mena que contiene cobre en cobre puro (créditos: "Tortie tude" / Wikimedia Commons).

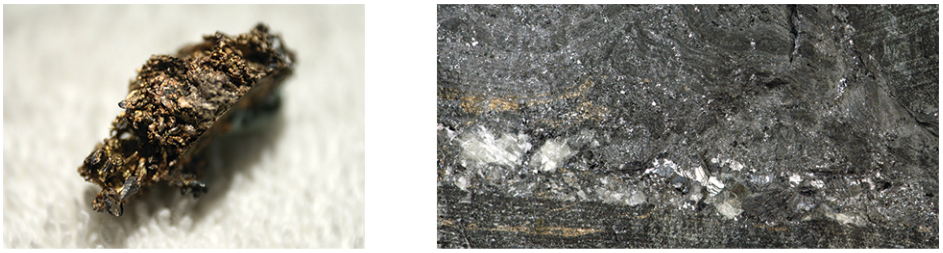
Aislamiento de la plata

La plata se presenta a veces en grandes pepitas (Figura 19.9), pero con más frecuencia en vetas y depósitos relacionados. En una época, el bateo era un método eficaz para aislar las pepitas de plata y de oro. Debido a su baja reactividad, estos metales, y algunos otros, se presentan en depósitos en forma de pepitas. El descubrimiento del platino se debió a que los exploradores españoles en Centroamérica confundieron las pepitas de platino con la plata. Cuando el metal no está en forma de pepitas, suele ser útil emplear un proceso llamado **hidrometalurgia** para separar la plata de sus minerales. La hidrometalurgia consiste en separar un metal de una mezcla convirtiéndolo primero en iones solubles y luego extrayéndolo y reduciéndolo para precipitar el metal puro. En presencia de aire, los cánidos de metales alcalinos forman fácilmente el ion soluble de dicianoargentato(I), $\left[Ag(CN)_2\right]^-$, a partir de plata metálica o de compuestos que contienen plata, como el Ag_2S y AgCl. Las ecuaciones representativas son:

$$4Ag(s) + 8CN^-(aq) + O_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4\left[Ag(CN)_2\right]^-(aq) + 4OH^-(aq)$$

$$2Ag_2S(s) + 8CN^-(aq) + O_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4\left[Ag(CN)_2\right]^-(aq) + 2S(s) + 4OH^-(aq)$$

$$AgCl(s) + 2CN^-(aq) \longrightarrow \left[Ag(CN)_2\right]^-(aq) + Cl^-(aq)$$



(a) (b)

FIGURA 19.9 La plata libre de origen natural puede encontrarse en forma de pepitas (a) o en vetas (b) (créditos: a: modificación del trabajo de "Teravolt"/Wikimedia Commons; b: modificación del trabajo de James St. John).

La plata se precipita a partir de la solución de cianuro mediante la adición de iones de zinc o de hierro(II), que sirven de agente reductor:

$$2\left[Ag(CN)_2\right]^-(aq) + Zn(s) \longrightarrow 2Ag(s) + \left[Zn(CN)_4\right]^{2-}(aq)$$

EJEMPLO 19.3

Refinamiento redox

Uno de los pasos para refinar la plata consiste en convertirla en iones de dicianoargenato(I):

$$4Ag(s) + 8CN^-(aq) + O_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4\left[Ag(CN)_2\right]^-(aq) + 4OH^-(aq)$$

Explique por qué el oxígeno debe estar presente para llevar a cabo la reacción. ¿Por qué la reacción no se produce como:

$$4Ag(s) + 8CN^-(aq) \longrightarrow 4\left[Ag(CN)_2\right]^-(aq) \text{con dígito d?}$$

Solución

Las cargas, al igual que los átomos, deben equilibrarse en las reacciones. El átomo de plata se oxida del estado de oxidación 0 al estado 1+. Siempre que algo pierde electrones, algo debe también ganar electrones (reducirse) para equilibrar la ecuación. El oxígeno es un buen agente oxidante para estas reacciones porque puede ganar electrones para pasar del estado de oxidación 0 al estado 2.

Compruebe lo aprendido

Durante el refinado del hierro, el carbono debe estar presente en el alto horno. ¿Por qué es necesario el carbono para convertir el óxido de hierro en hierro?

Respuesta:

El carbono se convierte en CO, que es el agente reductor que acepta electrones para que el hierro(III) pueda reducirse a hierro(0).

Compuestos de metales de transición

El enlace en los compuestos simples de los elementos de transición va de iónico a covalente. En sus estados de oxidación inferiores, los elementos de transición forman compuestos iónicos; en sus estados de oxidación superiores, forman compuestos covalentes o iones poliatómicos. La variación de los estados de oxidación que presentan los elementos de transición confiere a estos compuestos una química de reducción-oxidación basada en los metales. A continuación se describe la química de varias clases de compuestos que contienen elementos de la serie de transición.

Haluros

Los haluros anhidros de cada uno de los elementos de transición pueden prepararse por reacción directa del metal con los halógenos. Por ejemplo:

$$2\text{Fe}(s) + 3\text{Cl}_2(g) \longrightarrow 2\text{FeCl}_3(s).$$

El calentamiento de un haluro metálico con un metal adicional puede utilizarse para formar un haluro del metal con un estado de oxidación más bajo:

$$\text{Fe}(s) + 2\text{FeCl}_3(s) \longrightarrow 3\text{FeCl}_2(s).$$

La estequiometría del haluro metálico que resulta de la reacción del metal con un halógeno está determinada por las cantidades relativas de metal y halógeno y por la fuerza del halógeno como agente oxidante. Por lo general, el flúor forma metales que contienen flúor en sus estados de oxidación más altos. Los demás halógenos no pueden formar compuestos análogos.

En general, la preparación de soluciones acuosas estables de los haluros de los metales de la primera serie de transición se realiza mediante la adición de un ácido hídrico a carbonatos, hidróxidos, óxidos u otros compuestos que contienen aniones básicos. Las reacciones de muestra son:

$$\text{NiCO}_3(s) + 2\text{HF}(aq) \longrightarrow \text{NiF}_2(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) + \text{CO}_2(g)$$
$$\text{Co(OH)}_2(s) + 2\text{HBr}(aq) \longrightarrow \text{CoBr}_2(aq) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$$

La mayoría de los metales de la primera serie de transición también se disuelven en ácidos, formando una solución de la sal y el hidrógeno gaseoso. Por ejemplo:

$$\text{Cr}(s) + 2\text{HCl}(aq) \longrightarrow \text{CrCl}_2(aq) + \text{H}_2(g)$$

La polaridad de los enlaces con los metales de transición varía no solo en función de las electronegatividades de los átomos implicados, sino también del estado de oxidación del metal de transición. Recuerde que la polaridad de los enlaces es un espectro continuo en el que los electrones se comparten uniformemente (enlaces covalentes) en un extremo y los electrones se transfieren completamente (enlaces iónicos) en el otro. Ningún enlace es 100 % iónico, y el grado de distribución uniforme de los electrones determina muchas propiedades del compuesto. Los haluros de metales de transición con números de oxidación bajos forman más enlaces iónicos. Por ejemplo, el cloruro de titanio(II) y el cloruro de titanio(III) ($TiCl_2$ y $TiCl_3$) tienen puntos de fusión elevados que son característicos de los compuestos iónicos, pero el cloruro de titanio(IV) ($TiCl_4$) es un líquido volátil, consistente con la existencia de enlaces covalentes titanio-cloro. Todos los haluros de los elementos más pesados del bloque *d* tienen características covalentes significativas.

El comportamiento covalente de los metales de transición con estados de oxidación más altos se ejemplifica con la reacción de los tetrahaluros metálicos con el agua. Al igual que el tetracloruro de silicio covalente, tanto los tetrahaluros de titanio como los de vanadio reaccionan con el agua para dar soluciones que contienen los correspondientes ácidos hidrohalicos y los óxidos metálicos:

$$\text{SiCl}_4(l) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{SiO}_2(s) + 4\text{HCl}(aq)$$
$$\text{TiCl}_4(l) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{TiO}_2(s) + 4\text{HCl}(aq)$$

Óxidos

Al igual que con los haluros, la naturaleza del enlace en los óxidos de los elementos de transición viene determinada por el estado de oxidación del metal. Los óxidos con estados de oxidación bajos tienden a ser más iónicos, mientras que los que tienen estados de oxidación más altos son más covalentes. Estas variaciones en el enlace se deben a que las electronegatividades de los elementos no son valores fijos. La electronegatividad de un elemento aumenta con el incremento del estado de oxidación. Los metales de transición en estados de oxidación bajos tienen valores de electronegatividad más bajos que el oxígeno; por lo tanto, estos óxidos metálicos son iónicos. Los metales de transición en estados de oxidación muy altos tienen valores de electronegatividad cercanos a los del oxígeno, lo que hace que estos óxidos sean covalentes.

Los óxidos de la primera serie de transición pueden prepararse calentando los metales en aire. Estos óxidos son Sc_2O_3, TiO_2, V_2O_5, Cr_2O_3, Mn_3O_4, Fe_3O_4, Co_3O_4, NiO, y CuO.

Alternativamente, estos óxidos y otros óxidos (con los metales en diferentes estados de oxidación) pueden producirse calentando los correspondientes hidróxidos, carbonatos u oxalatos en una atmósfera inerte. El óxido de hierro(II) puede prepararse calentando oxalato de hierro(II), y el óxido de cobalto(II) se produce calentando hidróxido de cobalto(II):

$$\mathrm{FeC_2O_4}(s) \longrightarrow \mathrm{FeO}(s) + \mathrm{CO}(g) + \mathrm{CO_2}(g)$$
$$\mathrm{Co(OH)_2}(s) \longrightarrow \mathrm{CoO}(s) + \mathrm{H_2O}(g)$$

A excepción del CrO_3 y el Mn_2O_7, los óxidos de metales de transición no son solubles en agua. Pueden reaccionar con ácidos y, en algunos casos, con bases. En general, los óxidos de los metales de transición con los estados de oxidación más bajos son básicos (y reaccionan con los ácidos), los intermedios son anfóteros y los estados de oxidación más altos son principalmente acídicos. Los óxidos metálicos básicos en un estado de oxidación bajo reaccionan con los ácidos acuosos para formar soluciones de sales y agua. Algunos ejemplos son la reacción del óxido de cobalto(II) que acepta protones del ácido nítrico y el óxido de escandio(III) que acepta protones del ácido clorhídrico:

$$\mathrm{CoO}(s) + 2\mathrm{HNO_3}(aq) \longrightarrow \mathrm{Co(NO_3)_2}(aq) + \mathrm{H_2O}(l)$$
$$\mathrm{Sc_2O_3}(s) + 6\mathrm{HCl}(aq) \longrightarrow 2\mathrm{ScCl_3}(aq) + 3\mathrm{H_2O}(l)$$

Los óxidos de metales con estados de oxidación 4+ son anfóteros y la mayoría no son solubles ni en ácidos ni en bases. El óxido de vanadio(V), el óxido de cromo(VI) y el óxido de manganeso(VII) son acídicos. Reaccionan con soluciones de hidróxidos para formar sales de los oxianiones $\mathrm{VO_4}^{3-}$, $\mathrm{CrO_4}^{2-}$, y $\mathrm{MnO_4}^{-}$. Por ejemplo, la ecuación iónica completa para la reacción del óxido de cromo(VI) con una base fuerte está dada por:

$$\mathrm{CrO_3}(s) + 2\mathrm{Na^+}(aq) + 2\mathrm{OH^-}(aq) \longrightarrow 2\mathrm{Na^+}(aq) + \mathrm{CrO_4}^{2-}(aq) + \mathrm{H_2O}(l)$$

El óxido de cromo(VI) y el óxido de manganeso(VII) reaccionan con el agua para formar los ácidos H_2CrO_4 y $HMnO_4$, respectivamente.

Hidróxidos

Cuando se añade un hidróxido soluble a una solución acuosa de una sal de un metal de transición de la primera serie de transición, se forma un precipitado gelatinoso. Por ejemplo, la adición de una solución de hidróxido de sodio a una solución de sulfato de cobalto produce un precipitado gelatinoso de color rosa o azul de hidróxido de cobalto(II). La ecuación iónica neta es:

$$\mathrm{Co^{2+}}(aq) + 2\mathrm{OH^-}(aq) \longrightarrow \mathrm{Co(OH)_2}(s).$$

En este y muchos otros casos, estos precipitados son hidróxidos que contienen el ion del metal de transición, iones de hidróxido y agua coordinada al metal de transición. En otros casos, los precipitados son óxidos hidratados compuestos por el ion metálico, los iones de óxido y el agua de hidratación:

$$4\mathrm{Fe^{3+}}(aq) + 6\mathrm{OH^-}(aq) + \mathrm{n\,H_2O}(l) \longrightarrow 2\mathrm{Fe_2O_3}.(\mathrm{n}+3)\mathrm{H_2O}(s).$$

Estas sustancias no contienen iones de hidróxido. Sin embargo, tanto los hidróxidos como los óxidos hidratados reaccionan con los ácidos para formar sales y agua. Al precipitar un metal de la solución, es necesario evitar un exceso de ion de hidróxido, ya que esto puede conducir a la formación del ion complejo, como se discute más adelante en este capítulo. Los hidróxidos metálicos precipitados pueden separarse para su posterior procesamiento o para la eliminación de residuos.

Carbonatos

Muchos de los elementos de la primera serie de transición forman carbonatos insolubles. Es posible preparar estos carbonatos mediante la adición de una sal de carbonato soluble a una solución de una sal de metal de transición. Por ejemplo, el carbonato de níquel puede prepararse a partir de soluciones de nitrato de níquel y carbonato de sodio según la siguiente ecuación iónica neta:

$$\mathrm{Ni^{2+}}(aq) + \mathrm{CO_3}^{2-} \longrightarrow \mathrm{NiCO_3}(s).$$

Las reacciones de los carbonatos de metales de transición son similares a las de los carbonatos de metales activos. Reaccionan con los ácidos para formar sales metálicas, dióxido de carbono y agua. Al calentarse, se descomponen, formando los óxidos de metales de transición.

Otras sales

En muchos aspectos, el comportamiento químico de los elementos de la primera serie de transición es muy similar al de los metales del grupo principal. En particular, los mismos tipos de reacciones que se utilizan para preparar sales de los principales metales del grupo pueden utilizarse para preparar sales iónicas simples de estos elementos.

A partir de metales más activos que el hidrógeno se pueden preparar diversas sales por reacción con los ácidos correspondientes: El escandio metálico reacciona con el ácido bromhídrico para formar una solución de bromuro de escandio:

$$2\mathrm{Sc}(s) + 6\mathrm{HBr}(aq) \longrightarrow 2\mathrm{ScBr_3}(aq) + 3\mathrm{H_2}(g)$$

Los compuestos comunes de los que acabamos de hablar también pueden utilizarse para preparar sales. Las reacciones implicadas incluyen las reacciones de óxidos, hidróxidos o carbonatos con ácidos. Por ejemplo:

$$\mathrm{Ni(OH)_2}(s) + 2\mathrm{H_3O^+}(aq) + 2\mathrm{ClO_4^-}(aq) \longrightarrow \mathrm{Ni^{2+}}(aq) + 2\mathrm{ClO_4^-}(aq) + 4\mathrm{H_2O}(l)$$

Las reacciones de sustitución en las que intervienen sales solubles pueden utilizarse para preparar sales insolubles. Por ejemplo:

$$\mathrm{Ba^{2+}}(aq) + 2\mathrm{Cl^-}(aq) + 2\mathrm{K^+}(aq) + \mathrm{CrO_4^{2-}}(aq) \longrightarrow \mathrm{BaCrO_4}(s) + 2\mathrm{K^+}(aq) + 2\mathrm{Cl^-}(aq)$$

En nuestra discusión de los óxidos en esta sección, hemos visto que las reacciones de los óxidos covalentes de los elementos de transición con los hidróxidos forman sales que contienen oxianiones de los elementos de transición.

CÓMO SE INTERCONECTAN LAS CIENCIAS

Superconductores de alta temperatura

Un **superconductor** es una sustancia que conduce la electricidad sin resistencia. Esta falta de resistencia hace que no haya pérdidas de energía durante la transmisión de la electricidad. Esto supondría una importante reducción del costo de la electricidad.

La mayoría de los materiales superconductores comerciales utilizados actualmente, como el NbTi y el Nb_3Sn, no se convierten en superconductores hasta que se enfrían por debajo de 23 K (-250 °C). Para ello es necesario utilizar helio líquido, que tiene una temperatura de ebullición de 4 K y es caro y difícil de manejar. El costo del helio líquido ha frenado la aplicación generalizada de los superconductores.

Uno de los descubrimientos científicos más emocionantes de la década de 1980 fue la caracterización de compuestos que presentan superconductividad a temperaturas superiores a 90 K. (En comparación con el helio líquido, 90 K es una temperatura elevada). Entre los materiales superconductores de alta temperatura son típicos los óxidos que contienen itrio (o uno de varios elementos de tierras raras), bario y cobre en una proporción de 1:2:3. La fórmula del compuesto iónico de itrio es $YBa_2Cu_3O_7$.

Los nuevos materiales se vuelven superconductores a temperaturas cercanas a los 90 K (Figura 19.10), temperaturas que pueden alcanzarse enfriando con nitrógeno líquido (temperatura de ebullición de 77 K). Los materiales refrigerados con nitrógeno líquido no solo son más fáciles de manejar, sino que los costos de refrigeración son unas 1.000 veces menores que los del helio líquido.

Otros avances durante el mismo periodo incluyeron materiales que se convirtieron en superconductores a temperaturas aún más altas y con una gama más amplia de materiales. El equipo de DuPont, dirigido por Uma Chowdry y Arthur Sleight, identificó óxidos de bismuto-estroncio-cobre que se convertían en superconductores a temperaturas de hasta 110 K y, lo que es más importante, no contenían elementos de tierras raras. Los avances continuaron durante las décadas siguientes hasta que, en 2020, un equipo dirigido por Ranga Dias en la Universidad de Rochester anunció el desarrollo de un superconductor a temperatura ambiente, lo que abrió las puertas a amplias aplicaciones. Se necesita más investigación y desarrollo para aprovechar el potencial de estos materiales, pero las posibilidades son muy prometedoras.

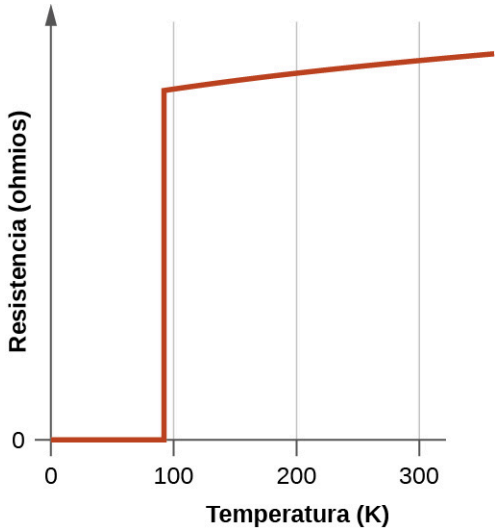


FIGURA 19.10 La resistencia del superconductor de alta temperatura $YBa_2Cu_3O_7$ varía con la temperatura. Observe cómo la resistencia cae a cero por debajo de 92 K, cuando la sustancia se convierte en superconductora.

Aunque la naturaleza frágil y quebradiza de estos materiales dificulta actualmente sus aplicaciones comerciales, tienen un enorme potencial en el que los investigadores trabajan arduamente para mejorar sus procesos y ayudar a hacerlo realidad. Las líneas de transmisión superconductoras transportarían la corriente a lo largo de cientos de millas sin pérdida de potencia debido a la resistencia de los cables. Esto podría permitir que las estaciones generadoras se ubicaran en zonas alejadas de los centros de población y cerca de los recursos naturales necesarios para la producción de energía. El primer proyecto que demostró la viabilidad de la transmisión de energía con superconductores de alta temperatura se estableció en Nueva York en 2008.

Los investigadores también están trabajando en el uso de esta tecnología para desarrollar otras aplicaciones, como microchips más pequeños y potentes. Además, los superconductores de alta temperatura pueden utilizarse para generar campos magnéticos para aplicaciones como dispositivos médicos, trenes de levitación magnética y campos de contención para reactores de fusión nuclear (Figura 19.11).

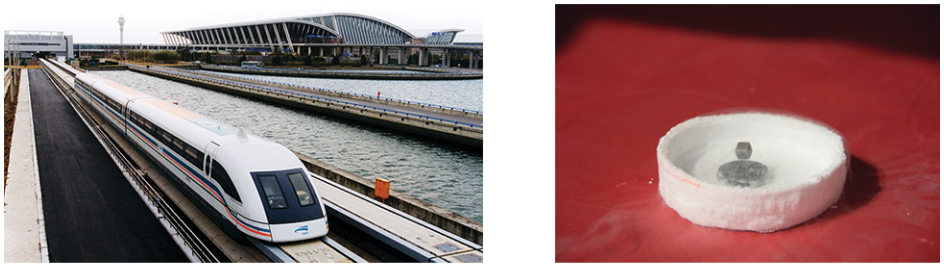


FIGURA 19.11 (a) Este tren de levitación magnética (Magnetic Levitation, maglev) utiliza la tecnología de los superconductores para desplazarse por sus vías. (b) Se puede hacer levitar un imán utilizando un plato como este como superconductor (créditos: a: modificación del trabajo de Alex Needham; b: modificación del trabajo de Kevin Jarrett).

ENLACE AL APRENDIZAJE

Vea cómo un superconductor de alta temperatura (http://openstax.org/l/16supercond) levita alrededor de una pista de carreras magnética en el video.

19.2 Química de coordinación de los metales de transición

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Enumerar los rasgos que definen los compuestos de coordinación.
- Describir las estructuras de los complejos que contienen ligandos monodentados y polidentados.
- Utilizar las reglas básicas de nomenclatura para designar los compuestos de coordinación.
- Explicar y dar ejemplos de isomería geométrica y óptica.
- Identificar varios casos naturales y tecnológicos de compuestos de coordinación.

La hemoglobina, la clorofila, la vitamina B-12 y el catalizador que se utiliza en la fabricación del polietileno contienen compuestos de coordinación. Los iones de los metales, especialmente los de transición, son susceptibles de formar complejos. Muchos de estos compuestos son muy coloridos (Figura 19.12). En lo que queda de este capítulo, estudiaremos la estructura y el enlace de estos notables compuestos.



FIGURA 19.12 Los iones metálicos que contienen una subcapa *d* parcialmente llena forman iones complejos coloreados; los iones con subcapa *d* (d^0) vacía o con subcapas *d* (d^{10}) llenas forman complejos incoloros. Esta figura muestra, de izquierda a derecha, soluciones que contienen iones $[M(H_2O)_6]^{n+}$ con $M = Sc^{3+}(d^0)$, $Cr^{3+}(d^3)$, $Co^{2+}(d^7)$, $Ni^{2+}(d^8)$, $Cu^{2+}(d^9)$ y $Zn^{2+}(d^{10})$ (créditos: Sahar Atwa).

Recuerde que, en la mayoría de los compuestos de elementos del grupo principal, los electrones de valencia de los átomos aislados se combinan para formar enlaces químicos que satisfacen la regla del octeto. Por ejemplo, los cuatro electrones de valencia del carbono se superponen con los electrones de cuatro átomos de hidrógeno para formar el CH_4. El electrón de valencia del sodio se suma a los siete electrones de valencia del cloro para formar la unidad de fórmula iónica NaCl (Figura 19.13). Los metales de transición no se unen de esta manera. Forman principalmente enlaces covalentes de coordinación, una forma de interacción ácido-base de Lewis en la que un donante (base de Lewis) aporta los dos electrones del enlace a un aceptor de electrones (ácido de Lewis). El ácido de Lewis en los complejos de coordinación, a menudo llamado ion (o átomo) **metálico central**, es un metal de transición o un metal de transición interna, aunque los elementos del grupo principal también pueden formar **compuestos de coordinación**. Los donantes de base de Lewis, llamados **ligandos**, abarcan una gran variedad de sustancias químicas: átomos, moléculas o iones. El único requisito es que tengan uno o más pares de electrones, que puedan donarse al metal central. En la mayoría de los casos, se trata de un **átomo donante** con un par solitario de electrones que forma un enlace de coordinación con el metal.

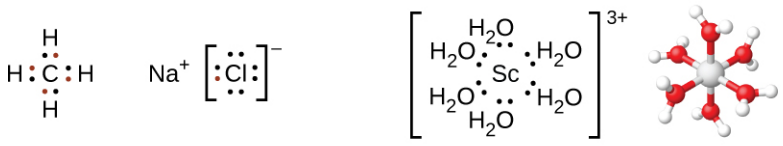


FIGURA 19.13 (a) Los enlaces covalentes implican la compartición de electrones, y los enlaces iónicos implican la transferencia de electrones asociados a cada átomo de enlace, como lo indican los electrones coloreados. (b) Sin embargo, los enlaces covalentes de coordinación implican la donación de electrones de una base de Lewis a un centro metálico. Los pares solitarios de seis moléculas de agua forman enlaces con el ion de escandio para formar un complejo octaédrico. (Solo se muestran los pares donados).

La **esfera de coordinación** consta del ion o átomo metálico central más sus ligandos unidos. Los corchetes en una

fórmula encierran la esfera de coordinación; los elementos fuera de los corchetes no forman parte de la esfera de coordinación. El **número de coordinación** del ion o átomo metálico central es el número de átomos donantes enlazados a este. El número de coordinación del ion de plata en $[Ag(NH_3)_2]^+$ es dos (Figura 19.14). Para el ion de cobre(II) en $[CuCl_4]^{2-}$, el número de coordinación es cuatro, mientras que para el ion de cobalto(II) en $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, el número de coordinación es seis. Cada uno de estos ligandos es **monodentado**, del griego "un diente", lo que significa que se conectan con el metal central a través de un solo átomo. En este caso, el número de ligandos y el número de coordinación son iguales.

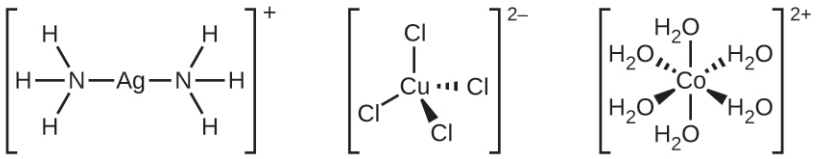


FIGURA 19.14 Los complejos (a) $[Ag(NH_3)_2]^+$, (b) $[Cu(Cl)_4]^{2-}$, y (c) $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ tienen números de coordinación de dos, cuatro y seis, respectivamente. Las geometrías de estos complejos son las mismas que hemos visto con la teoría VSEPR para los elementos del grupo principal: lineal, tetraédrica y octaédrica.

Muchos otros ligandos se coordinan con el metal de forma más compleja. Los **ligandos bidentados** son aquellos en los que dos átomos se coordinan con el centro metálico. Por ejemplo, la etilendiamina (en, $H_2NCH_2CH_2NH_2$) contiene dos átomos de nitrógeno, cada uno de los cuales tiene un par solitario y sirve como base de Lewis (Figura 19.15). Ambos átomos se coordinan con un solo centro metálico. En el complejo $[Co(en)_3]^{3+}$, hay tres ligandos bidentados en, y el número de coordinación del ion cobalto(III) es seis. Los números de coordinación más comunes son el dos, el cuatro y el seis, aunque se conocen ejemplos de todos los números de coordinación del 1 al 15.

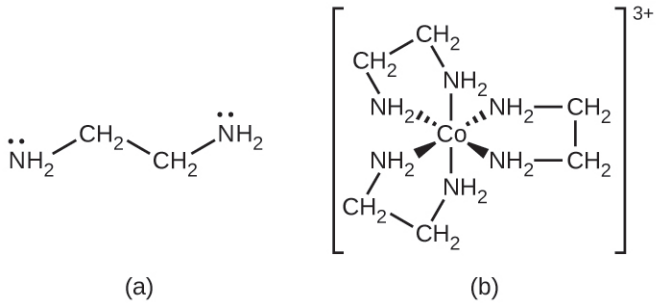


FIGURA 19.15 (a) El ligando etilendiamina (en) contiene dos átomos con pares solitarios que se coordinan con el centro metálico. (b) El complejo de cobalto(III) $[Co(en)_3]^{3+}$ contiene tres de estos ligandos, cada uno de los cuales forma dos enlaces con el ion de cobalto.

Cualquier ligando que se una a un ion metálico central mediante más de un átomo donante es un **ligando polidentado** (o de "muchos dientes") porque puede morder el centro metálico con más de un enlace. El término **quelato**, del griego "garra", también se utiliza para describir este tipo de interacción. Muchos ligandos polidentados son **ligandos quelantes**; el complejo formado por uno o más de estos ligandos y un metal central es un quelato. El ligando quelante también se conoce como agente quelante. El ligando quelante sujeta el ion metálico como una pinza de cangrejo sujetaría una canica. La Figura 19.15 es un ejemplo de quelato. El complejo hemo de la hemoglobina es otro ejemplo importante (Figura 19.16). Contiene un ligando polidentado con cuatro átomos donantes que se coordinan con el hierro.

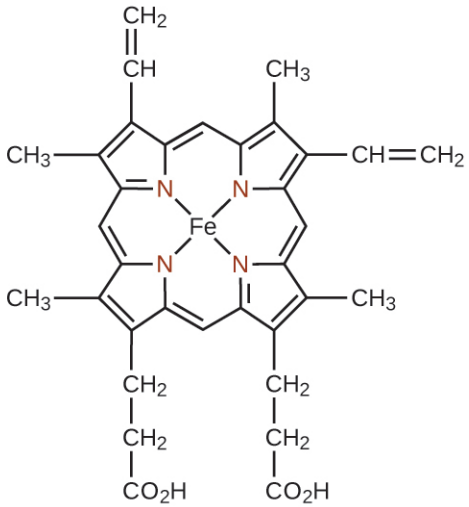


FIGURA 19.16 El ligando sencillo hemo contiene cuatro átomos de nitrógeno que se coordinan con el hierro de la hemoglobina para formar un quelato.

Los ligandos polidentados se identifican a veces con prefijos que indican el número de átomos donantes en el ligando. Como hemos visto, los ligandos con un átomo donante, como NH_3, Cl^-, y H_2O, son monodentados. Los ligandos con dos grupos donantes son bidentados. La etilendiamina, $H_2NCH_2CH_2NH_2$, y el anión del ácido glicina, $NH_2CH_2CO_2^-$ (Figura 19.17) son ejemplos de ligandos bidentados. Los ligandos tridentados, tetradentados, pentadentados y hexadentados contienen tres, cuatro, cinco y seis átomos donantes, respectivamente. El ligando en hemo (Figura 19.16) es tetradentado.

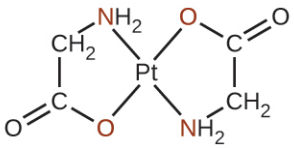


FIGURA 19.17 Cada uno de los ligandos aniónicos se une de forma bidentada al platino(II), donde un átomo de nitrógeno y otro de oxígeno se coordinan con el metal.

La designación de los complejos

La nomenclatura de los complejos se basa en un sistema que sugirió Alfred Werner, químico suizo y premio Nobel, cuyo extraordinario trabajo de hace más de 100 años sentó las bases para comprender mejor estos compuestos. Las siguientes cinco reglas se utilizan para designar los complejos:

1. Si un compuesto de coordinación es iónico, se nombra primero el catión y después el anión, de acuerdo con la nomenclatura habitual.
2. Se nombran primero los ligandos y luego el metal central. Se nombran los ligandos en orden alfabético. Los ligandos negativos (aniones) tienen nombres que se forman al añadir *-o* al nombre de la raíz del grupo. Para ver ejemplos, consulte la Tabla 19.1. En la mayoría de los ligandos neutros, se utiliza el nombre de la molécula. Las cuatro excepciones comunes son *agua* (H_2O), *amino* (NH_3), *carbonilo* (CO) y *nitrosilo* (NO). Por ejemplo, se designa $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ como diaminotetracloroplatino (IV).

Ejemplos de ligandos aniónicos

Ligando aniónico	Nombre
F^-	fluoro
Cl^-	cloro

TABLA 19.1

Ligando aniónico	Nombre
Br^-	bromo
I^-	yodo
CN^-	ciano
NO_3^-	nitrato
OH^-	hidroxo
O^{2-}	oxo
$C_2O_4^{2-}$	oxalato
CO_3^{2-}	carbonato

TABLA 19.1

3. Si hay más de un ligando de un tipo determinado, el número se indica con los prefijos *di-* (para dos), *tri-* (para tres), *tetra-* (para cuatro), *penta-* (para cinco) y *hexa-* (para seis). A veces, los prefijos *bis-* (para dos), *tris-* (para tres) y *tetraquis-* (para cuatro) se utilizan cuando el nombre del ligando ya incluye *di-*, *tri-* o *tetra-*, o cuando el nombre del ligando comienza con una vocal. Por ejemplo, el ion bis(bipiridilo)osmio(II) utiliza bis- para significar que hay dos ligandos unidos al Os, y cada ligando bipiridilo contiene dos grupos piridina (C_5H_4N).

Cuando el complejo es un catión o una molécula neutra, el nombre del átomo metálico central se escribe exactamente como el nombre del elemento y va seguido de un número romano entre paréntesis para indicar su estado de oxidación (Tabla 19.2 y Tabla 19.3). Cuando el complejo es un anión, se añade el sufijo -ato a la raíz del nombre del metal, seguido de la designación en números romanos de su estado de oxidación (Tabla 19.4). A veces, se utiliza el nombre latino del metal cuando el nombre inglés es inapropiado. Por ejemplo, se utiliza *ferrato* en lugar de *ironato*, *plumbato* en lugar de *leadato* y *estannato* en lugar de *tinato*. El estado de oxidación del metal se determina en función de las cargas de cada ligando y de la carga global del compuesto de coordinación. Por ejemplo, en $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Br$, la esfera de coordinación (entre corchetes) tiene una carga de 1+ para equilibrar el ion de bromuro. Los ligandos de agua son neutros y los de cloruro son aniónicos con una carga de 1- cada uno. Para determinar el estado de oxidación del metal, fijamos la carga global igual a la suma de los ligandos y el metal: +1 = -2 + *x*, por lo que el estado de oxidación(*x*) es igual a 3+.

Ejemplos en los que el complejo es un catión

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	cloruro de hexaaminocobalto(III)
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$	ion de tetraaminodicloroplatino(IV)
$[Ag(NH_3)_2]^+$	ion de diaminoplata(I)
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$	cloruro de tetraaquiclorocromo(III)
$[Co(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3]_2(SO_4)_3$	sulfato de tris(etilendiamina)cobalto(III)

TABLA 19.2

Ejemplos en los que el complejo es neutro

$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$	diaminotetracloroplatino(IV)
$[Ni(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2Cl_2]$	diclorobis(etilendiamina)níquel(II)

TABLA 19.3

Ejemplos en los que el complejo es un anión

$[PtCl_6]^{2-}$	ion de hexacloroplatinato(IV)
$Na_2[SnCl_6]$	hexaclorostanato(IV) sódico

TABLA 19.4

ENLACE AL APRENDIZAJE

¿Cree que entiende la designación de los complejos de coordinación? Puede consultar más ejemplos y ponerse a prueba con cuestionarios en línea (http://openstax.org/l/16namingcomps) en el sitio web de la Universidad de Sídney.

EJEMPLO 19.4

Números de coordinación y estados de oxidación

Determine el nombre de los siguientes complejos e indique el número de coordinación del átomo de metal central.

(a) $Na_2[PtCl_6]$

(b) $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$

(c) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

Solución

(a) Hay dos iones de Na^+, por lo que la esfera de coordinación tiene dos cargas negativas: $[PtCl_6]^{2-}$. Hay seis ligandos aniónicos de cloruro, por lo que $-2 = -6 + x$, y el estado de oxidación del platino es 4+. El nombre del complejo es hexacloroplatinato(IV) sódico, y el número de coordinación es seis. (b) La esfera de coordinación tiene una carga de 3- (basada en el potasio) y los ligandos oxalato tienen cada uno una carga de 2-, por lo que el estado de oxidación del metal está dado por $-3 = -6 + x$, y se trata de un complejo de hierro(III). El nombre es trisoxalatoferrato(III) de potasio (observe que se utiliza tris en lugar de tri porque el nombre del ligando comienza con una vocal). Dado que el oxalato es un ligando bidentado, este complejo tiene un número de coordinación de seis. (c) En este ejemplo, la esfera de coordinación tiene una carga catiónica de 2+. El ligando NH_3 es neutro, pero el ligando cloro tiene una carga de 1-. El estado de oxidación se halla mediante $+2 = -1 + x$ y es 3+, por lo que el complejo es cloruro de pentaaminoclorocobalto(III) y el número de coordinación es seis.

Compruebe lo aprendido

El complejo dicianoargenato(I) de potasio se utiliza para fabricar compuestos antisépticos. Indique la fórmula y el número de coordinación.

Respuesta:

$K[Ag(CN)_2]$; número de coordinación dos

Las estructuras de los complejos

Las estructuras más comunes de los complejos en los compuestos de coordinación son la octaédrica, la tetraédrica

y la cuadrada plana (vea la Figura 19.18). En los complejos de metales de transición, el número de coordinación determina la geometría alrededor del ion metálico central. En la Tabla 19.5 se comparan los números de coordinación con la geometría molecular:

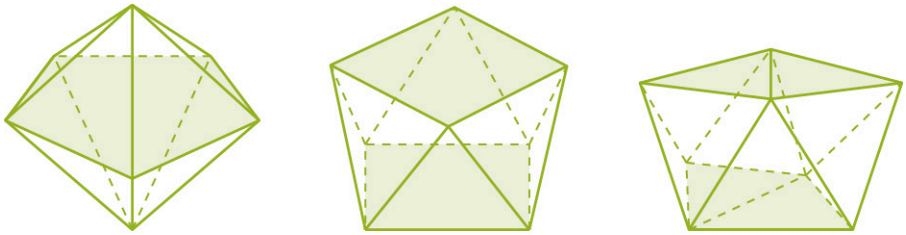


FIGURA 19.18 Estas son las geometrías de algunos complejos con números de coordinación de siete y ocho.

Números de coordinación y geometría molecular

Número de coordinación	Geometría molecular	Ejemplo
2	lineal	$[Ag(NH_3)_2]^+$
3	trigonal plana	$[Cu(CN)_3]^{2-}$
4	tetraédrica (d^0 o d^{10}), estados de oxidación bajos para M	$[Ni(CO)_4]$
4	cuadrada plana (d^8)	$[Ni(CN)_4]^{2-}$
5	bipiramidal trigonal	$[CoCl_5]^{2-}$
5	piramidal cuadrada	$[VO(CN)_4]^{2-}$
6	octaédrica	$[CoCl_6]^{3-}$
7	bipiramidal pentagonal	$[ZrF_7]^{3-}$
8	antiprisma cuadrado	$[ReF_8]^{2-}$
8	dodecaedro	$[Mo(CN)_8]^{4-}$
9 y más	estructuras más complicadas	$[ReH_9]^{2-}$

TABLA 19.5

A diferencia de los átomos del grupo principal, en los que tanto los electrones enlazantes como los no enlazantes determinan la forma molecular, los electrones *d* no enlazantes no cambian la disposición de los ligandos. Los complejos octaédricos tienen un número de coordinación de seis, y los seis átomos donantes están dispuestos en las esquinas de un octaedro alrededor del ion metálico central. Los ejemplos se muestran en la Figura 19.19. Los aniones cloruro y nitrato en $[Co(H_2O)_6]Cl_2$ y $[Cr(en)_3](NO_3)_3$, y los cationes de potasio en $K_2[PtCl_6]$, están fuera de los corchetes y no están unidos al ion metálico.

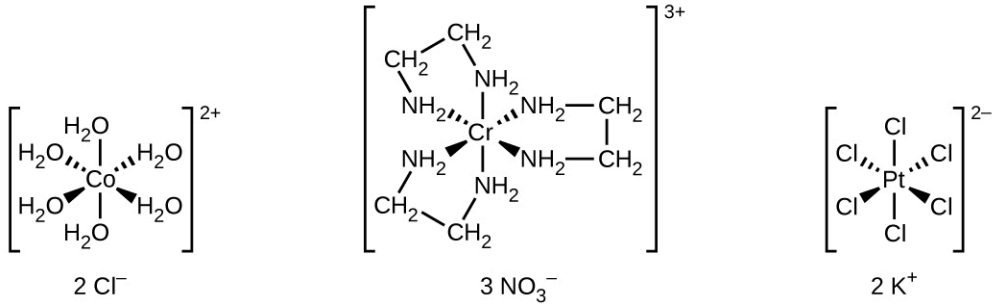


FIGURA 19.19 Muchos complejos de metales de transición adoptan geometrías octaédricas, con seis átomos donantes que forman ángulos de enlace de 90° en torno al átomo central con los ligandos adyacentes. Observe que únicamente los ligandos dentro de la esfera de coordinación inciden en la geometría alrededor del centro metálico.

En los metales de transición con un número de coordinación de cuatro, son posibles dos geometrías diferentes: tetraédrica o cuadrada plana. A diferencia de los elementos del grupo principal, en los que estas geometrías se predicen a partir de la teoría VSEPR, se requiere un análisis más detallado de los orbitales de los metales de transición (que se trata en la sección sobre la Teoría del Campo Cristalino) para predecir qué complejos serán tetraédricos y cuáles serán cuadrangulares. En complejos tetraédricos como el $[Zn(CN)_4]^{2-}$ (Figura 19.20), cada uno de los pares de ligandos forma un ángulo de 109,5°. En los complejos cuadrados planos, como el $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, cada ligando tiene otros dos ligandos en ángulos de 90° (llamados posiciones *cis*) y otro ligando en un ángulo de 180°, en la posición *trans*.

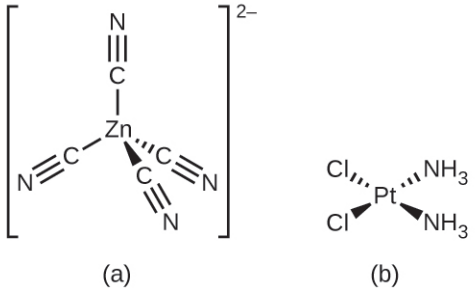


FIGURA 19.20 Los metales de transición con un número de coordinación de cuatro pueden adoptar una geometría tetraédrica (a) como en $K_2[Zn(CN)_4]$ o una geometría cuadrada plana (b) como se indica en $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

Isomerismo en los complejos

Los isómeros son especies químicas diferentes que tienen la misma fórmula química. Los complejos de metales de transición suelen existir como **isómeros geométricos**, en los que los mismos átomos están conectados a través de los mismos tipos de enlaces pero con diferencias en su orientación en el espacio. Los complejos de coordinación con dos ligandos diferentes en las posiciones *cis* y *trans* de un ligando de interés forman isómeros. Por ejemplo, el ion octaédrico $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ tiene dos isómeros. En la **configuración *cis***, los dos ligandos de cloruro son adyacentes entre sí (Figura 19.21). El otro isómero, la **configuración *trans*** tiene los dos ligandos de cloruro uno frente al otro.

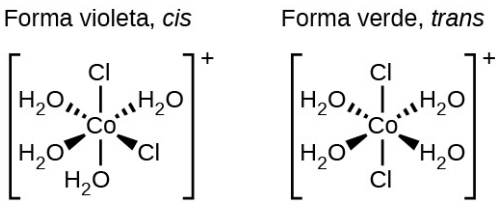


FIGURA 19.21 Los isómeros *cis* y *trans* de $[Co(H_2O)_4Cl_2]^+$ contienen los mismos ligandos unidos al mismo ion metálico, pero la disposición espacial hace que estos dos compuestos tengan propiedades muy diferentes.

Los distintos isómeros geométricos de una sustancia son compuestos químicos diferentes. Presentan propiedades distintas, aunque tengan la misma fórmula. Por ejemplo, los dos isómeros de $[Co(NH_3)_4Cl_2]NO_3$ difieren en el color: la forma *cis* es violeta, y la forma *trans* es verde. Además, estos isómeros tienen momentos dipolares, solubilidades y reactividades diferentes. A modo de ejemplo de cómo la disposición en el espacio influye en las propiedades moleculares, consideremos la polaridad de los dos isómeros de $[Co(NH_3)_4Cl_2]NO_3$. Recuerde que la polaridad de

una molécula o un ion viene determinada por los dipolos de enlace (que se deben a la diferencia de electronegatividad de los átomos enlazados) y su disposición en el espacio. En un isómero, los ligandos de cloruro *cis* provocan más densidad de electrones en un lado de la molécula que en el otro, lo que la hace polar. En el caso del isómero *trans*, cada ligando está directamente enfrente de un ligando idéntico, por lo que los dipolos de enlace se anulan y la molécula es apolar.

EJEMPLO 19.5

Isómeros geométricos

Identifique cuál isómero geométrico de $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ se muestra en la Figura 19.20. Dibuje el otro isómero geométrico y dé su nombre completo.

Solución

En la Figura 19.20, los dos ligandos de cloro ocupan posiciones *cis*. La otra forma se muestra en la Figura 19.22. Cuando se designan determinados isómeros, el descriptor aparece delante del nombre. Por consiguiente, este complejo es *trans*-diaminodicloroplatino(II).

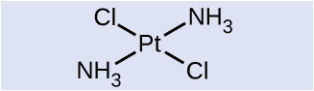
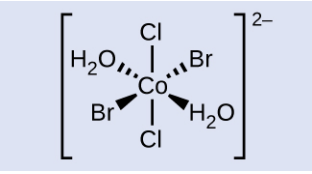


FIGURA 19.22 El isómero *trans* de $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ tiene cada ligando directamente a través de un ligando adyacente.

Compruebe lo aprendido

Dibuje el ion de *trans*-diaqua-*trans*-dibromo-*trans*-diclorocobalto(II).

Respuesta:



Otro tipo importante son los **isómeros ópticos** o **enantiómeros**, en los que dos objetos son imágenes especulares idénticas, pero no pueden alinearse para que todas las partes coincidan. Esto significa que los isómeros ópticos son imágenes especulares no superpuestas. Un ejemplo clásico son las manos, en el que la mano derecha y la izquierda son imágenes especulares la una de la otra, pero no se superponen. Los isómeros ópticos son muy importantes en la química orgánica y en la bioquímica porque los sistemas vivos suelen incorporar un determinado isómero óptico y no el otro. A diferencia de los isómeros geométricos, los pares de isómeros ópticos tienen propiedades idénticas (punto de ebullición, polaridad, solubilidad, etc.). Los isómeros ópticos apenas se diferencian en la forma en que inciden en la luz polarizada y en cómo reaccionan con otros isómeros ópticos. En el caso de los complejos de coordinación, muchos compuestos de coordinación como $[M(en)_3]^{n+}$ [en el cual M^{n+} es un ion metálico central como el hierro(III) o el cobalto(II)] forman enantiómeros, como se muestra en la Figura 19.23. Estos dos isómeros reaccionan de forma diferente con otros isómeros ópticos. Por ejemplo, las hélices de ADN son isómeros ópticos, y la forma que se da en la naturaleza (ADN diestro) se unirá solamente a un isómero de $[M(en)_3]^{n+}$ y no al otro.

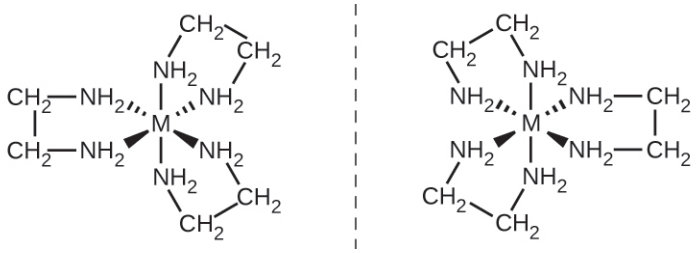


FIGURA 19.23 El complejo $[M(en)_3]^{n+}$ (M^{n+} = un ion metálico, en = etilendiamina) tiene una imagen especular no superponible.

El ion de $[Co(en)_2Cl_2]^+$ presenta isomería geométrica (*cis*/*trans*), y su isómero *cis* existe como un par de isómeros ópticos (Figura 19.24).

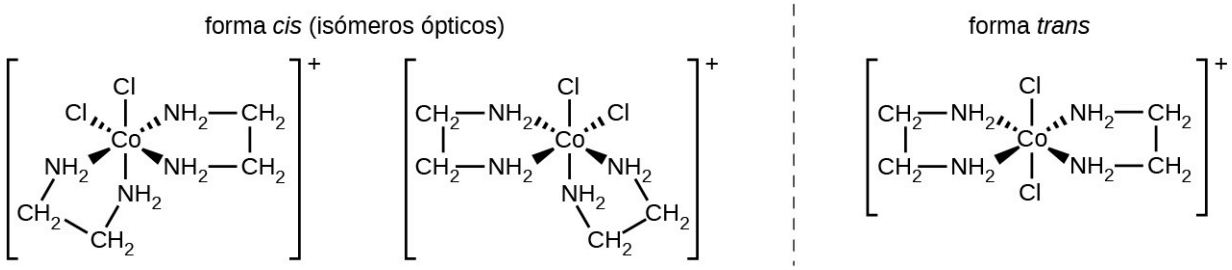


FIGURA 19.24 Existen tres formas isoméricas de $[Co(en)_2Cl_2]^+$. El isómero *trans*, que se forma cuando los cloros se colocan en un ángulo de 180°, tiene propiedades muy distintas a las de los isómeros *cis*. Las imágenes especulares del isómero *cis* forman un par de isómeros ópticos, que tienen un comportamiento idéntico, excepto cuando reaccionan con otros enantiómeros.

Los **isómeros de enlace** se producen cuando el compuesto de coordinación contiene un ligando que se une al centro del metal de transición a través de dos átomos diferentes. Por ejemplo, el ligando CN puede unirse a través del átomo de carbono (ciano) o a través del átomo de nitrógeno (isociano). Del mismo modo, el SCN- se une a través del átomo de azufre o de nitrógeno, para dar lugar a dos compuestos distintos ($[Co(NH_3)_5SCN]^{2+}$ o $[Co(NH_3)_5NCS]^{2+}$).

Los **isómeros de ionización** (o **isómeros de coordinación**) se producen cuando un ligando aniónico de la esfera de coordinación interna se sustituye por el contraión de la esfera de coordinación externa. Un simple ejemplo de dos isómeros de ionización son $[CoCl_6][Br]$ y $[CoCl_5Br][Cl]$.

Complejos de coordinación en la naturaleza y la tecnología

La clorofila, el pigmento verde de las plantas, es un complejo que contiene magnesio (Figura 19.25). Este es un ejemplo de un elemento del grupo principal en un complejo de coordinación. Las plantas parecen verdes porque la clorofila absorbe la luz roja y púrpura; la luz reflejada aparece, por tanto, verde. La energía resultante de la absorción de la luz se utiliza en la fotosíntesis.

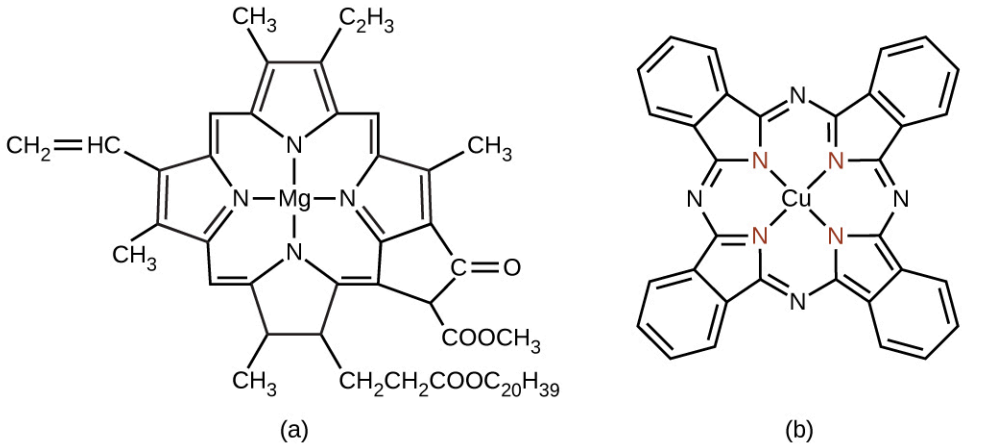


FIGURA 19.25 (a) La clorofila se presenta en varias formas, todas ellas con la misma estructura básica en torno al centro de magnesio. (b) El azul de ftalocianina de cobre, un complejo cuadrado plano de cobre, está presente en algunos tintes azules.

La química en la vida cotidiana

Catalizadores de metales de transición

Una de las aplicaciones más importantes de los metales de transición es como catalizadores industriales. Como recordará del capítulo sobre cinética, un catalizador aumenta la velocidad de reacción al disminuir la energía de activación y se regenera en el ciclo catalítico. Más del 90 % de las manufacturas se elaboran con la ayuda de uno o varios catalizadores. La capacidad de unir ligandos y cambiar estados de oxidación hace que los catalizadores de metales de transición sean muy adecuados para aplicaciones catalíticas. El óxido de vanadio se utiliza para producir 230.000.000 de toneladas de ácido sulfúrico al año en todo el mundo, que a su vez se utiliza para fabricar todo tipo de productos: desde fertilizantes hasta latas para alimentos. Los plásticos se

fabrican con la ayuda de catalizadores de metales de transición, junto con detergentes, fertilizantes, pinturas, etc. (vea la Figura 19.26). Los productos farmacéuticos muy complicados se fabrican con catalizadores que son selectivos y reaccionan con un enlace específico de entre un gran número de posibilidades. Los catalizadores permiten que los procesos sean más económicos y ecológicos. El desarrollo de nuevos catalizadores y una mejor comprensión de los sistemas existentes son áreas importantes en la investigación actual.



(a) (b) (c)

FIGURA 19.26 (a) Los detergentes, (b) las pinturas y (c) los fertilizantes se fabrican utilizando catalizadores de metales de transición (créditos: a: modificación del trabajo de "Mr. Brian"/Flickr; b: modificación del trabajo de Ewen Roberts; c: modificación del trabajo de "osseous"/Flickr).

Retrato de un químico

Deanna D'Alessandro

La Dra. Deanna D'Alessandro desarrolla nuevos materiales con contenido metálico que exhiben propiedades electrónicas, ópticas y magnéticas únicas. Su investigación combina los campos de la química física e inorgánica fundamental con la ingeniería de materiales. Trabaja en muchos proyectos diferentes, que dependen de los metales de transición. Por ejemplo, un tipo de compuesto que desarrolla captura los residuos de dióxido de carbono de las centrales eléctricas y los convierte catalíticamente en productos útiles (vea la Figura 19.27).

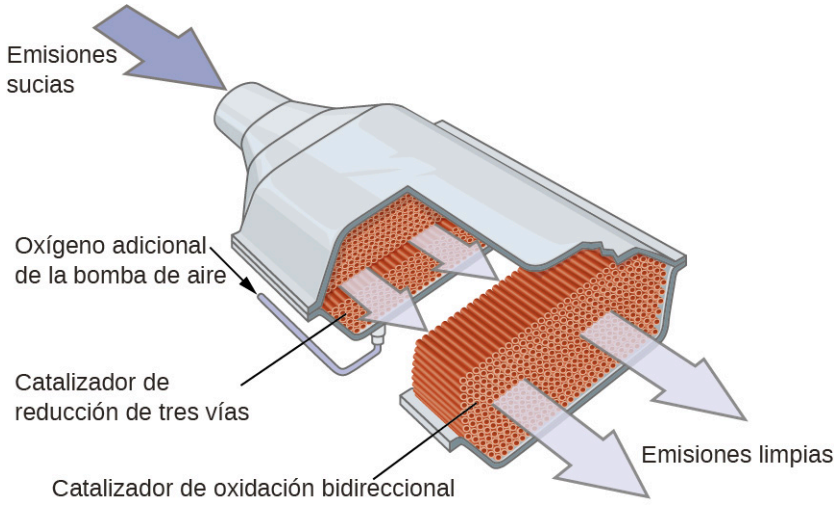


FIGURA 19.27 Los catalizadores transforman las emisiones de dióxido de carbono de las centrales eléctricas en productos útiles y, como el que se muestra aquí, también se encuentran en los automóviles.

Otro proyecto consiste en el desarrollo de materiales porosos y esponjosos que son "fotoactivos". La absorción de la luz hace que los poros de la esponja cambien de tamaño, lo que permite controlar la difusión del gas. Esto tiene muchas posibles aplicaciones: desde la alimentación de automóviles con celdas de combustible de hidrógeno hasta la fabricación de mejores componentes electrónicos. Aunque no es un complejo, los lentes de sol fotosensibles son un ejemplo de sustancia fotoactiva.

Vea este video (http://openstax.org/l/16DeannaD) para saber más sobre esta investigación y escuche a la Dra. D'Alessandro (que aparece en la Figura 19.28) describir cómo es ser un químico investigador.



FIGURA 19.28 La Dra. Deanna D'Alessandro es investigadora de materiales funcionales. En su labor combina los campos de la química inorgánica y física con la ingeniería. Ella trabaja con metales de transición para crear nuevos sistemas que impulsen los automóviles y conviertan la energía (créditos: imagen cortesía de Deanna D'Alessandro).

Muchos otros complejos de coordinación también son de colores brillantes. El complejo cuadrado plano de cobre(II) azul de ftalocianina (de la Figura 19.25) es uno de los muchos que se utilizan como pigmentos o colorantes. Este complejo se utiliza en la tinta azul, los jeans y ciertas pinturas azules.

La estructura del hemo (Figura 19.29), el complejo que contiene hierro en la hemoglobina, es muy similar a la de la clorofila. En la hemoglobina, el complejo rojo del hemo está unido a una gran molécula de proteína (globina) mediante la unión de la proteína al ligando del hemo. Las moléculas de oxígeno son transportadas por la hemoglobina en la sangre al estar unidas al centro de hierro. Cuando la hemoglobina pierde su oxígeno, el color cambia a un rojo azulado. La hemoglobina solo transporta oxígeno si el hierro es Fe^{2+}; la oxidación del hierro a Fe^{3+} impide el transporte de oxígeno.

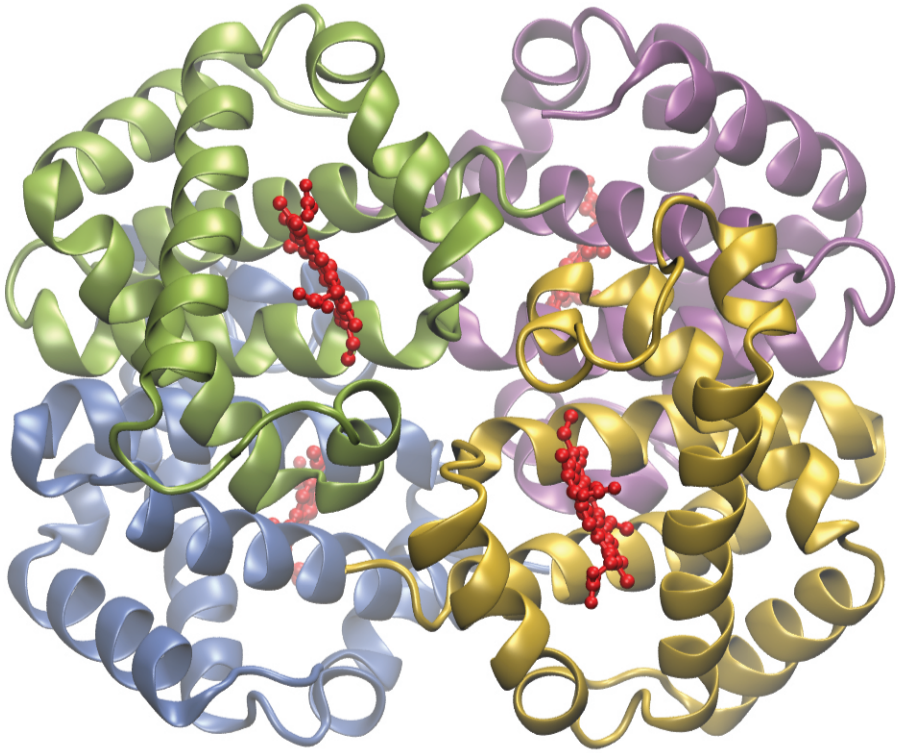


FIGURA 19.29 La hemoglobina contiene cuatro subunidades proteicas, cada una de las cuales tiene un centro de hierro unido a un ligando hemo (mostrado en rojo), que está coordinado a una proteína globina. Cada subunidad se muestra en un color diferente.

Los agentes complejantes se utilizan a menudo para ablandar el agua porque retienen iones como el Ca^{2+}, Mg^{2+} y el Fe^{2+}, que endurecen el agua. Muchos iones metálicos tampoco son deseables en los productos alimentarios porque pueden catalizar reacciones que cambian el color de los alimentos. Los complejos de coordinación sirven como conservantes. Por ejemplo, el ligando EDTA, $(HO_2CCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2CO_2H)_2$, se coordina con los iones metálicos a través de seis átomos donantes e impide que los metales reaccionen (Figura 19.30). Este ligando también se utiliza para secuestrar iones metálicos en la producción de papel, textiles y detergentes, y tiene usos farmacéuticos.

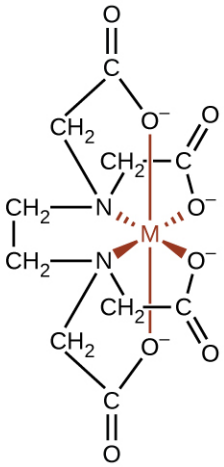


FIGURA 19.30 El ligando EDTA se une fuertemente a una variedad de iones metálicos para formar complejos hexadentados.

Los agentes complejantes que fijan los iones metálicos también se utilizan como fármacos. El dimercaprol (British anti-Lewisite, BAL), $HSCH_2CH(SH)CH_2OH$, es un medicamento desarrollado durante la Primera Guerra Mundial como antídoto para la lewisita, un agente químico de guerra a base de arsénico. El BAL se utiliza actualmente para tratar la intoxicación por metales pesados, como el arsénico, el mercurio, el talio y el cromo. El fármaco es un ligando y funciona al hacer un quelato hidrosoluble del metal; los riñones eliminan este quelato metálico (Figura 19.31). Otro ligando polidentado, la enterobactina, que se aísla de ciertas bacterias, se utiliza para formar

complejos de hierro y, de este modo, controlar la grave acumulación de hierro que se da en pacientes que padecen hemopatías, como la anemia de Cooley, que requieren transfusiones frecuentes. A medida que la sangre transfundida se descompone, los procesos metabólicos habituales que eliminan el hierro se sobrecargan, y el exceso de hierro puede acumularse hasta niveles mortales. La enterobactina forma un complejo hidrosoluble con el exceso de hierro, y el organismo puede eliminar este complejo de forma segura.

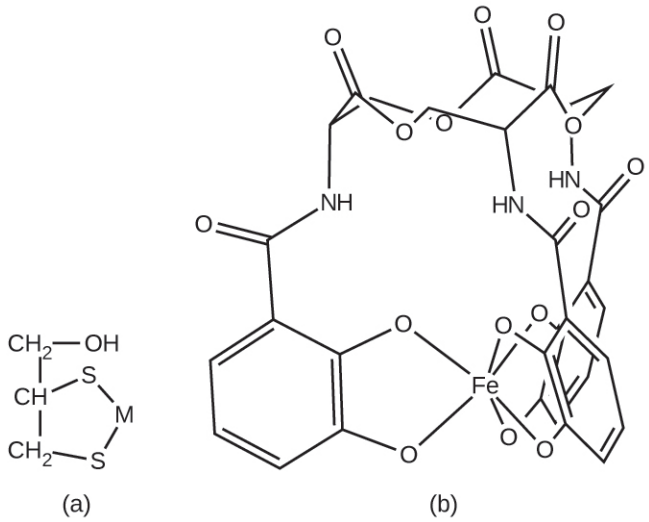


FIGURA 19.31 Los complejos de coordinación se utilizan como fármacos. (a) El dimercaprol se utiliza para tratar la intoxicación por metales pesados mediante metales (M) de coordinación, y la enterobactina (b) elimina el exceso de hierro en la sangre.

EJEMPLO 19.6

Terapia de quelación

Los ligandos como el dimercaprol y la enterobactina son importantes en el tratamiento médico para la intoxicación por metales pesados. Sin embargo, las terapias de quelación pueden alterar la concentración normal de iones en el organismo, lo que provoca graves efectos secundarios, por lo que los investigadores están buscando nuevos fármacos de quelación. Un fármaco que se ha desarrollado es el ácido dimercaptosuccínico (Dimercaptosuccinic Acid, DMSA), el cual se muestra en la Figura 19.32. Identifique qué átomos de esta molécula podrían actuar como donantes.

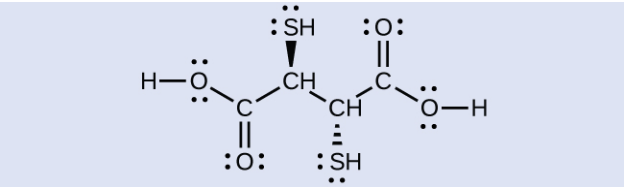


FIGURA 19.32 El ácido dimercaptosuccínico se utiliza para tratar la intoxicación por metales pesados.

Solución

Todos los átomos de oxígeno y azufre tienen pares solitarios de electrones que se utilizan para coordinarse con un centro metálico, por lo que hay seis átomos donantes posibles. Geométricamente, apenas dos de estos átomos se coordinan con un metal a la vez. El modo de unión más común implica la coordinación de un átomo de azufre y uno de oxígeno, para formar un anillo de cinco elementos con el metal.

Compruebe lo aprendido

Algunos profesionales de la medicina alternativa recomiendan tratamientos de quelación para dolencias que no están claramente relacionadas con los metales pesados, como el cáncer y el autismo, si bien muchas organizaciones científicas desaconsejan esta práctica.[1] Identifique al menos dos metales biológicamente importantes que podría alterar la terapia de quelación.

1 Consejo Nacional contra el Fraude en la Salud (National Council against Health Fraud, NCAHF), *Política sobre la Terapia de Quelación del*

Respuesta:
Ca, Fe, Zn y Cu

Los ligandos también se utilizan en la industria de la galvanoplastia. Cuando los iones metálicos se reducen para producir revestimientos metálicos finos, los metales se agrupan para formar cúmulos y nanopartículas. Cuando se utilizan complejos de coordinación metálica, los ligandos mantienen los átomos metálicos aislados entre sí. Se ha comprobado que muchos metales presentan una superficie más lisa, uniforme, de mejor aspecto y más adherente cuando se recubren con un baño que contiene el metal como ion complejo. Por lo tanto, complejos como el $[Ag(CN)_2]^-$ y el $[Au(CN)_2]^-$ se utilizan ampliamente en la industria de la galvanoplastia.

En 1965, científicos de la Universidad Estatal de Michigan descubrieron que había un complejo de platino que inhibe la división celular en ciertos microorganismos. Trabajos posteriores demostraron que se trataba del complejo *cis*-diaminodicloroplatino(II), $[Pt(NH_3)_2(Cl)_2]$, y que el isómero *trans* no era eficaz. La inhibición de la división celular indicó que este compuesto cuadrangular podría ser un agente anticanceroso. En 1978, la Administración de Alimentos y Medicamentos de los EE. UU. aprobó este compuesto, conocido como cisplatino, en el tratamiento de ciertas formas de cáncer. Desde entonces, se han desarrollado muchos compuestos semejantes de platino para el tratamiento del cáncer. En todos los casos, se trata de los isómeros *cis* y nunca de los isómeros *trans*. La porción de diamino $(NH_3)_2$ se mantiene con otros grupos, al sustituir la porción de dicloro $[(Cl)_2]$. Los fármacos más nuevos son el carboplatino, el oxaliplatino y el satraplatino.

19.3 Propiedades espectroscópicas y magnéticas de los compuestos de coordinación

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Esbozar la premisa básica de la teoría del campo cristalino (TCC).
- Identificar las geometrías moleculares asociadas a varios patrones de desacoplamiento de orbitales d.
- Predecir configuraciones electrónicas de orbitales d desacoplados para determinados átomos o iones de metales de transición.
- Explicar las propiedades espectrales y magnéticas en términos de la TCC.

El comportamiento de los compuestos de coordinación no puede explicarse adecuadamente con las mismas teorías que se utilizan para la química de los elementos del grupo principal. Las geometrías observadas de los complejos de coordinación no concuerdan con los orbitales hibridados en el metal central que se solapan con los orbitales del ligando, como predeciría la teoría del enlace de valencia. Los colores observados indican que los orbitales *d* se encuentran a menudo en diferentes niveles de energía en lugar de ser todos degenerados, es decir, de igual energía, como los tres orbitales *p*. Para explicar las estabilidades, estructuras, colores y propiedades magnéticas de los complejos de metales de transición, se ha elaborado un modelo de enlace diferente. Al igual que la teoría del enlace de valencia explica muchos aspectos del enlace en la química del grupo principal, la teoría del campo cristalino sirve para comprender y predecir el comportamiento de los complejos de metales de transición.

Teoría del campo cristalino

Para explicar el comportamiento observado de los complejos de metales de transición (por ejemplo, cómo surgen los colores), se ha elaborado un modelo que implica interacciones electrostáticas entre los electrones de los ligandos y los electrones de los orbitales *d* no hibridados del átomo metálico central. Este modelo electrostático es la **teoría del campo cristalino** (TCC). Nos permite comprender, interpretar y predecir los colores, el comportamiento magnético y algunas estructuras de los compuestos de coordinación de los metales de transición.

La TCC se enfoca en los electrones no enlazados en el ion metálico central de los complejos de coordinación y no en los enlaces metal-ligando. Al igual que la teoría del enlace de valencia, la TCC apenas cuenta una parte del comportamiento de los complejos. Sin embargo, ahonda en la parte que la teoría de los enlaces de valencia no aborda. En su forma pura, la TCC desestima cualquier enlace covalente entre los ligandos y los iones metálicos. Tanto el ligando como el metal se tratan como cargas puntuales infinitesimales.

NCAHF, (Peabody, MA, 2002).

Todos los electrones son negativos, por lo que los electrones donados por los ligandos repelerán los electrones del metal central. Consideremos el comportamiento de los electrones en los orbitales *d* no hibridados en un complejo octaédrico. Los cinco orbitales *d* consisten en regiones con forma de lóbulo y están dispuestos en el espacio, como se muestra en la Figura 19.33. En un complejo octaédrico, los seis ligandos se coordinan a lo largo de los ejes.

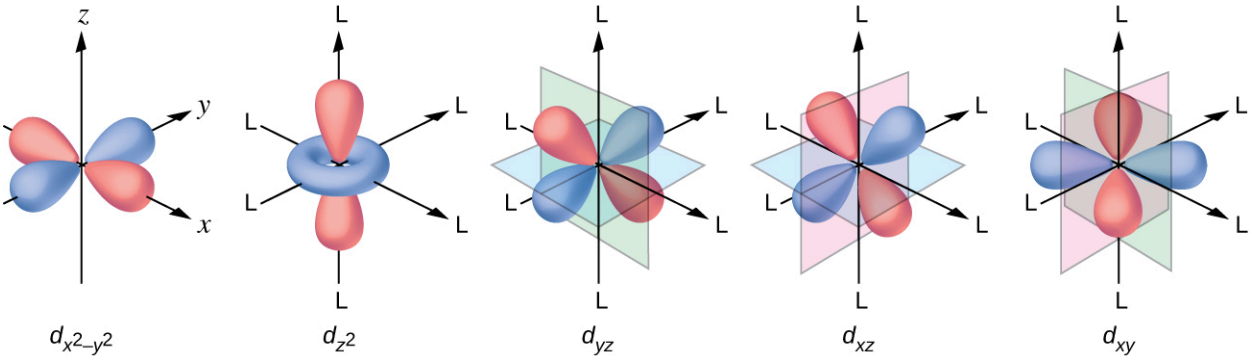


FIGURA 19.33 Aquí se muestran las características direccionales de los cinco orbitales *d*. Las partes sombreadas indican la fase de los orbitales. Los ligandos (L) se coordinan a lo largo de los ejes. Para mayor claridad, los ligandos se han omitido en el orbital $d_{x^2-y^2}$ para poder mostrar las etiquetas de los ejes.

En un ion metálico no complejo en fase gaseosa, los electrones se distribuyen entre los cinco orbitales *d* de acuerdo con la regla de Hund, ya que los orbitales tienen todos la misma energía. Sin embargo, cuando los ligandos se coordinan con un ion metálico, las energías de los orbitales *d* ya no son las mismas.

En los complejos octaédricos, los lóbulos de dos de los cinco orbitales *d*, los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ apuntan hacia los ligandos (Figura 19.33). Estos dos orbitales se denominan **orbitales e_g** (el símbolo en realidad se refiere a la simetría de los orbitales, pero lo utilizaremos como un nombre conveniente para estos dos orbitales en un complejo octaédrico). Los otros tres orbitales, d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}, tienen lóbulos que apuntan entre los ligandos y se denominan **orbitales t_{2g}** (de nuevo, el símbolo se refiere realmente a la simetría de los orbitales). A medida que seis ligandos se acercan al ion metálico a lo largo de los ejes del octaedro, sus cargas puntuales repelen los electrones de los orbitales *d* del ion metálico. Sin embargo, las repulsiones entre los electrones de los orbitales e_g (los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$) y los ligandos son mayores que las repulsiones entre los electrones de los orbitales t_{2g} (los orbitales d_{zy}, d_{xz}, y d_{yz}) y los ligandos. Esto se debe a que los lóbulos de los orbitales e_g apuntan directamente a los ligandos, mientras que los lóbulos de los orbitales t_{2g} apuntan entre ellos. Así, los electrones de los orbitales e_g del ion metálico en un complejo octaédrico tienen energías potenciales más altas que las de los electrones de los orbitales t_{2g}. La diferencia de energía puede representarse como se indica en la Figura 19.34.

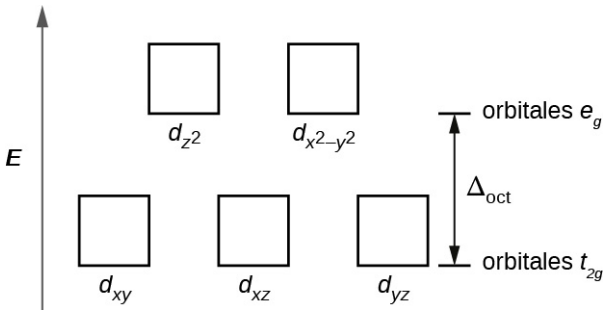


FIGURA 19.34 En los complejos octaédricos, los orbitales e_g están desestabilizados (con mayor energía) en comparación con los orbitales t_{2g} porque los ligandos interactúan más fuertemente con los orbitales *d* a los que apuntan directamente.

La diferencia de energía entre los orbitales e_g y los orbitales t_{2g} recibe el nombre de **desdoblamiento del campo cristalino** y se simboliza $\boldsymbol{\Delta_{oct}}$, donde oct significa octaédrico.

La magnitud de Δ_{oct}t depende de muchos factores, como la naturaleza de los seis ligandos situados alrededor del ion metálico central, la carga del metal y si el metal utiliza orbitales 3*d*, 4*d*, o 5*d*. Diferentes ligandos producen diferentes desdoblamientos del campo cristalino. El desdoblamiento creciente del campo cristalino que causan los ligandos se expresa en la **serie espectroquímica**, de la que aquí se ofrece una versión abreviada:

$$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < H_2O < C_2O_4^{2-} < NH_3 < en < NO_2^- < CN^-$$

algunos ligandos de la serie espectroquímica, en orden de intensidad de campo creciente del ligando

En esta serie, los ligandos de la izquierda provocan pequeños desdoblamientos del campo cristalino y son **ligandos de campo débil**, mientras que los de la derecha provocan desdoblamientos mayores y son **ligandos de campo fuerte**. Así, el valor de Δ_{oct} para un complejo octaédrico con ligandos yodados (I^-) es mucho menor que el valor de Δ_{oct} para el mismo metal con ligandos cianurados (CN^-).

Los electrones en los orbitales *d* siguen el principio de Aufbau ("construcción"), el cual establece que los orbitales se llenarán para dar la menor energía total, igual que en la química del grupo principal. Cuando dos electrones ocupan el mismo orbital, las cargas similares se repelen. La energía necesaria para emparejar dos electrones en un mismo orbital se denomina **energía de apareamiento (P)**. Los electrones siempre ocuparán individualmente cada orbital en un conjunto degenerado antes de aparearse. P tiene una magnitud semejante a la de Δ_{oct}. Cuando los electrones llenan los orbitales *d*, las magnitudes relativas de Δ_{oct} y P determinan qué orbitales estarán ocupados.

En $[Fe(CN)_6]^{4-}$, el fuerte campo de seis ligandos de cianuro produce un gran Δ_{oct}. En estas condiciones, los electrones necesitan menos energía para aparearse que para ser estimulados a los orbitales e_g ($\Delta_{oct} > P$). Los seis electrones 3*d* del ion Fe^{2+} se aparean en los tres orbitales t_{2g} (Figura 19.35). Los complejos en los que los electrones se aparean debido al gran desdoblamiento del campo cristalino se denominan **complejos de bajo espín** porque el número de electrones desapareados (espines) es mínimo.

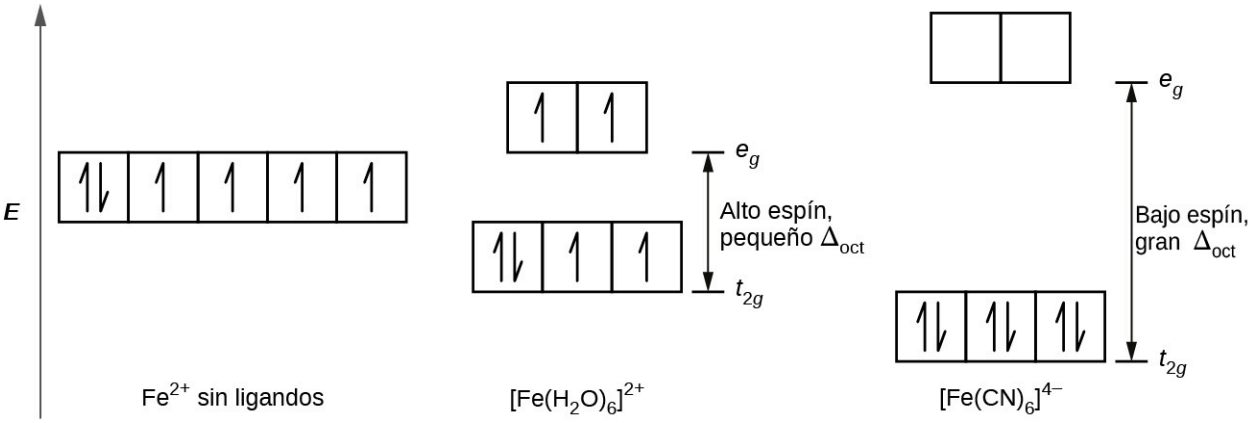


FIGURA 19.35 Los complejos de hierro(II) tienen seis electrones en los orbitales 5*d*. En ausencia de un campo cristalino, los orbitales se degeneran. En los complejos de coordinación con ligandos de campo fuerte como $[Fe(CN)_6]^{4-}$, Δ_{oct} es mayor que P, y los electrones se emparejan en los orbitales t_{2g} de menor energía antes de ocupar los orbitales *eg*. Con ligandos de campo débil como el H_2O, el desdoblamiento del campo del ligando es menor que la energía de apareamiento, Δ_{oct} menor que P, por lo que los electrones ocupan todos los orbitales *d* de forma individual antes de que se produzca cualquier apareamiento.

En cambio, en $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, el campo débil de las moléculas de agua produce apenas un pequeño desdoblamiento del campo cristalino ($\Delta_{oct} < P$). Dado que se requiere menos energía para que los electrones ocupen los orbitales e_g que para aparearse, habrá un electrón en cada uno de los cinco orbitales 3*d* antes de que se produzca el apareamiento. En cuanto a los seis electrones *d* en el centro del hierro(II) en $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, habrá un par de electrones y cuatro electrones desapareados (Figura 19.35). Los complejos como el ion $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, en los que los electrones están desapareados porque el desdoblamiento del campo cristalino no es lo suficientemente grande como para que se apareen, se denominan **complejos de alto espín** porque el número de electrones desapareados (espines) es máximo.

Un razonamiento similar muestra por qué el ion $[Fe(CN)_6]^{3-}$ es un complejo de bajo espín con un solo electrón desapareado, mientras que los iones $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ y $[FeF_6]^{3-}$ son complejos de alto espín con cinco electrones desapareados.

EJEMPLO 19.7

Complejos de alto y bajo espín

Prediga el número de electrones desapareados.

(a) $K_3[CrI_6]$

(b) $[Cu(en)_2(H_2O)_2]Cl_2$

(c) $Na_3[Co(NO_2)_6]$

Solución

Los complejos son octaédricos.

(a) Cr^{3+} tiene una configuración d^3. Estos electrones estarán todos sin aparear.

(b) El Cu^{2+} es d^9, por lo que habrá un electrón no apareado.

(c) El Co^{3+} tiene electrones de valencia d^6, por lo que el desdoblamiento del campo cristalino determinará cuántos están emparejados. El nitrito es un ligando de campo fuerte, por lo que el complejo será de bajo espín. Seis electrones irán en los orbitales t_{2g}, con 0 desapareados.

Compruebe lo aprendido

El tamaño del desdoblamiento del campo cristalino influye únicamente en la disposición de los electrones cuando hay que elegir entre aparear electrones o llenar los orbitales de mayor energía. ¿En cuáles configuraciones de electrones *d* habrá una diferencia entre las configuraciones de alto y bajo espín en los complejos octaédricos?

Respuesta:
d^4, d^5, d^6 y d^7

EJEMPLO 19.8

TCC en otras geometrías

La TCC se aplica a moléculas con geometrías distintas a la octaédrica. En los complejos octaédricos, recuerde que los lóbulos del conjunto e_g apuntan directamente a los ligandos. En los complejos tetraédricos, los orbitales *d* permanecen en su lugar, pero ahora solamente tenemos cuatro ligandos situados entre los ejes (Figura 19.36). Ninguno de los orbitales apunta directamente a los ligandos tetraédricos. Sin embargo, el conjunto e_g (a lo largo de los ejes cartesianos) se superpone menos con los ligandos que el conjunto t_{2g}. Por analogía con el caso octaédrico, prediga el diagrama de energía para los orbitales *d* en un campo cristalino tetraédrico. Para evitar confusiones, el conjunto octaédrico e_g se convierte en un conjunto tetraédrico *e*, y el conjunto octaédrico t_{2g} se convierte en un conjunto t_2.

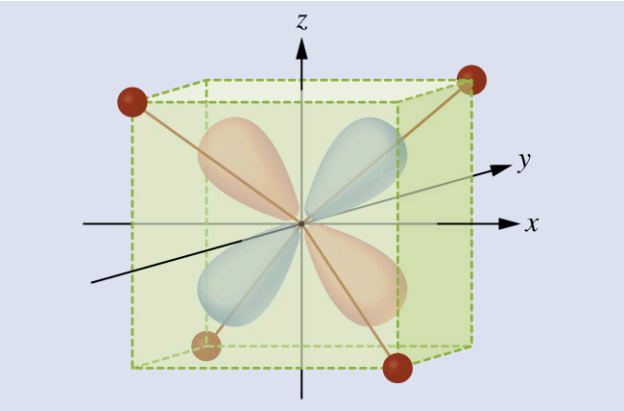
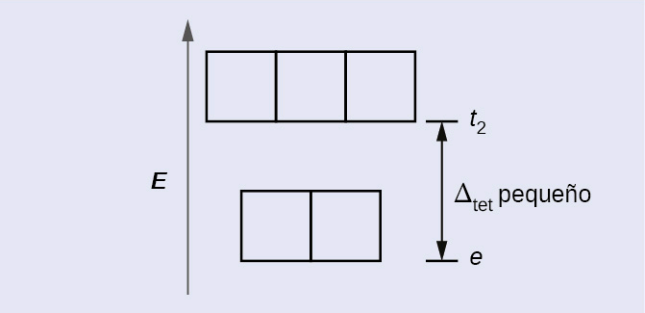


FIGURA 19.36 Este diagrama muestra la orientación de los ligandos tetraédricos con respecto al sistema de ejes para los orbitales.

Solución

Dado que la TCC se basa en la repulsión electrostática, los orbitales más cercanos a los ligandos se desestabilizan y aumentan su energía en relación con el otro conjunto de orbitales. El desdoblamiento es menor que en los complejos octaédricos porque la superposición es menor, por lo que Δ_{tet} suele ser pequeño $\left(\Delta_{tet} = \frac{4}{9}\Delta_{oct}\right)$:



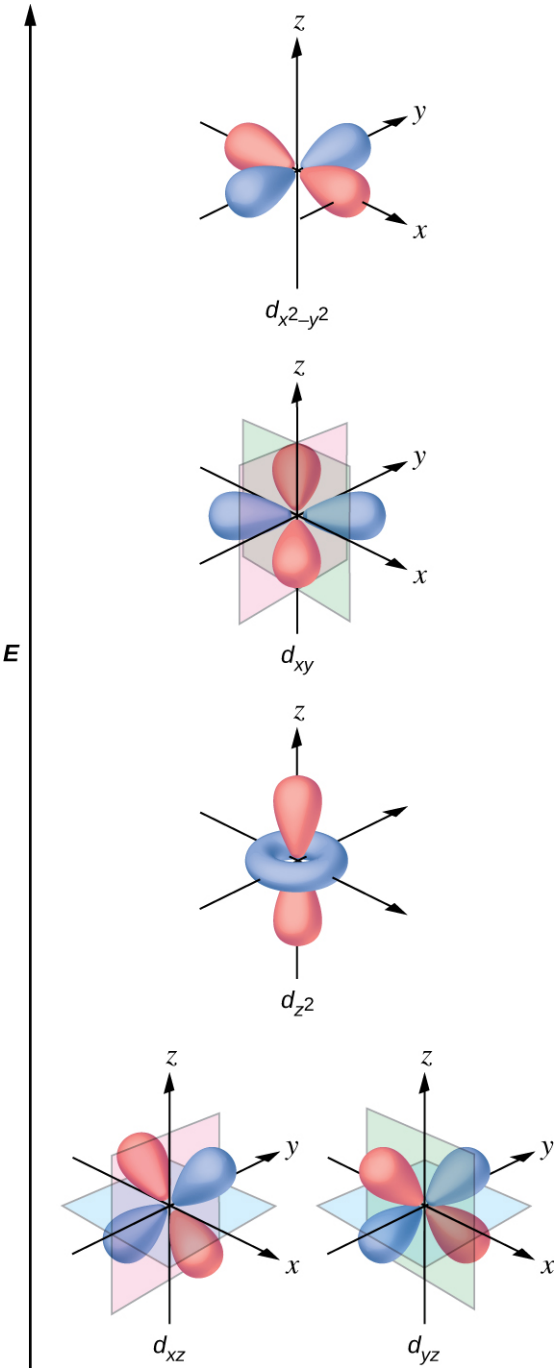
Compruebe lo aprendido

Explique cuántos electrones desapareados tendrán un ion tetraédrico d^4.

Respuesta:

4; dado que Δ_{tet} es pequeño, todos los complejos tetraédricos son de alto espín y los electrones entran en los orbitales t_2 antes de aparearse.

La otra geometría común es la cuadrada plana. Es posible considerar una geometría cuadrada plana como una estructura octaédrica con un par de ligandos *trans* eliminados. Se supone que los ligandos eliminados están en el eje *z*. Esto cambia la distribución de los orbitales *d*, ya que los orbitales en o cerca del eje *z*se vuelven más estables, y los que están en o cerca de los ejes *x* o *y* se vuelven menos estables. Esto hace que los conjuntos octaédricos t_{2g} y e_g se desdoblen y den lugar a un patrón más complicado, como se representa a continuación:



Momentos magnéticos de moléculas e iones

Las pruebas experimentales de las mediciones magnéticas apoyan la teoría de los complejos de alto y bajo espín. Recuerde que las moléculas como el O_2 que contienen electrones desapareados son paramagnéticas. Las sustancias paramagnéticas son atraídas a los campos magnéticos. Muchos complejos de metales de transición tienen electrones desapareados y, por ende, son paramagnéticos. Las moléculas como el N_2 y los iones como Na^+ y $[Fe(CN)_6]^{4-}$, que no contienen electrones desapareados son diamagnéticos. Las sustancias diamagnéticas tienen una ligera tendencia a ser repelidas por los campos magnéticos.

Cuando un electrón de un átomo o de un ion está desapareado, el momento magnético debido a su espín hace que todo el átomo o el ion sea paramagnético. El tamaño del momento magnético de un sistema que contiene electrones desapareados está relacionado directamente con el número de dichos electrones: cuanto mayor sea el número de electrones desapareados, mayor será el momento magnético. Por lo tanto, el momento magnético

observado se utiliza para determinar el número de electrones desapareados que están presentes. El momento magnético medido del d^6 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ de bajo espín confirma que el hierro es diamagnético, mientras que el d^6 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ de alto espín tiene cuatro electrones desapareados con un momento magnético que confirma esta disposición.

Colores de los complejos de metales de transición

Cuando los átomos o las moléculas absorben la luz a la frecuencia adecuada, sus electrones se estimulan a orbitales de mayor energía. En muchos átomos y moléculas del grupo principal, los fotones absorbidos se encuentran en el rango ultravioleta del espectro electromagnético, que no detecta el ojo humano. En el caso de los compuestos de coordinación, la diferencia de energía entre los orbitales *d* permite absorber fotones en el rango visible.

El ojo humano percibe una mezcla de todos los colores, en las proporciones presentes en la luz solar, como luz blanca. Los colores complementarios, los que están situados uno frente al otro en la paleta de colores, también se utilizan en la visión del color. El ojo percibe una mezcla de dos colores complementarios, en las proporciones adecuadas, como luz blanca. Asimismo, cuando falta un color en la luz blanca, el ojo ve su complemento. Por ejemplo, cuando la luz blanca absorbe los fotones rojos, los ojos ven el color verde. Cuando se eliminan los fotones violetas de la luz blanca, los ojos ven el amarillo limón. El color azul del ion $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ se debe a que este absorbe la luz naranja y roja, y quedan los colores complementarios azul y verde (Figura 19.37).

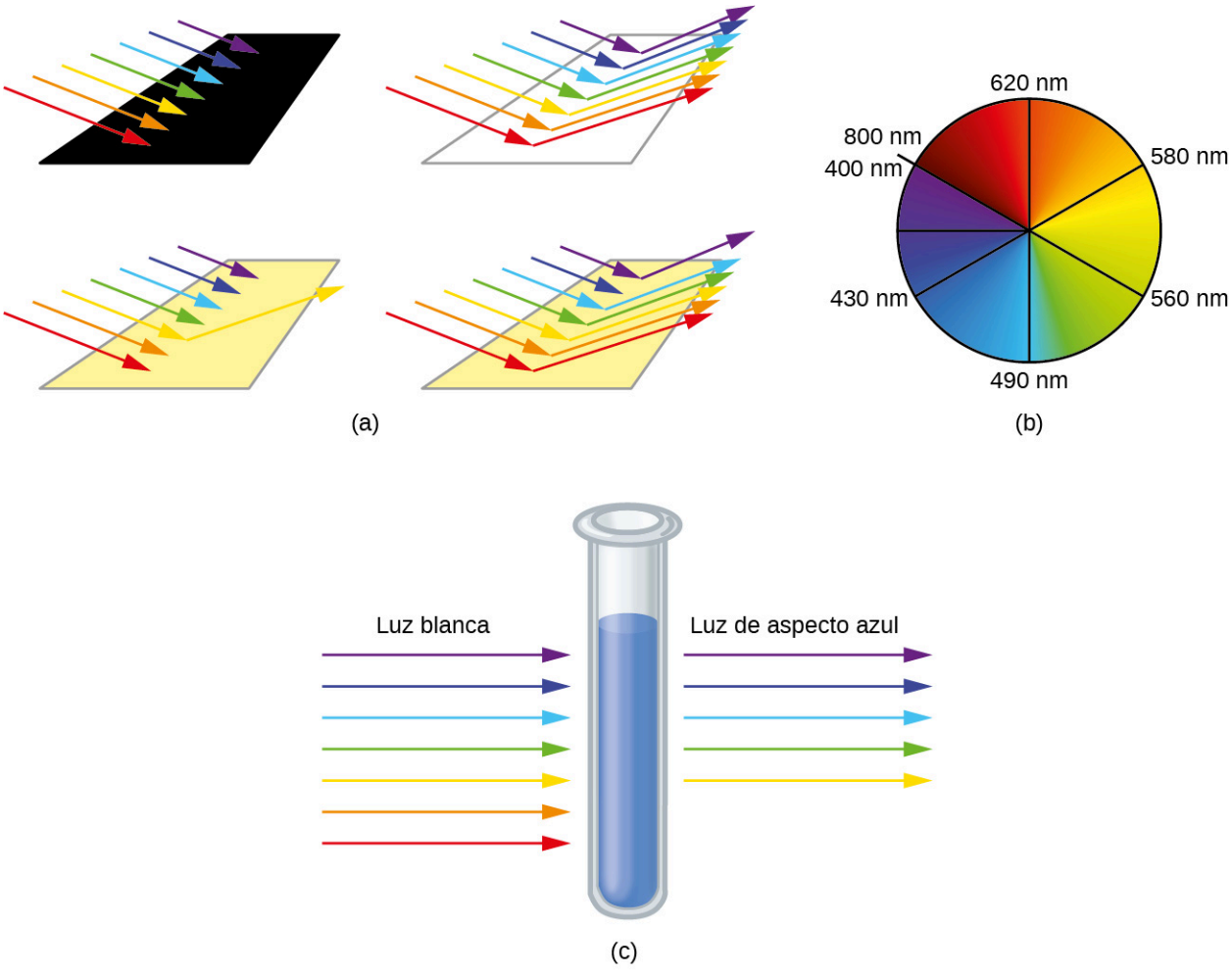


FIGURA 19.37 (a) Un objeto es negro si absorbe todos los colores de la luz. Si refleja todos los colores de la luz, es blanco. Un objeto tiene color si absorbe todos los colores excepto uno, como esta franja amarilla. La franja también aparece de color amarillo si absorbe el color complementario de la luz blanca (en este caso, el índigo). (b) Los colores complementarios se sitúan justo enfrente uno del otro en la rueda de colores. (c) Una solución de iones $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ absorbe la luz roja y naranja, por lo que la luz transmitida aparece como el color complementario, el azul.

EJEMPLO 19.9

Colores de los complejos

El complejo octaédrico $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ tiene un solo electrón *d*. Para estimular este electrón desde el orbital t_{2g} hasta el orbital e_g, este complejo absorbe la luz de 450 a 600 nm. La absorbencia máxima corresponde a Δ_{oct} y se produce a 499 nm. Calcule el valor de Δ_{oct} en julios y prediga de qué color será la solución.

Solución

Utilizando la ecuación de Planck (vea la sección sobre la energía electromagnética), calculamos:

$$\upsilon = \frac{c}{\lambda} \text{ así que } \frac{3{,}00 \times 10^8 \text{ m/s}}{\frac{499 \text{ nm} \times 1 \text{ m}}{10^9 \text{ nm}}} = 6{,}01 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$E = h\nu \text{ así que } 6{,}63 \times 10^{-34} \text{ J·s} \times 6{,}01 \times 10^{14} \text{ Hz} = 3{,}99 \times 10^{-19} \text{ julios/ion}$$

Dado que el complejo absorbe de 600 nm (naranja) a 450 (azul), las longitudes de onda índigo, violeta y roja se transmitirán, y el complejo aparecerá de color púrpura.

Compruebe lo aprendido

Un complejo que parece verde, ¿absorbe fotones de qué longitudes de onda?

Respuesta:

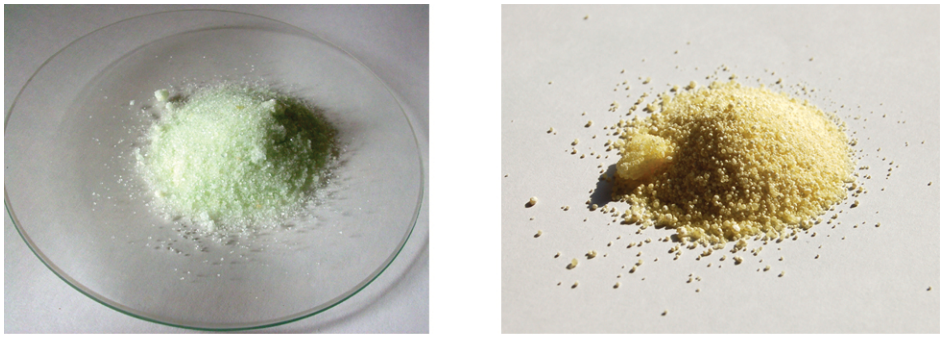
roja, 620 a 800 nm

Pequeños cambios en las energías relativas de los orbitales entre los que transitan los electrones pueden provocar cambios drásticos en el color de la luz absorbida. Por consiguiente, los colores de los compuestos de coordinación dependen de muchos factores. Como se muestra en la Figura 19.38, distintos iones metálicos acuosos pueden tener diferentes colores. Además, distintos estados de oxidación de un metal pueden producir diferentes colores, como se muestra en el caso de los complejos de vanadio en el siguiente enlace.



FIGURA 19.38 Los orbitales *d* de los iones estables de $Cr^{3+}(aq)$, $Fe^{3+}(aq)$ y $Co^{2+}(aq)$, parcialmente llenos, (izquierda, centro y derecha, respectivamente) emiten colores variados (créditos: Sahar Atwa).

Los ligandos específicos coordinados al centro metálico también influyen en el color de los complejos de coordinación. Por ejemplo, el complejo de hierro(II) $[Fe(H_2O)_6]SO_4$ luce de color azul-verde porque el complejo de alto espín absorbe los fotones en las longitudes de onda del rojo (Figura 19.39). En cambio, el complejo de hierro(II) de bajo espín $K_4[Fe(CN)_6]$ luce de color amarillo pálido porque absorbe fotones violetas de mayor energía.



(a) (b)

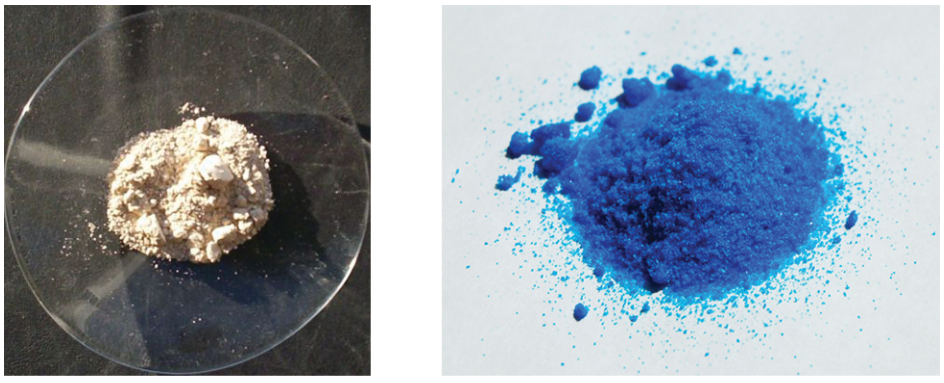
FIGURA 19.39 Tanto (a) el sulfato de hexaaquairón (II) como (b) el hexacianoferrato(II) de potasio contienen centros metálicos octaédricos de hierro(II) d^6, pero absorben fotones en diferentes rangos del espectro visible.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Vea este video (http://openstax.org/l/16vanadium) sobre la reducción de complejos de vanadio para observar el colorido efecto del cambio en los estados de oxidación.

En general, los ligandos de campo fuerte causan un gran desdoblamiento en las energías de los orbitales *d* del átomo metálico central (Δ_{oct}). Los compuestos de coordinación de metales de transición con estos ligandos son de color amarillo, naranja o rojo porque absorben la luz violeta o azul de mayor energía. Por su parte, los compuestos de coordinación de los metales de transición con ligandos de campo débil son de color verde azulado, azul o índigo porque absorben la luz amarilla, naranja o roja de menor energía.

Un compuesto de coordinación del ion de Cu^+ tiene una configuración d^{10}, y todos los orbitales e_g están llenos. Para estimular un electrón a un nivel superior, como el orbital 4*p*, se necesitan fotones de muy alta energía. Esta energía corresponde a longitudes de onda muy cortas en la región ultravioleta del espectro. No se absorbe la luz visible, por lo que el ojo no ve ningún cambio, y el compuesto luce blanco o incoloro. Una solución con $[Cu(CN)_2]^-$, por ejemplo, es incolora. Adicionalmente, los complejos octaédricos de Cu^{2+} tienen una vacante en los orbitales e_g, y los electrones pueden excitarse a este nivel. La longitud de onda (energía) de la luz absorbida corresponde a la parte visible del espectro, y los complejos de Cu^{2+} son casi siempre de color azul, azul-verde-violeta o amarillo (Figura 19.40). Aunque la TCC describe con éxito muchas propiedades de los complejos de coordinación, se requieren explicaciones de los orbitales moleculares (más allá del alcance introductorio que se ofrece aquí) para comprender plenamente el comportamiento de los complejos de coordinación.



(a) (b)

FIGURA 19.40 (a) Los complejos de cobre(I) con configuraciones d^{10}, como el CuI, tienden a ser incoloros, mientras que (b) los complejos de cobre(II) con configuraciones d^9, como el $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$, son de color brillante.

Términos clave

acero material fabricado a partir del hierro mediante la eliminación de las impurezas del hierro y la adición de sustancias que producen aleaciones con propiedades adecuadas para usos específicos

átomo donante átomo de un ligando con un par solitario de electrones que forma un enlace covalente coordinado con un metal central

complejo de alto espín complejo en el que los electrones maximizan el espín total del electrón al poblar todos y cada uno de los orbitales antes de emparejar dos electrones en los orbitales de menor energía

complejo de bajo espín complejo en el que los electrones minimizan el espín total del electrón al emparejarse en los orbitales de menor energía antes de poblar los orbitales de mayor energía

compuesto de coordinación compuesto estable en el que el átomo o ion metálico central actúa como un ácido de Lewis y acepta uno o más pares de electrones

compuesto de coordinación sustancia formada por átomos, moléculas o iones unidos a un átomo central mediante interacciones ácido-base de Lewis

configuración *cis* configuración de un isómero geométrico en el que dos grupos similares están en el mismo lado de una línea de referencia imaginaria en la molécula

configuración *trans* configuración de un isómero geométrico en el que dos grupos similares están en lados opuestos de una línea de referencia imaginaria en la molécula

cuarta serie de transición elementos de transición del séptimo periodo de la tabla periódica (cuarta fila del bloque *d*), números atómicos 89 y 104 al 111

desdoblamiento del campo cristalino (Δ_{oct}) diferencia de energía entre los conjuntos de orbitales t_{2g} y e_g o t y e

elemento de tierras raras conjunto de 17 elementos, entre ellos los lantánidos, el escandio y el itrio, que suelen aparecer juntos y tienen propiedades químicas similares, lo que dificulta su separación

elemento del bloque *d* uno de los elementos de los grupos 3 al 11 con electrones de valencia en orbitales *d*.

elemento del bloque *f* (también, elemento de transición interna) uno de los elementos con números atómicos 58 al 71 o 90 al 103 que tienen electrones de valencia en orbitales *f*; a menudo se muestran desplazados por debajo de la tabla periódica

energía de apareamiento (P) energía necesaria para colocar dos electrones con espines opuestos en un mismo orbital

esfera de coordinación átomo o ion metálico central más los ligandos unidos de un complejo

fundición proceso de extracción de un metal puro a partir de un mineral fundido

hidrometalurgia proceso en el que se separa un metal de una mezcla convirtiéndolo primero en iones solubles, extrayendo los iones y reduciendo después los iones para precipitar el metal puro

isómero de enlace compuesto de coordinación que posee un ligando que puede unirse al metal de transición de dos maneras distintas (CN^- vs. NC^-)

isómero de ionización (o isómero de coordinación) isómero en el que un ligando aniónico es sustituido por el contraión en la esfera de coordinación interna

isómero óptico (también llamado enantiómero) molécula que es una imagen especular no superpuesta con idénticas propiedades químicas y físicas, excepto cuando reacciona con otros isómeros ópticos

isómeros geométricos isómeros que difieren en la forma en que los átomos se orientan en el espacio unos respecto a otros, lo que da lugar a diferentes propiedades físicas y químicas

ligando ion o molécula neutra unida al ion metálico central en un compuesto de coordinación

ligando bidentado ligando que se coordina con un metal central a través de enlaces de coordinación de dos átomos diferentes

ligando de campo débil ligando que provoca pequeños desdoblamientos del campo cristalino

ligando de campo fuerte ligando que provoca mayor desdoblamiento del campo cristalino

ligando polidentado ligando que se une a un ion metálico central mediante enlaces de dos o más átomos donantes, denominados con prefijos que especifican cuántos donantes están presentes (por ejemplo, hexadentado = formado por seis enlaces coordinados)

ligando quelante ligando que se une a un ion metálico central mediante enlaces de dos o más átomos donantes

metal central ion o átomo al que se unen uno o más ligandos mediante enlaces covalentes coordinados

metales de platino grupo de seis metales de transición formado por rutenio, osmio, rodio, iridio, paladio y platino que suelen encontrarse en los mismos minerales y presentan propiedades químicas similares

monodentado ligando que se une a un metal central a través de un solo enlace covalente coordinado

número de coordinación número de enlaces

covalentes coordinados con el átomo metálico central en un complejo o el número de contactos más cercanos a un átomo en una forma cristalina

orbitales t_{2g} conjunto de tres orbitales *d* alineados entre los ejes cartesianos en los complejos de coordinación; en los complejos octaédricos, tienen una energía inferior a la de los orbitales e_g según la TCC

***por ejemplo,* los orbitales** conjunto de dos orbitales *d* orientados en los ejes cartesianos para los complejos de coordinación; en los complejos octaédricos, tienen mayor energía que los orbitales t_{2g}

primera serie de transición elementos de transición del cuarto periodo de la tabla periódica (primera fila del bloque *d*), números atómicos 21 al 29

quelato complejo formado por un ligando polidentado unido a un metal central

segunda serie de transición elementos de transición del quinto periodo de la tabla periódica (segunda fila del bloque *d*), números atómicos 39 al 47

serie de lantánidos (también, serie de lantanoides) lantano y los elementos de la primera fila o del bloque *f*, números atómicos 57 al 71

serie de los actínidos (también, serie de los actinoides) actinio y los elementos de la segunda fila o del bloque *f*, números atómicos 89 al 103

serie espectroquímica clasificación de los ligandos según la magnitud inducida del desdoblamiento del campo cristalino

superconductor material que conduce la electricidad sin resistencia

teoría del campo cristalino modelo que explica las energías de los orbitales en los metales de transición en términos de interacciones electrostáticas con los ligandos, pero que no incluye el enlace de los ligandos metálicos

tercera serie de transición elementos de transición del sexto periodo de la tabla periódica (tercera fila del bloque *d*), números atómicos 57 y 72 al 79

Resumen

19.1 Incidencia, preparación y propiedades de los metales de transición y sus compuestos

Los metales de transición son elementos con orbitales *d* parcialmente llenos, situados en el bloque *d* de la tabla periódica. La reactividad de los elementos de transición varía mucho, desde metales muy activos, como el escandio y el hierro, hasta elementos casi inertes, como los metales del platino. El tipo de química utilizada en el aislamiento de los elementos a partir de sus minerales depende de la concentración del elemento en su mineral y de la dificultad de reducir los iones de los elementos a los metales. Los metales más activos son más difíciles de reducir.

Los metales de transición presentan un comportamiento químico típico de los metales. Por ejemplo, se oxidan en el aire al calentarse y reaccionan con los halógenos elementales para formar haluros. Los elementos que están por encima del hidrógeno en la serie de actividad reaccionan con los ácidos, produciendo sales y gas hidrógeno. Los óxidos, hidróxidos y carbonatos de compuestos de metales de transición en estados de oxidación bajos son básicos. Los haluros y otras sales son generalmente estables en el agua, aunque en algunos casos hay que excluir el oxígeno. La mayoría de los metales de transición forman una variedad de estados de oxidación estables, lo que les permite demostrar una amplia gama de reactividad química.

19.2 Química de coordinación de los metales de transición

Los elementos de transición y los elementos del grupo principal forman compuestos de coordinación, o complejos, en los que un átomo o ion metálico central está unido a uno o más ligandos mediante enlaces covalentes coordinados. Los ligandos con más de un átomo donante se denominan ligandos polidentados y forman quelatos. Las geometrías comunes que se encuentran en los complejos son la tetraédrica y la cuadrada plana (ambas con un número de coordinación de cuatro) y la octaédrica (con un número de coordinación de seis). Las configuraciones *cis* y *trans* son posibles en algunos complejos octaédricos y cuadrangulares. Además de estos isómeros geométricos, en ciertos complejos octaédricos son posibles los isómeros ópticos (moléculas o iones que son imágenes especulares pero no superpuestas). Los complejos de coordinación tienen una gran variedad de usos, como el transporte de oxígeno en la sangre, la purificación del agua y la industria farmacéutica.

19.3 Propiedades espectroscópicas y magnéticas de los compuestos de coordinación

La teoría del campo cristalino trata las interacciones entre los electrones del metal y los ligandos como un simple efecto electrostático. La presencia de los ligandos cerca del ion metálico cambia las energías de los orbitales *d* del metal en relación con sus energías

en el ion libre. Tanto el color como las propiedades magnéticas de un complejo pueden atribuirse a este desdoblamiento del campo cristalino. La magnitud del desdoblamiento (Δ_{oct}) depende de la naturaleza de los ligandos unidos al metal. Los ligandos de campo fuerte producen un gran desdoblamiento y favorecen los complejos de bajo espín, en los que los orbitales t_{2g} se llenan completamente antes de que ningún electrón ocupe los orbitales e_g. Los ligandos de campo débil favorecen la formación de complejos de alto espín. Los orbitales t_{2g} y e_g están ocupados individualmente antes que cualquiera sea doblemente ocupado.

Ejercicios

19.1 Incidencia, preparación y propiedades de los metales de transición y sus compuestos

1. Escriba las configuraciones de electrones de cada uno de los siguientes elementos:
(a) Sc
(b) Ti
(c) Cr
(d) Fe
(e) Ru

2. Escriba las configuraciones de electrones de cada uno de los siguientes elementos y sus iones:
(a) Ti
(b) Ti^{2+}
(c) Ti^{3+}
(d) Ti^{4+}

3. Escriba las configuraciones electrónicas de cada uno de los siguientes elementos y sus iones 3+:
(a) La
(b) Sm
(c) Lu

4. ¿Por qué los elementos lantanoides no se encuentran en la naturaleza en sus formas elementales?

5. Cuál de los siguientes elementos es más probable que se utilice para preparar La mediante la reducción de La_2O_3: ¿Al, C o Fe? ¿Por qué?

6. ¿Cuál de los siguientes es el agente oxidante más fuerte VO_4^{3}, CrO_4^{2-}, o MnO_4^{-}?

7. ¿Cuál de los siguientes elementos es más probable que forme un óxido con la fórmula MO_3: Zr, Nb o Mo?

8. En un alto horno se producen las siguientes reacciones. ¿Cuáles de ellas son reacciones redox?
(a) $3Fe_2O_3(s) + CO(g) \longrightarrow 2Fe_3O_4(s) + CO_2(g)$
(b) $Fe_3O_4(s) + CO(g) \longrightarrow 3FeO(s) + CO_2(g)$
(c) $FeO(s) + CO(g) \longrightarrow Fe(l) + CO_2(g)$
(d) $C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$
(e) $C(s) + CO_2(g) \longrightarrow 2CO(g)$
(f) $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$
(g) $CaO(s) + SiO_2(s) \longrightarrow CaSiO_3(l)$

9. ¿Por qué es útil la formación de escorias durante la fundición del hierro?

10. ¿Espera que una solución acuosa de óxido de manganeso(VII) tenga un pH mayor o menor que 7,0? Justifique su respuesta.

11. El hierro(II) puede ser oxidado a hierro(III) por el ion de dicromato, que se reduce a cromo(III) en solución ácida. Se disuelve una muestra de 2,5000 g de mineral de hierro y se convierte el hierro en hierro(II). En la titulación se necesitan exactamente 19,17 mL de 0,0100 *M* de $Na_2Cr_2O_7$. ¿Qué porcentaje de la mena de la muestra era hierro?

12. ¿Cuántos pies cúbicos de aire a una presión de 760 torr y 0 °C se necesitan por tonelada de Fe_2O_3 para convertir ese Fe_2O_3 en hierro en un alto horno? Para este ejercicio, suponga que el aire tiene un 19 % de oxígeno en volumen.

13. Halle los potenciales de la siguiente celda electroquímica:
Cd | Cd^{2+}, $M = 0{,}10$ ‖ Ni^{2+}, $M = 0{,}50$ | Ni

14. Una muestra de 2,5624 g de un cloruro de metal alcalino sólido puro se disuelve en agua y se trata con un exceso de nitrato de plata. El precipitado resultante, filtrado y secado, pesa 3,03707 g. ¿Cuál era el porcentaje en masa del ion de cloruro en el compuesto original? ¿Cuál es la identidad de la sal?

15. El potencial de reducción estándar para la reacción $[Co(H_2O)_6]^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+}(aq)$ es de aproximadamente 1,8 V. El potencial de reducción para la reacción $[Co(NH_3)_6]^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+}(aq)$ es de +0,1 V. Calcule los potenciales de la celda para mostrar si los iones complejos, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ o $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, pueden ser oxidados al correspondiente complejo de cobalto(III) por el oxígeno.

16. Prediga los productos de cada una de las siguientes reacciones. (Nota: Además de utilizar la información de este capítulo, utilice también los conocimientos que ha acumulado en esta fase de su aprendizaje, incluida la información sobre la predicción de los productos de reacción).
(a) $MnCO_3(s) + HI(aq) \longrightarrow$
(b) $CoO(s) + O_2(g) \longrightarrow$
(c) $La(s) + O_2(g) \longrightarrow$
(d) $V(s) + VCl_4(s) \longrightarrow$
(e) $Co(s) + xsF_2(g) \longrightarrow$
(f) $CrO_3(s) + CsOH(aq) \longrightarrow$

17. Prediga los productos de cada una de las siguientes reacciones. (Nota: Además de utilizar la información de este capítulo, utilice también los conocimientos que ha acumulado en esta fase de su aprendizaje, incluida la información sobre la predicción de los productos de reacción).
(a) $Fe(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow$
(b) $FeCl_3(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow$
(c) $Mn(OH)_2(s) + HBr(aq) \longrightarrow$
(d) $Cr(s) + O_2(g) \longrightarrow$
(e) $Mn_2O_3(s) + HCl(aq) \longrightarrow$
(f) $Ti(s) + xsF_2(g) \longrightarrow$

18. Describa el proceso electrolítico para refinar el cobre.

19. Prediga los productos de las siguientes reacciones y balancee las ecuaciones.
(a) Se añade Zn a una solución de $Cr_2(SO_4)_3$ en ácido.
(b) Se añade $FeCl_2$ a una solución que contiene un exceso de $Cr_2O_7^{2-}$ en ácido clorhídrico.
(c) El Cr^{2+} se añade a $Cr_2O_7^{2-}$ en solución ácida.
(d) El Mn se calienta con CrO_3.
(e) Se añade CrO al $2HNO_3$ en agua.
(f) Se añade $FeCl_3$ a una solución acuosa de NaOH.

20. ¿Qué gas se produce cuando el sulfuro de hierro(II) se trata con un ácido no oxidante?

21. Prediga los productos de cada una de las siguientes reacciones y luego balancee las ecuaciones químicas.
(a) El Fe se calienta en una atmósfera de vapor.
(b) Se añade NaOH a una solución de $Fe(NO_3)_3$.
(c) Se añade $FeSO_4$ a una solución acídica de $KMnO_4$.
(d) Se añade Fe a una solución diluida de H_2SO_4.
(e) Una solución de $Fe(NO_3)_2$ y HNO_3 se deja reposar en el aire.
(f) Se añade $FeCO_3$ a una solución de $HClO_4$.
(g) El Fe se calienta en el aire.

22. Balancee las siguientes ecuaciones por métodos de reducción-oxidación; observe que *tres* elementos cambian de estado de oxidación.
$Co(NO_3)_2(s) \longrightarrow Co_2O_3(s) + NO_2(g) + O_2(g)$

23. Una solución diluida de cianuro de sodio se gotea lentamente en una solución de nitrato de plata agitada lentamente. Se forma temporalmente un precipitado blanco, pero se disuelve al continuar la adición de cianuro de sodio. Utilice las ecuaciones químicas para explicar esta observación. El cianuro de plata es similar al cloruro de plata en su solubilidad.

24. Prediga cuál será más estable, $[CrO_4]^{2-}$ o $[WO_4]^{2-}$, y explique.

25. Indique el estado de oxidación del metal para cada uno de los siguientes óxidos de la primera serie de transición. (Pista: Los óxidos de fórmula M_3O_4 son ejemplos de *compuestos de valencia mixta* en los que el ion metálico está presente en más de un estado de oxidación. Es posible escribir estas fórmulas de compuestos en el formato equivalente $MO{\cdot}M_2O_3$ para permitir la estimación de los dos estados de oxidación del metal).
(a) Sc_2O_3
(b) TiO_2
(c) V_2O_5
(d) CrO_3
(e) MnO_2
(f) Fe_3O_4
(g) Co_3O_4
(h) NiO
(i) Cu_2O

19.2 Química de coordinación de los metales de transición

26. Indique el número de coordinación del átomo de metal central en cada uno de los siguientes compuestos de coordinación:
(a) $[Pt(H_2O)_2Br_2]$
(b) $[Pt(NH_3)(py)(Cl)(Br)]$ (py = piridina, C_5H_5N)
(c) $[Zn(NH_3)_2Cl_2]$
(d) $[Zn(NH_3)(py)(Cl)(Br)]$
(e) $[Ni(H_2O)_4Cl_2]$
(f) $[Fe(en)_2(CN)_2]^+$ (en = etilenediamino, $C_2H_8N_2$)

27. Indique los números de coordinación y escriba las fórmulas de cada uno de los siguientes elementos, incluso todos los isómeros cuando corresponda:
(a) ion de tetrahidroxozincato(II) (tetraédrico)
(b) ion de hexacianopaladato(IV)
(c) ion de dicloroaurato(I) (observe que *aurum* es "oro" en latín)
(d) diaminodicloroplatino(II)
(e) diametraclorocromato de potasio(III)
(f) hexacianocromato(III) de hexaaminecobalto(III)
(g) nitrato de dibromobis (etilendiamina) cobalto(III)

28. Indique el número de coordinación de cada ion metálico en los siguientes compuestos:
(a) $[Co(CO_3)_3]^{3-}$ (observe que CO_3^{2-} es bidentado en este complejo)
(b) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
(c) $[Co(NH_3)_4Br_2]_2(SO_4)_3$
(d) $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$
(e) $[Cr(en)_3](NO_3)_3$
(f) $[Pd(NH_3)_2Br_2]$ (cuadrado plano)
(g) $K_3[Cu(Cl)_5]$
(h) $[Zn(NH_3)_2Cl_2]$

29. Esboce las estructuras de los siguientes complejos. Indique los isómeros *cis*, *trans* y ópticos.
(a) $[Pt(H_2O)_2Br_2]$ (cuadrado plano)
(b) $[Pt(NH_3)(py)(Cl)(Br)]$ (cuadrado plano, py = piridina, C_5H_5N)
(c) $[Zn(NH_3)_3Cl]^+$ (tetraédrico)
(d) $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$ (cuadrado plano)
(e) $[Ni(H_2O)_4Cl_2]$
(f) $[Co(C_2O_4)_2Cl_2]^{3-}$ (observe que $C_2O_4^{2-}$ es el ion oxalato bidentado, $-O_2CCO_2^-$)

30. Dibuje los diagramas de los isómeros *cis*, *trans* y ópticos que podrían existir para lo siguiente (en es etilendiamina):
(a) $[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$
(b) $[Co(en)_2Cl_2]^+$
(c) $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$
(d) $[Cr(en)_3]^{3+}$
(e) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

31. Designe cada uno de los compuestos o iones que aparecen en la Ejercicio 19.28, incluso el estado de oxidación del metal.

32. Designe cada uno de los compuestos o iones que aparecen en la Ejercicio 19.30.

33. Especifique si los siguientes complejos tienen isómeros.
(a) tetraédrico $[Ni(CO)_2(Cl)_2]$
(b) bipiramidal trigonal $[Mn(CO)_4NO]$
(c) $[Pt(en)_2Cl_2]Cl_2$

34. Prediga si el ligando de carbonato CO_3^{2-} se coordinará con un centro metálico como ligando monodentado, bidentado o tridentado.

35. Dibuje los isómeros geométricos, de enlace y de ionización para $[CoCl_5CN][CN]$.

19.3 Propiedades espectroscópicas y magnéticas de los compuestos de coordinación

36. Determine el número de electrones desapareados que se prevén para $[Fe(NO_2)_6]^{3-}$ y para $[FeF_6]^{3-}$ en términos de la teoría del campo cristalino.

37. Dibuje los diagramas de campo cristalino para $[Fe(NO_2)_6]^{4-}$ y $[FeF_6]^{3-}$. Indique si cada complejo es de alto o bajo espín, paramagnético o diamagnético, y compare Δ_{oct} con P para cada complejo.

38. Indique el estado de oxidación del metal, el número de electrones *d* y el número de electrones desapareados que se prevén para $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.

39. El sólido anhidro $CoCl_2$ es de color azul. Dado que absorbe fácilmente el agua del aire, se utiliza como indicador de humedad para controlar si un equipo (como un teléfono móvil) ha estado expuesto a niveles excesivos de humedad. Prediga qué producto se forma en esta reacción y cuántos electrones desapareados tendrá este complejo.

40. ¿Es posible que el complejo de un metal de la serie de transición tenga seis electrones desapareados? Explique.

41. ¿Cuántos electrones desapareados hay en cada uno de los siguientes?
(a) $[CoF_6]^{3-}$ (alto espín)
(b) $[Mn(CN)_6]^{3-}$ (bajo espín)
(c) $[Mn(CN)_6]^{4-}$ (bajo espín)
(d) $[MnCl_6]^{4-}$ (alto espín)
(e) $[RhCl_6]^{3-}$ (bajo espín)

42. Explique cómo el ion de difosfato, $[O_3P–O–PO_3]^{4-}$, puede funcionar como un ablandador de agua que impide la precipitación del Fe^{2+} como sal de hierro insoluble.

43. En los complejos del mismo ion metálico sin cambio de número de oxidación, la estabilidad aumenta a medida que aumenta el número de electrones en los orbitales t_{2g}. ¿Qué complejo de cada uno de los siguientes pares de complejos es más estable?
(a) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ o $[Fe(CN)_6]^{4-}$
(b) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ o $[CoF_6]^{3-}$
(c) $[Mn(CN)_6]^{4-}$ o $[MnCl_6]^{4-}$

44. El trimetilfosfino, $P(CH_3)_3$, actúa como ligando al donar el par solitario de electrones del átomo de fósforo. Si se añade trimetilfosfina a una solución de cloruro de níquel(II) en acetona, se puede aislar un compuesto azul que tiene una masa molecular de aproximadamente 270 g y que contiene 21,5 % de Ni, 26,0 % de Cl y 52,5 % de $P(CH_3)_3$. Este compuesto azul no tiene formas isoméricas. ¿Cuál es la geometría y la fórmula molecular del compuesto azul?

45. ¿Espera que el complejo $[Co(en)_3]Cl_3$ tenga algún electrón desapareado? ¿Hay isómeros?

46. ¿Prevé que el $Mg_3[Cr(CN)_6]_2$ sea diamagnético o paramagnético? Explique su razonamiento.

47. ¿Prevé que las sales del ion oro(I), Au^+, sean de color? Explique.

48. $[CuCl_4]^{2-}$ es verde. $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ es azul. ¿Cuál absorbe los fotones de mayor energía? ¿Cuál se predice que tiene mayor desdoblamiento del campo cristalino?

CAPÍTULO 20
Química orgánica



FIGURA 20.1 Todos los compuestos orgánicos contienen carbono y la mayoría están formados por seres vivos, aunque también se forman por procesos geológicos y artificiales (créditos izquierda: modificación de la obra de Jon Sullivan; créditos izquierda centro: modificación de la obra de Deb Tremper; créditos derecha centro: modificación de la obra de "annszyp" / Wikimedia Commons; créditos derecha: modificación de la obra de George Shuklin).

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

20.1 Hidrocarburos
20.2 Alcoholes y éteres
20.3 Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres
20.4 Aminas y amidas

INTRODUCCIÓN Todos los seres vivos de la Tierra están formados principalmente por compuestos de carbono. La prevalencia de los compuestos de carbono en los seres vivos ha dado lugar al epíteto de vida "basada en el carbono". La verdad es que no conocemos otro tipo de vida. Los primeros químicos consideraban que las sustancias aisladas de los *organismos* (plantas y animales) eran un tipo distinto de materia que no podía sintetizarse artificialmente, por lo que estas sustancias se conocían como *compuestos orgánicos*. La creencia generalizada, denominada vitalismo, sostenía que los compuestos orgánicos estaban formados por una fuerza vital presente solo en los organismos vivos. El químico alemán Friedrich Wohler fue uno de los primeros en refutar este aspecto del vitalismo, cuando, en 1828, informó acerca de la síntesis de la urea, un componente de muchos fluidos corporales, a partir de materiales no vivos. Desde entonces, se ha reconocido que las moléculas orgánicas obedecen a las mismas leyes naturales que las sustancias inorgánicas, y la categoría de compuestos orgánicos ha evolucionado para incluir tanto los compuestos naturales como los sintéticos que contienen carbono. Algunos compuestos que contienen carbono *no* se clasifican como orgánicos, por ejemplo, los carbonatos y cianuros, y los óxidos simples, como el CO y el CO_2. Aunque el gremio químico aún no ha dado ninguna definición única y precisa, la mayoría coincide en que un rasgo definitorio de las moléculas orgánicas es la presencia de carbono como elemento principal, unido a hidrógeno y a otros átomos de carbono.

En la actualidad, los compuestos orgánicos son elementos fundamentales de plásticos, jabones, perfumes, edulcorantes, tejidos, productos farmacéuticos y muchas otras sustancias que utilizamos a diario. El valor que tienen para nosotros los compuestos orgánicos hace que la química orgánica sea una disciplina importante dentro del campo general de la química. En este capítulo, analizamos por qué el elemento carbono da lugar a un gran número y variedad de compuestos, cómo se clasifican esos compuestos y el papel de los compuestos orgánicos en entornos biológicos e industriales representativos.

20.1 Hidrocarburos

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Explicar la importancia de los hidrocarburos y la razón de su diversidad.
- Nombrar los hidrocarburos saturados e insaturados, y las moléculas derivadas.
- Describir las reacciones características de los hidrocarburos saturados e insaturados.
- Identificar los isómeros estructurales y geométricos de los hidrocarburos.

La mayor base de datos[1] de compuestos orgánicos enumera unos 10 millones de sustancias, que incluyen compuestos procedentes de organismos vivos y los sintetizados por los químicos. El número de compuestos orgánicos potenciales se calcula[2] en 10^{60}, una cifra estratosférica. La existencia de tantas moléculas orgánicas es consecuencia de la capacidad de los átomos de carbono de formar hasta cuatro enlaces fuertes con otros átomos de carbono, lo que da lugar a cadenas y anillos de muy diversos tamaños, formas y complejidades.

Los **compuestos orgánicos** más simples contienen únicamente los elementos carbono e hidrógeno, y se denominan hidrocarburos. Aunque están compuestos únicamente por dos tipos de átomos, existe una gran variedad de hidrocarburos porque pueden consistir en cadenas de distinta longitud, cadenas ramificadas y anillos de átomos de carbono o combinaciones de estas estructuras. Además, los hidrocarburos pueden diferir en los tipos de enlaces carbono-carbono que están presentes en sus moléculas. Muchos hidrocarburos se encuentran en las plantas, los animales y sus fósiles; otros se han preparado en el laboratorio. Todos los días utilizamos hidrocarburos, principalmente como combustible, tales como el gas natural, el acetileno, el propano, el butano y los principales componentes de la gasolina, el gasóleo y el gasóleo de calefacción. Los conocidos plásticos polietileno, polipropileno y poliestireno también son hidrocarburos. Podemos distinguir varios tipos de hidrocarburos por las diferencias en el enlace entre los átomos de carbono. Esto da lugar a diferencias en las geometrías y en la hibridación de los orbitales del carbono.

Alcanos

Los **alcanos**, o **hidrocarburos saturados**, contienen solamente enlaces covalentes simples entre los átomos de carbono. Cada uno de los átomos de carbono de un alcano tiene orbitales híbridos sp^3 y está enlazado a otros cuatro átomos, cada uno de los cuales es carbono o hidrógeno. Las estructuras de Lewis y los modelos de metano, etano y pentano se ilustran en la Figura 20.2. Las cadenas de carbono suelen dibujarse como líneas rectas en las estructuras de Lewis, pero hay que recordar que estas no pretenden indicar la geometría de las moléculas. Observe que los átomos de carbono en los modelos estructurales (los modelos de barras y esferas, y de espacio lleno) de la molécula de pentano no se encuentran en línea recta. Debido a la hibridación sp^3, los ángulos de enlace en las cadenas de carbono son cercanos a 109,5°, lo que da a dichas cadenas en un alcano una forma de zigzag.

Las estructuras de los alcanos y otras moléculas orgánicas también pueden representarse de forma menos detallada mediante fórmulas estructurales condensadas (o simplemente, *fórmulas condensadas*). En lugar del formato habitual de las fórmulas químicas, en el que cada símbolo de elemento aparece una sola vez, se escribe una fórmula condensada para sugerir el enlace en la molécula. Estas fórmulas tienen la apariencia de una estructura de Lewis de la que se han eliminado la mayoría o todos los símbolos de enlace. Las fórmulas estructurales condensadas del etano y el pentano se muestran en la parte inferior de la Figura 20.2, y en los ejercicios que se encuentran al final de este capítulo se ofrecen varios otros ejemplos.

1 Se trata de la base de datos Beilstein, disponible ahora a través del sitio web Reaxys (www.elsevier.com/online-tools/reaxys).
2 Peplow, Mark. “Organic Synthesis: The Robo-Chemist” ("Síntesis orgánica: el robot químico"), *Nature* 512 (2014): 20–2.

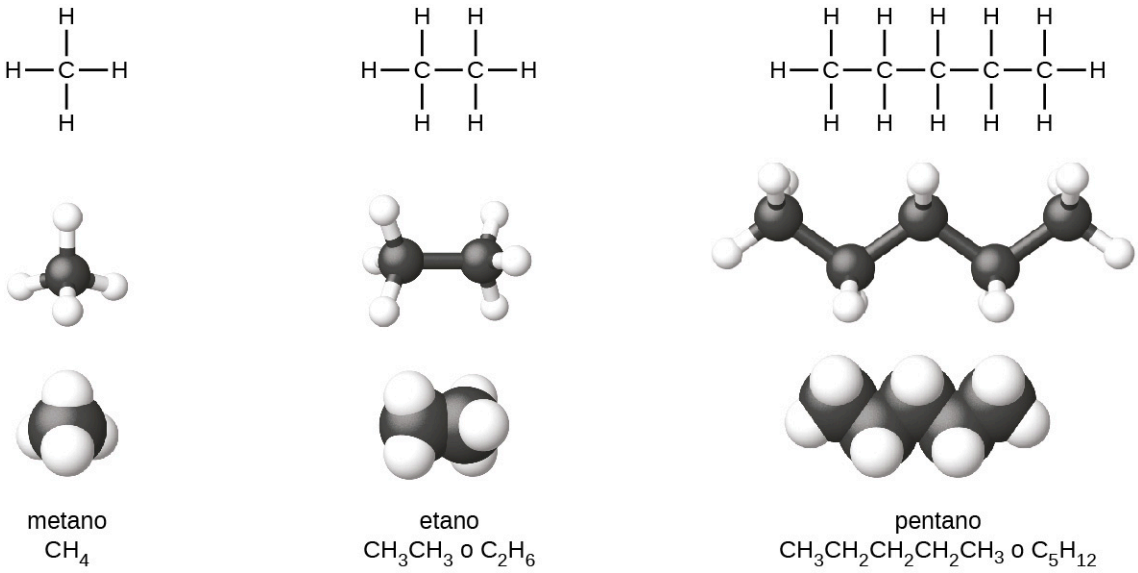


FIGURA 20.2 En la imagen se muestran las estructuras de Lewis, los modelos de barras y esferas, y los modelos de espacio lleno para las moléculas de metano, etano y pentano.

Un método que utilizan comúnmente los químicos orgánicos para simplificar los dibujos de moléculas más grandes es la **estructura esquelética** (también llamada estructura de ángulo de línea). En este tipo de estructura, los átomos de carbono no se simbolizan con una C, sino que se representan con cada extremo de una línea o curva en una línea. Los átomos de hidrógeno no se dibujan si están unidos a un carbono. Otros átomos, además del carbono y el hidrógeno, se representan con sus símbolos elementales. La Figura 20.3 muestra tres formas diferentes de dibujar la misma estructura.

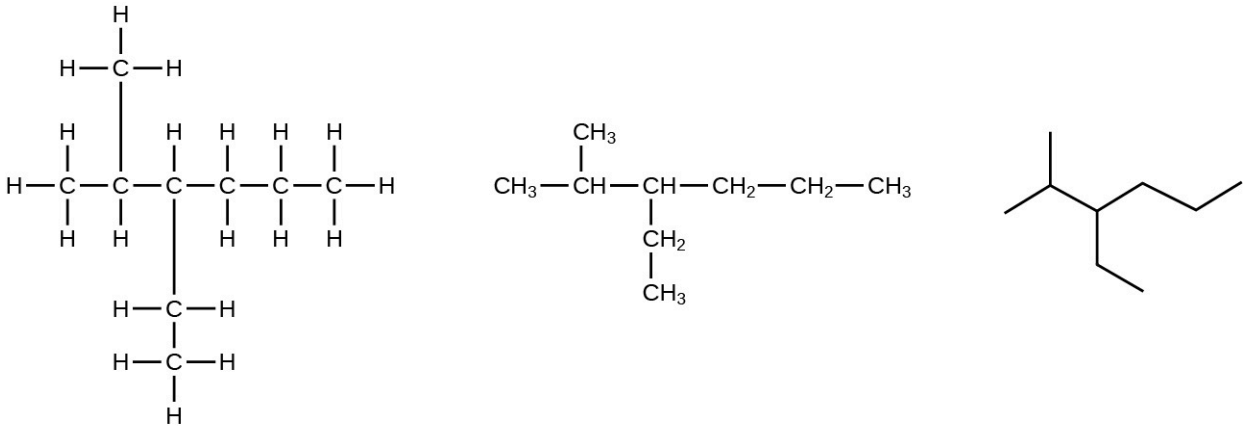
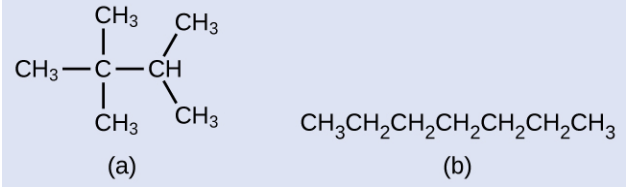


FIGURA 20.3 La misma estructura puede representarse de tres maneras distintas: una fórmula expandida, una fórmula condensada y una estructura esquelética.

EJEMPLO 20.1

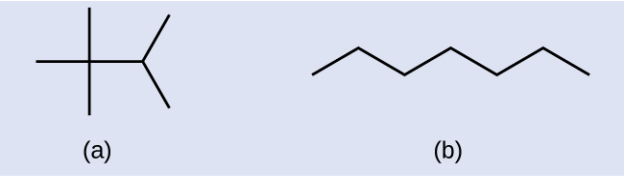
Dibujar estructuras esqueléticas

Dibuje las estructuras esqueléticas de estas dos moléculas:



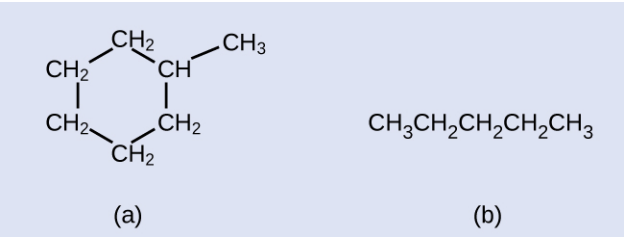
Solución

Cada átomo de carbono se convierte en el final de una línea o en el lugar donde se cruzan las líneas. Todos los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono quedan fuera de la estructura (aunque todavía tenemos que reconocer que están ahí):

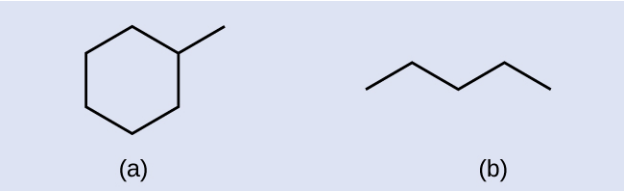


Compruebe lo aprendido

Dibuje las estructuras esqueléticas de estas dos moléculas:



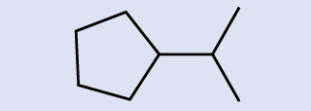
Respuesta:



EJEMPLO 20.2

Interpretación de las estructuras esqueléticas

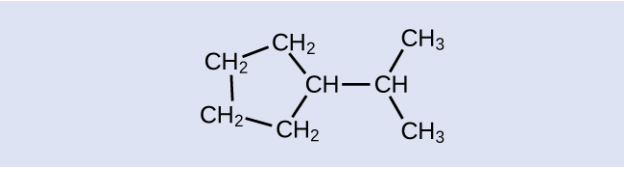
Identifique la fórmula química de la molécula aquí representada:



Solución

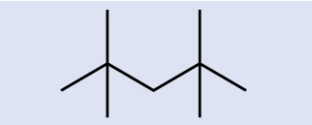
Hay ocho lugares donde las líneas se cruzan o terminan, lo que significa que hay ocho átomos de carbono en la molécula. Ya que sabemos que los átomos de carbono tienden a hacer cuatro enlaces, cada átomo de carbono tendrá el número de átomos de hidrógeno que se requiere para cuatro enlaces. Este compuesto contiene 16 átomos de hidrógeno para una fórmula molecular de C_8H_{16}.

Ubicación de los átomos de hidrógeno:



Compruebe lo aprendido

Identifique la fórmula química de la molécula aquí representada:



Respuesta:
C_9H_{20}

Todos los alcanos están compuestos por átomos de carbono e hidrógeno, y tienen enlaces, estructuras y fórmulas similares; los alcanos no cíclicos tienen todos una fórmula de C_nH_{2n+2}. El número de átomos de carbono presentes en un alcano no tiene límite. Un mayor número de átomos en las moléculas dará lugar a atracciones intermoleculares más fuertes (fuerzas de dispersión) y a las correspondientes propiedades físicas distintas de las moléculas. Propiedades como el punto de fusión y el punto de ebullición (Tabla 20.1) cambian de manera fluida y predecible al cambiar el número de átomos de carbono e hidrógeno en las moléculas.

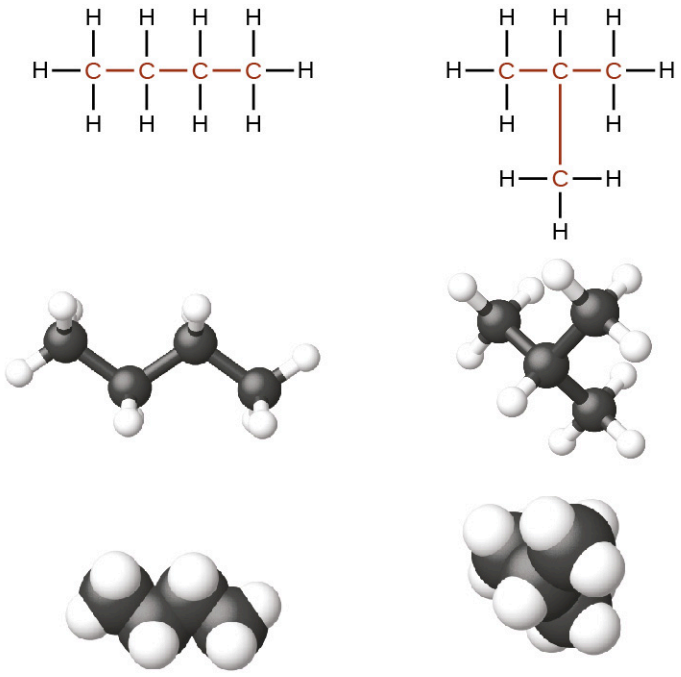
Propiedades de algunos alcanos[3]

Alcano	Fórmula molecular	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Fase en STP[4]	Número de isómeros estructurales
metano	CH_4	-182,5	-161,5	gas	1
etano	C_2H_6	-183,3	-88,6	gas	1
propano	C_3H_8	-187,7	-42,1	gas	1
butano	C_4H_{10}	-138,3	-0,5	gas	2
pentano	C_5H_{12}	-129,7	36,1	líquido	3
hexano	C_6H_{14}	-95,3	68,7	líquido	5
heptano	C_7H_{16}	-90,6	98,4	líquido	9
octano	C_8H_{18}	-56,8	125,7	líquido	18
nonano	C_9H_{20}	-53,6	150,8	líquido	35
decano	$C_{10}H_{22}$	-29,7	174,0	líquido	75
tetradecano	$C_{14}H_{30}$	5,9	253,5	sólido	1.858
octadecano	$C_{18}H_{38}$	28,2	316,1	sólido	60.523

TABLA 20.1

Los hidrocarburos con la misma fórmula, incluso los alcanos, pueden tener estructuras diferentes. Por ejemplo, dos alcanos tienen la fórmula C_4H_{10}: Se llaman *n*-butano y 2-metilpropano (o isobutano), y tienen las siguientes estructuras de Lewis:

3 Las propiedades físicas del C_4H_{10} y de las moléculas más pesadas son las del *isómero normal*, *n*-butano, *n*-pentano, etc.
4 STP indica una temperatura de 0 °C y una presión de 1 atm.



n-butano 2-metilpropano

Los compuestos *n*-butano y 2-metilpropano son isómeros estructurales (también se utiliza el término isómeros constitucionales). Los isómeros constitucionales tienen la misma fórmula molecular, pero distintas disposiciones espaciales de los átomos en sus moléculas. La molécula *n*-butano contiene una *cadena no ramificada*, lo que significa que ningún átomo de carbono está unido a más de otros dos átomos de carbono. Utilizamos el término *normal* o el prefijo *n*, para referirnos a una cadena de átomos de carbono sin ramificaciones. El compuesto 2-metilpropano tiene una cadena ramificada (el átomo de carbono en el centro de la estructura de Lewis está unido a otros tres átomos de carbono).

Identificar los isómeros a partir de las estructuras de Lewis no es tan fácil como parece. Las estructuras de Lewis que lucen diferentes pueden representar en realidad los mismos isómeros. Por ejemplo, las tres estructuras en la Figura 20.4 representan la misma molécula, *n*-butano, y por ende, no son isómeros diferentes. Son idénticos porque cada uno contiene una cadena no ramificada de cuatro átomos de carbono.

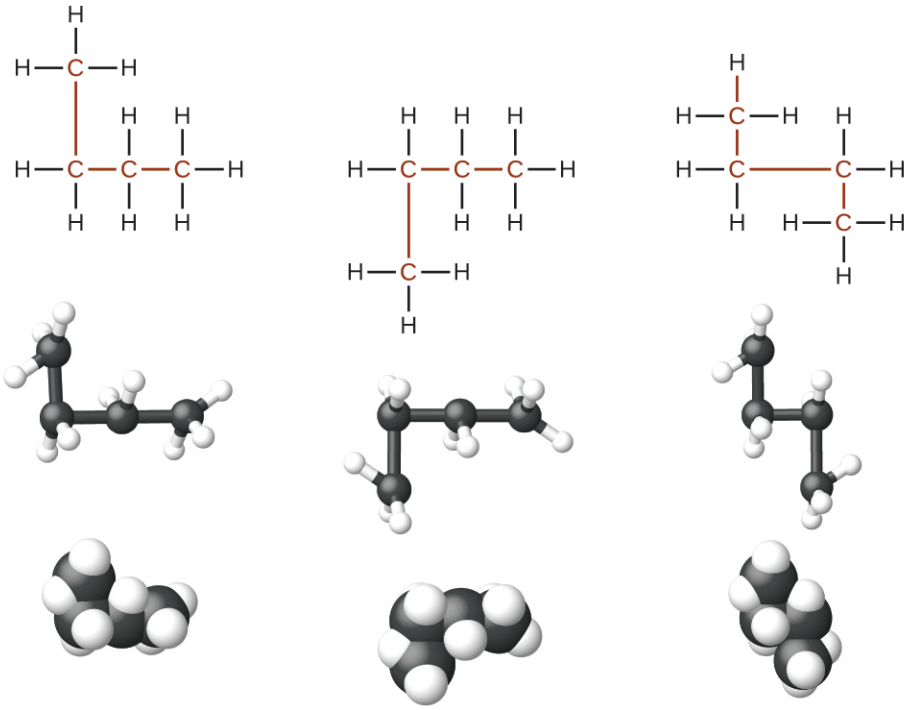
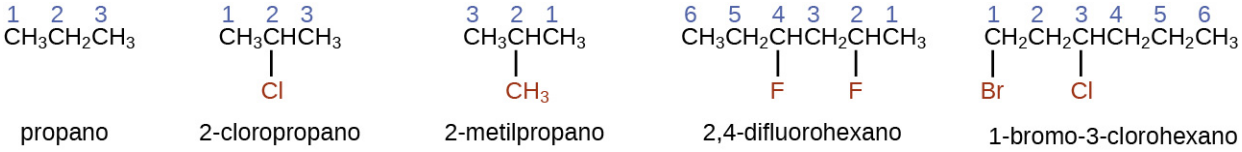


FIGURA 20.4 Estas tres representaciones de la estructura del n-butano no son isómeros porque todas contienen la misma disposición de átomos y enlaces.

Los fundamentos de la nomenclatura orgánica: designación de los alcanos

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) ha ideado un sistema de nomenclatura que comienza con los nombres de los alcanos y puede ajustarse a partir de ahí para tener en cuenta estructuras más complicadas. La nomenclatura de los alcanos se basa en dos reglas:

1. Para designar un alcano, primero hay que identificar la cadena más larga de átomos de carbono en su estructura. La cadena de dos carbonos se denomina etano; la de tres, propano, y la de cuatro, butano. Las cadenas más largas se denominan así: pentano (cadena de cinco carbonos), hexano (6), heptano (7), octano (8), nonano (9) y decano (10). Estos prefijos se observan en los nombres de los alcanos que se describen en la Tabla 20.1.
2. Añada prefijos al nombre de la cadena más larga para indicar las posiciones y los nombres de los **sustituyentes**. Los sustituyentes son ramas o grupos funcionales que sustituyen a los átomos de hidrógeno de una cadena. La posición de un sustituyente o rama se identifica por el número del átomo de carbono al que está unido en la cadena. Numeramos los átomos de carbono de la cadena contando desde el extremo de la cadena más cercano a los sustituyentes. Los sustituyentes múltiples se nombran individualmente y se colocan en orden alfabético al principio del nombre.

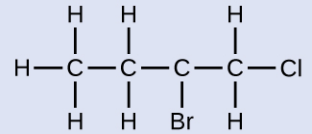


Cuando hay más de un sustituyente, ya sea en el mismo átomo de carbono o en diferentes átomos de carbono, los sustituyentes se enumeran por orden alfabético. Dado que la numeración de los átomos de carbono comienza en el extremo más cercano a un sustituyente, la cadena más larga de átomos de carbono se numera de forma que se obtenga el número más bajo para los sustituyentes. La terminación *-o* sustituye a *-uro* al final del nombre de un sustituyente electronegativo (en los compuestos iónicos, el ion con carga negativa termina con *-uro* como el cloruro; en los compuestos orgánicos, estos átomos se tratan como sustituyentes y se utiliza la terminación *-o*). El número de sustituyentes del mismo tipo se indica con los prefijos *di-* (dos), *tri-* (tres), *tetra-* (cuatro), etc. (por ejemplo, *difluoro-* indica dos sustituyentes del fluoruro).

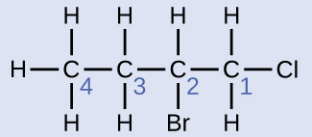
EJEMPLO 20.3

Designación de alcanos sustituidos por halógenos

Designe la molécula cuya estructura se muestra aquí:



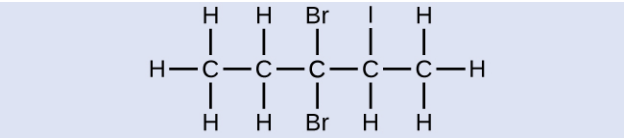
Solución



La cadena de cuatro carbonos está numerada desde el final con el átomo de cloro. Esto sitúa los sustituyentes en las posiciones 1 y 2 (la numeración desde el otro extremo situaría los sustituyentes en las posiciones 3 y 4). Cuatro átomos de carbono significa que el nombre base de este compuesto será butano. El bromo en la posición 2 se describirá al añadir 2-bromo-; este irá al principio del nombre, ya que el bromo- viene antes que el cloro- alfabéticamente. El cloro en la posición 1 se describirá al añadir 1-cloro-, con lo que el nombre de la molécula será 2-bromo-1-clorobutano.

Compruebe lo aprendido

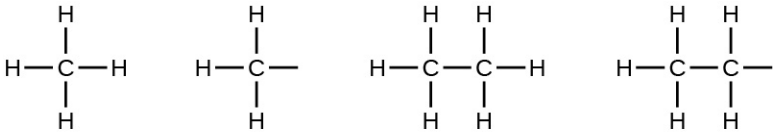
Designe la siguiente molécula:



Respuesta:

3,3-dibromo-2-yodopentano

Llamamos grupo alquilo a un sustituyente que contiene un hidrógeno menos que el alcano correspondiente. El nombre del **grupo alquilo** se obtiene al suprimir el sufijo *-ano* del nombre del alcano y añadir *-ilo*:



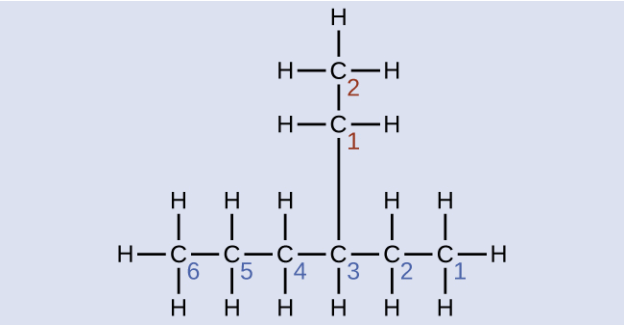
metano grupo metilo etano grupo etilo

Los enlaces abiertos en los grupos metilo y etilo indican que estos grupos alquilo están enlazados a otro átomo.

EJEMPLO 20.4

Designación de alcanos sustituidos

Designe la molécula cuya estructura se muestra aquí:

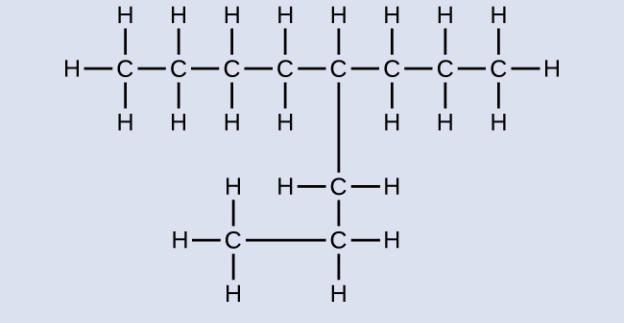


Solución

La cadena de carbono más larga corre horizontalmente a través de la página y contiene seis átomos de carbono (esto hace la base del nombre hexano, pero también tendremos que incorporar el nombre de la rama). En este caso, queremos numerar de derecha a izquierda (como muestran los números azules) para que la rama esté conectada al carbono 3 (imagine los números de izquierda a derecha: esto pondría la rama en el carbono 4, lo cual violaría nuestras reglas). La rama unida a la posición 3 de nuestra cadena contiene dos átomos de carbono (numerados en rojo), así que tomamos nuestro nombre para dos carbonos *et-* y adjuntamos *-il* al final para significar que estamos describiendo una rama. Uniendo todas las piezas, esta molécula es el 3-etilhexano.

Compruebe lo aprendido

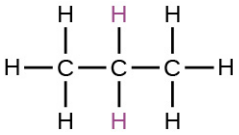
Designe la siguiente molécula:



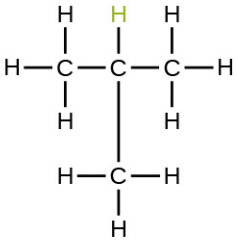
Respuesta:

4-propiloctano

Algunos hidrocarburos forman más de un tipo de grupo alquilo cuando los átomos de hidrógeno que se eliminarían tienen diferentes "ambientes" en la molécula. Esta diversidad de posibles grupos alquilos se identifica de la siguiente manera: Los cuatro átomos de hidrógeno de una molécula de metano son equivalentes; todos tienen el mismo ambiente. Son equivalentes porque cada uno está enlazado a un átomo de carbono (el mismo átomo de carbono), que está enlazado a tres átomos de hidrógeno. (Sería más fácil ver la equivalencia en los modelos de barras y esferas en la Figura 20.2. La eliminación de uno de los cuatro átomos de hidrógeno del metano forma un grupo metilo. Del mismo modo, los seis átomos de hidrógeno del etano son equivalentes (Figura 20.2) y la eliminación de cualquiera de estos átomos de hidrógeno produce un grupo etilo. Cada uno de los seis átomos de hidrógeno está enlazado a un átomo de carbono, que está enlazado a otros dos átomos de hidrógeno y a un átomo de carbono. Sin embargo, tanto en el propano como en el 2-metilpropano, hay átomos de hidrógeno en dos ambientes diferentes, que se distinguen por los átomos o grupos de átomos adyacentes:



propano



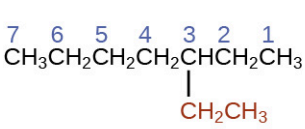
2-metilpropano

Cada uno de los seis átomos de hidrógeno equivalentes del primer tipo en el propano y cada uno de los nueve átomos de hidrógeno equivalentes de ese tipo en el 2-metilpropano (todos mostrados en negro) están enlazados a un átomo de carbono que está enlazado a otro átomo de carbono. Los dos átomos de hidrógeno en púrpura del propano son de un segundo tipo. Se distinguen de los seis átomos de hidrógeno del primer tipo en que están enlazados a un átomo de carbono enlazado a otros dos átomos de carbono. El átomo de hidrógeno en verde del 2-metilpropano se distingue de los otros nueve átomos de hidrógeno de esa molécula y de los átomos de hidrógeno en púrpura del propano. El átomo de hidrógeno en verde del 2-metilpropano está enlazado a un átomo de carbono enlazado a otros tres átomos de carbono. A partir de cada una de estas moléculas se forman dos distintos grupos alquílicos, dependiendo del átomo de hidrógeno que se elimine. Los nombres y las estructuras de estos y otros grupos alquílicos se enumeran en la Figura 20.5.

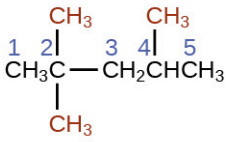
Grupo alquilo	Estructura
metilo	$CH_3—$
etilo	$CH_3CH_2—$
n-propilo	$CH_3CH_2CH_2—$
isopropilo	$CH_3CH(—)CH_3$
n-butilo	$CH_3CH_2CH_2CH_2—$
sec-butilo	$CH_3CH_2CH(—)CH_3$
isobutilo	$CH_3CH(CH_3)CH_2—$
tert-butilo	$CH_3C(—)(CH_3)CH_3$

FIGURA 20.5 Este listado ofrece los nombres y las fórmulas de varios grupos alquilos formados por la eliminación de átomos de hidrógeno en diferentes lugares.

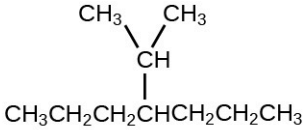
Observe que los grupos alquilos no existen como entidades estables independientes. Siempre forman parte de una molécula mayor. La ubicación de un grupo alquilo en una cadena de hidrocarburos se indica de la misma manera que cualquier otro sustituyente:



3-etilheptano



2,2,4-trimetilpentano



4-isopropilheptano

Los alcanos son moléculas relativamente estables, pero el calor o la luz activan reacciones que implican la ruptura de enlaces simples C-H o C-C. La combustión es una de estas reacciones:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

Los alcanos arden en presencia de oxígeno, una reacción de oxidación-reducción altamente exotérmica que produce dióxido de carbono y agua. En consecuencia, los alcanos son excelentes combustibles. Por ejemplo, el metano, CH_4, es el principal componente del gas natural. El butano, C_4H_{10}, utilizado en las estufas y encendedores de camping, es un alcano. La gasolina es una mezcla líquida de alcanos de cadena continua y ramificada, cada uno de los cuales contiene de cinco a nueve átomos de carbono, más diversos aditivos para mejorar su rendimiento como combustible. El queroseno, el gasóleo y el combustóleo son principalmente mezclas de alcanos con masas moleculares más altas. La principal fuente de estos combustibles alcalinos líquidos es el petróleo crudo, una mezcla compleja que se separa por destilación fraccionada. La destilación fraccionada aprovecha las diferencias en los puntos de ebullición de los componentes de la mezcla (vea la Figura 20.6). Recordará que el punto de ebullición es una función de las interacciones intermoleculares, que se trató en el capítulo sobre soluciones y coloides.

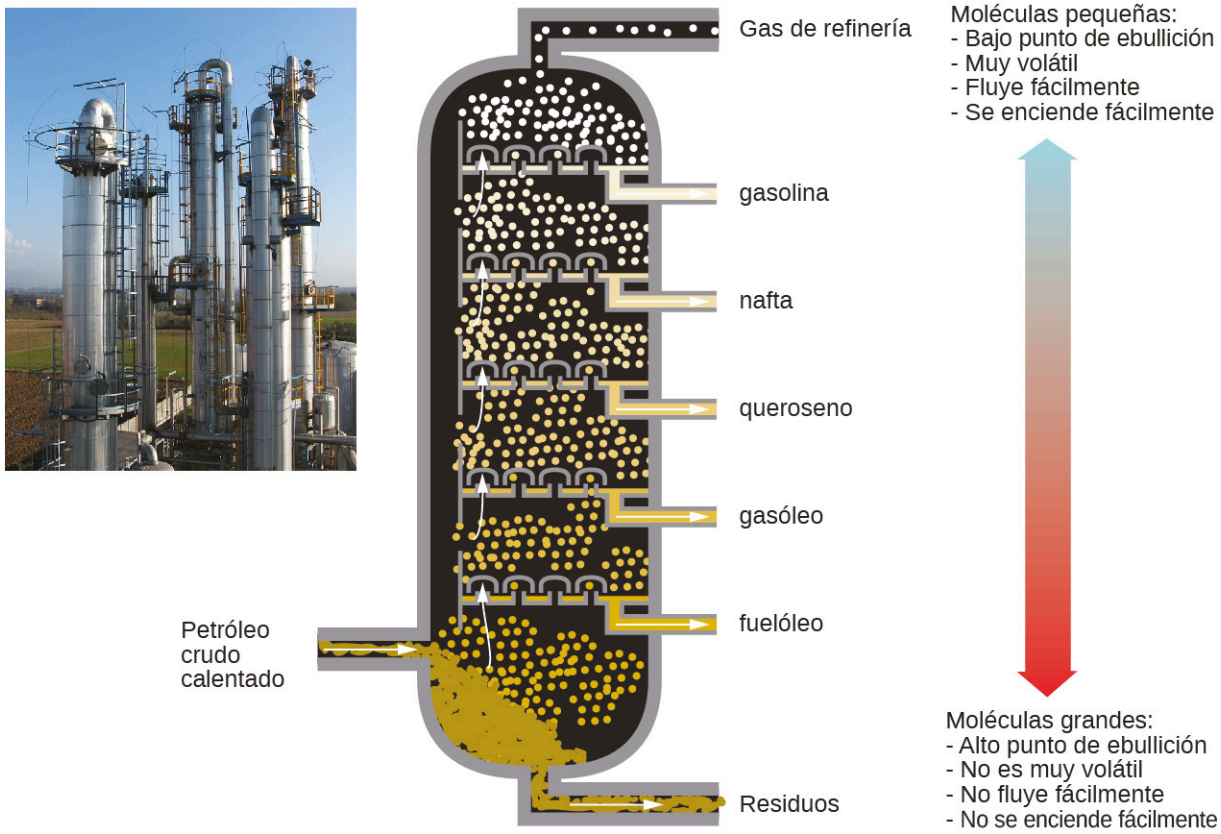
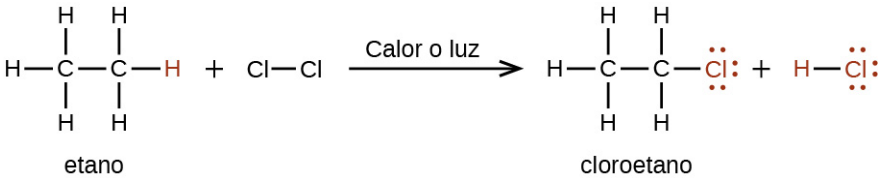


FIGURA 20.6 En una columna para la destilación fraccionada de petróleo crudo, el petróleo calentado a unos 425 °C en el horno se vaporiza al entrar en la base de la torre. Los vapores ascienden a través de tapones de burbujas en una serie de bandejas en la torre. A medida que los vapores se enfrían gradualmente, las fracciones de puntos de ebullición más altos, y luego más bajos, se condensan en líquidos y se extraen (créditos a la izquierda: modificación del trabajo de Luigi Chiesa).

En una **reacción de sustitución**, otra reacción típica de los alcanos, uno o varios de los átomos de hidrógeno del alcano se sustituyen por un átomo o grupo de átomos diferente. En estas reacciones no se rompen los enlaces carbono-carbono y la hibridación de los átomos de carbono no cambia. Por ejemplo, la reacción entre el etano y el cloro molecular representada aquí es una reacción de sustitución:



La porción C-Cl de la molécula de cloroetano es un ejemplo de **grupo funcional**, la parte o fracción de una molécula que imparte una reactividad química específica. Los tipos de grupos funcionales presentes en una molécula orgánica son los principales determinantes de sus propiedades químicas y se utilizan como medio de clasificación de los compuestos orgánicos, tal y como se detalla en las restantes secciones de este capítulo.

ENLACE AL APRENDIZAJE

¿Quiere practicar más la designación de los alcanos? Vea este breve video tutorial (http://openstax.org/l/16alkanes) para repasar el proceso de nomenclatura.

Alquenos

Los compuestos orgánicos que contienen uno o más enlaces dobles o triples entre los átomos de carbono se describen como insaturados. Es probable que haya oído hablar de las grasas insaturadas. Son moléculas orgánicas complejas con largas cadenas de átomos de carbono, que contienen al menos un doble enlace entre átomos de carbono. Las moléculas de hidrocarburos insaturados que contienen uno o más dobles enlaces se denominan **alquenos**. Los átomos de carbono con doble enlace están unidos por dos enlaces: σ y π. Los dobles y triples enlaces dan lugar a una geometría distinta alrededor del átomo de carbono que participa en ellos, lo que origina diferencias importantes en la forma y las propiedades moleculares. Las distintas geometrías son la causa de las diferentes propiedades de las grasas insaturadas frente a las saturadas.

El eteno, C_2H_4, es el alqueno más simple. Cada átomo de carbono del eteno, denominado comúnmente etileno, tiene una estructura planar trigonal. El segundo integrante de la serie es el propeno (propileno) (Figura 20.7); los isómeros del buteno le siguen en la serie. Cuatro átomos de carbono en la cadena del buteno permiten la formación de isómeros basados en la posición del doble enlace, así como una nueva forma de isomerismo.

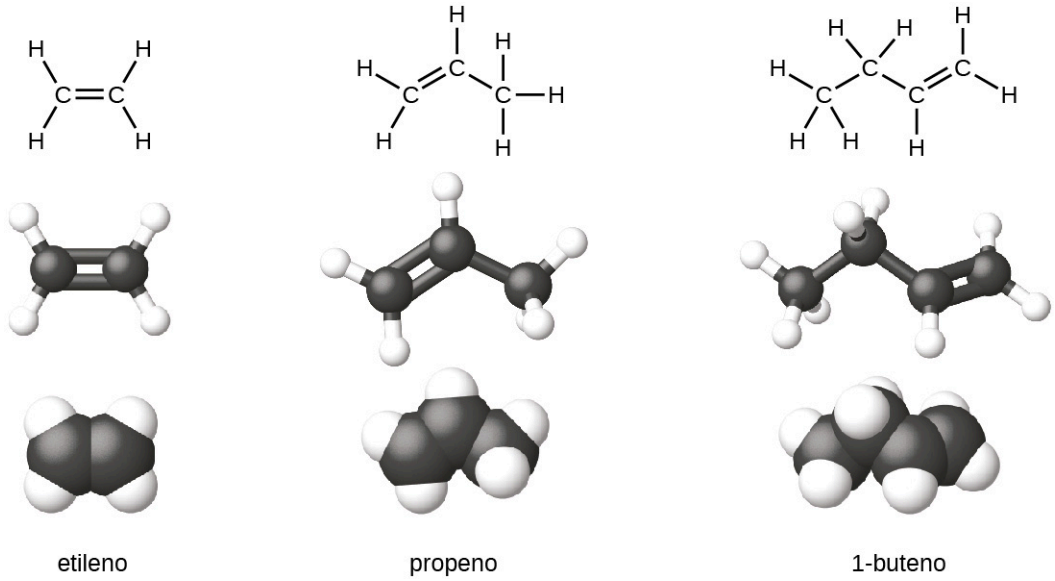


FIGURA 20.7 Se muestran las estructuras ampliadas, las estructuras de barras y esferas y los modelos de espacio lleno con respecto a los alquenos eteno, propeno y 1-buteno.

El etileno (nombre industrial común del eteno) es una materia prima básica en la producción de polietileno y otros compuestos importantes. En 2010 se produjeron más de 135 millones de toneladas de etileno en todo el mundo para su uso en las industrias de polímeros, petroquímica y plásticos. El etileno se produce industrialmente en un proceso llamado craqueo, en el que las largas cadenas de hidrocarburos de una mezcla de petróleo se rompen en moléculas más pequeñas.

La química en la vida cotidiana

Reciclaje de plásticos

Los polímeros (de las palabras griegas *poly*, que significa "muchos", y *mer*, que significa "partes") son grandes moléculas formadas por unidades repetitivas, denominadas monómeros. Los polímeros pueden ser naturales (el almidón es un polímero de residuos de azúcar y las proteínas son polímeros de aminoácidos) o sintéticos [como el polietileno, el cloruro de polivinilo (Polyvinyl Chloride, PVC) y el poliestireno]. La variedad de estructuras de los polímeros se traduce en una amplia gama de propiedades y usos que los convierten en parte integrante de nuestra vida cotidiana. La adición de grupos funcionales a la estructura de un polímero puede dar lugar a propiedades significativamente diferentes (vea el análisis sobre el Kevlar más adelante en este capítulo).

Un ejemplo de reacción de polimerización se muestra en la Figura 20.8. El monómero etileno (C_2H_4) es un gas a temperatura ambiente, pero cuando se polimeriza con un catalizador de metales de transición se transforma en un material sólido formado por largas cadenas de unidades $–CH_2–$ llamado polietileno. El polietileno es un plástico básico que se utiliza principalmente para el envasado (bolsas y películas).

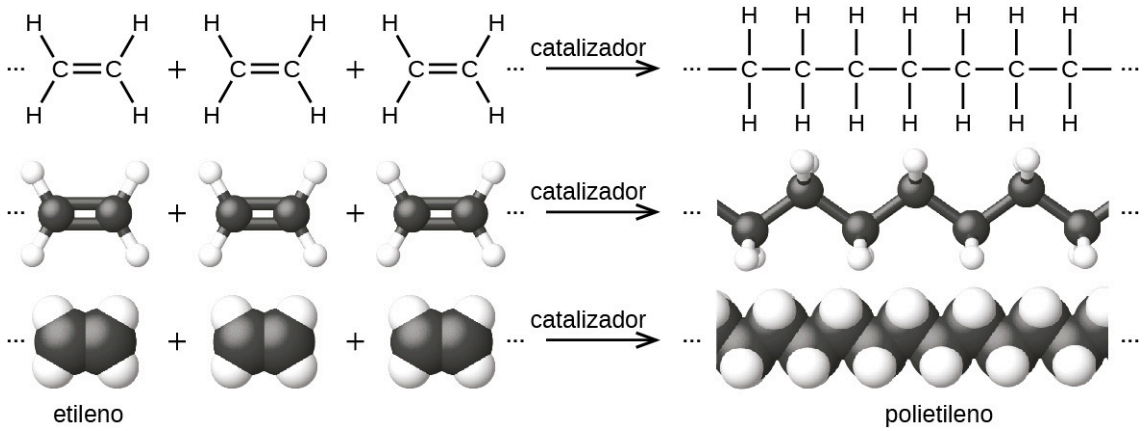


FIGURA 20.8 Se muestra la reacción de polimerización del etileno en polietileno.

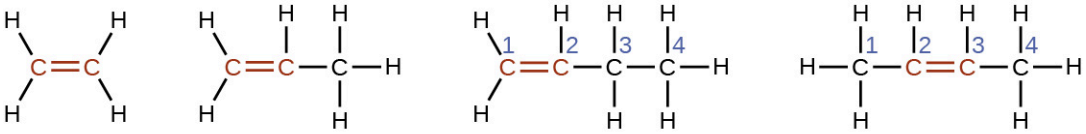
El polietileno pertenece a un subconjunto de polímeros sintéticos clasificados como plásticos. Los plásticos son sólidos orgánicos sintéticos que se pueden moldear; suelen ser polímeros orgánicos de gran masa molecular. La mayoría de los monómeros que forman parte de los plásticos comunes (etileno, propileno, cloruro de vinilo, estireno y tereftalato de etileno) se derivan de productos petroquímicos y son poco biodegradables, lo que los convierte en materiales candidatos para el reciclaje. El reciclaje de plásticos reduce la necesidad de utilizar más suministros petroquímicos y también amortigua el daño medioambiental causado por tirar estos materiales no biodegradables.

El reciclaje de plásticos es el proceso de recuperación de residuos, desechos o plásticos usados, y su reprocesamiento para convertirlos en productos útiles. Por ejemplo, el tereftalato de polietileno (botellas de refrescos) puede fundirse y utilizarse para fabricar muebles de plástico, en alfombras o para otras aplicaciones. Otros plásticos, como el polietileno (bolsas) y el polipropileno (vasos, envases de plástico para alimentos), pueden reciclarse o reprocesarse para utilizarse de nuevo. Muchas áreas del país tienen programas de reciclaje que se centran en uno o más de los plásticos básicos a los que se ha asignado un código de reciclaje (vea la Figura 20.9). Estas operaciones están en vigor desde los años 1970 y han hecho que la producción de algunos plásticos se encuentre entre las operaciones industriales más eficientes en la actualidad.

1 PETE **tereftalato de polietileno (PETE)**	Botellas de refresco y bandejas de comida listas para el horno
2 HDPE **polietileno de alta densidad (HDPE)**	Botellas para la leche y los líquidos lavavajillas
3 V **cloruro de polivinilo (PVC)**	Bandejas para alimentos, envoltorios de plástico, botellas para agua mineral y champú
4 LDPE **polietileno de baja densidad (LDPE)**	Bolsas de la compra y de la basura
5 PP **polipropileno (PP)**	Recipientes para margarina, bandejas de comida para microondas
6 PS **poliestireno (PS)**	Recipientes para yogur, bandejas de espuma para carne, cartones para huevos, vasos para venta de bebidas, cubiertos de plástico, envases para productos electrónicos y juguetes
7 OTROS **otros plásticos (OTROS)**	Plásticos que no entran en ninguna de las categorías anteriores Un ejemplo es la resina de melamina (platos de plástico, vasos de plástico)

FIGURA 20.9 Cada tipo de plástico reciclable lleva impreso un código para facilitar su identificación.

El nombre de un alqueno se deriva del nombre del alcano con el mismo número de átomos de carbono. La presencia del doble enlace se indica al sustituir el sufijo *-ano* por el sufijo *-eno*. La ubicación del doble enlace se identifica al designar el menor de los números de los átomos de carbono que participan en el doble enlace:



eteno (etileno) | propeno (propileno) | 1-buteno | 2-buteno

Isómeros de alquenos

Las moléculas de 1-buteno y 2-buteno son isómeros estructurales; la disposición de los átomos en estas dos moléculas difiere. Como ejemplo de las diferencias de disposición, el primer átomo de carbono del 1-buteno está enlazado a dos átomos de hidrógeno; el primer átomo de carbono del 2-buteno está enlazado a tres átomos de hidrógeno.

El compuesto 2-buteno y algunos otros alquenos también forman un segundo tipo de isómero llamado isómero geométrico. En un conjunto de isómeros geométricos, los mismos tipos de átomos están unidos entre sí en el mismo orden, pero las geometrías de las dos moléculas difieren. Los isómeros geométricos de los alquenos difieren en la orientación de los grupos a ambos lados de un enlace $\mathrm{C}=$ enlace C.

Los átomos de carbono rotan libremente alrededor de un enlace simple, pero no alrededor de un doble enlace; el doble enlace es rígido. Esto permite tener dos isómeros del 2-buteno: uno con ambos grupos de metilo en el mismo lado del doble enlace y el otro con los grupos de metilo en lados opuestos. Cuando se dibujan estructuras de buteno

con ángulos de enlace de 120° alrededor de los átomos de carbono hibridados sp^2 que participan en el doble enlace, los isómeros son evidentes. El isómero de 2-buteno en el que los dos grupos metilo están en el mismo lado se denomina isómero *cis*; el que tiene los dos grupos de metilo en lados opuestos se denomina isómero *trans* (Figura 20.10). Las diferentes geometrías producen distintas propiedades físicas, como el punto de ebullición, que posibilitan la separación de los isómeros:

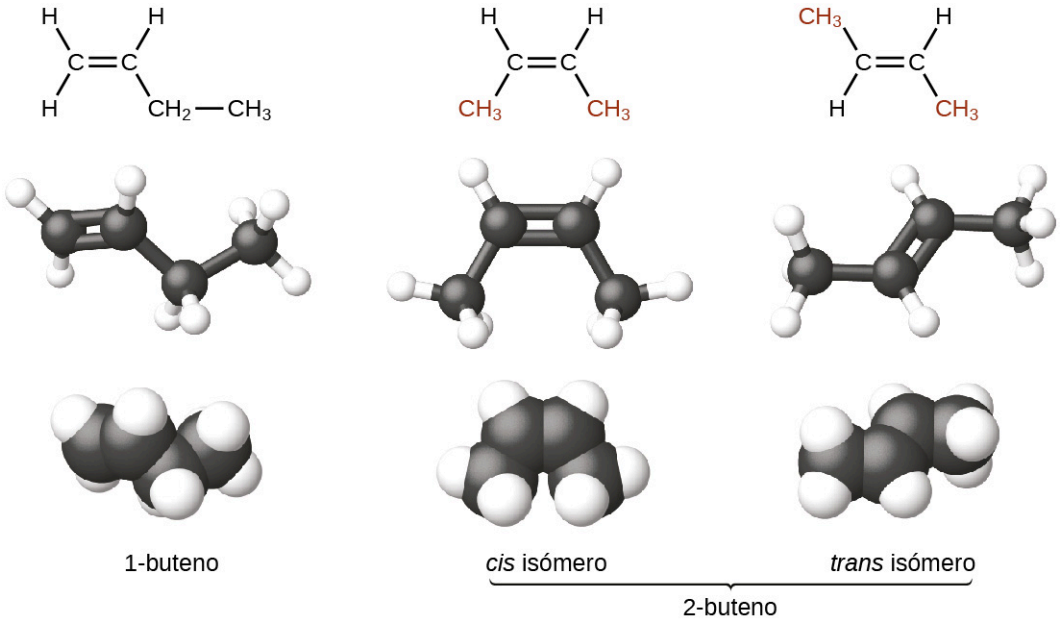
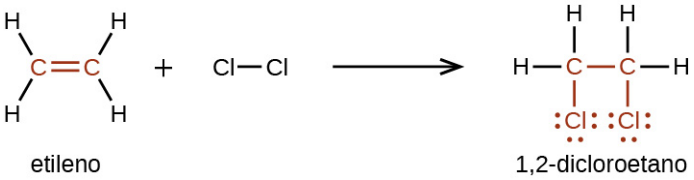


FIGURA 20.10 Estos modelos moleculares muestran los isómeros estructurales y geométricos del buteno.

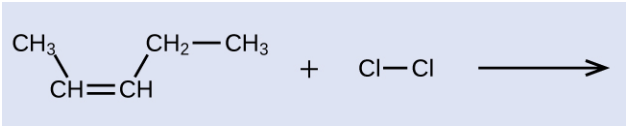
Los alquenos son mucho más reactivos que los alcanos porque la fracción $\mathrm{C=C}$ es un grupo funcional reactivo. El enlace π, al ser más débil, se altera mucho más fácilmente que el enlace σ. Por lo tanto, los alquenos sufren una reacción característica en la que el enlace π se rompe y se sustituye por dos enlaces σ. Esta reacción se llama **reacción de adición**. La hibridación de los átomos de carbono en el doble enlace de un alqueno cambia de sp^2 a sp^3 durante una reacción de adición. Por ejemplo, los halógenos se suman al doble enlace en un alqueno en lugar de sustituir al hidrógeno, como ocurre en un alcano:



EJEMPLO 20.5

Reactividad y designación de los alquenos

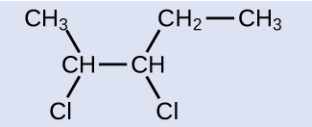
Proporcione los nombres de la IUPAC para el reactivo y el producto de la reacción de halogenación que se muestra aquí:



Solución

El reactivo es una cadena de cinco carbonos que contiene un doble enlace carbono-carbono, por lo que el nombre de la base será penteno. Empezamos a contar por el extremo de la cadena más cercano al doble enlace (en este caso, desde la izquierda) el doble enlace abarca los carbonos 2 y 3, por lo que el nombre se convierte en 2-penteno. Dado que hay dos grupos que contienen carbono unidos a los dos átomos de carbono del doble enlace (y están en el

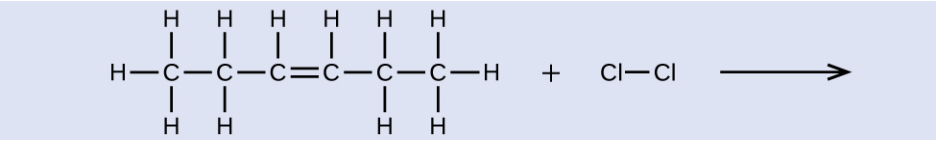
mismo lado del doble enlace) esta molécula es el isómero *cis*, por lo que el nombre del alqueno de partida es *cis*-2-penteno. El producto de la reacción de halogenación tendrá dos átomos de cloro unidos a los átomos de carbono que formaban parte del doble enlace carbono-carbono:



Esta molécula es ahora un alcano sustituido y se denominará como tal. La base del nombre será el pentano. Contaremos a partir del extremo que numera los átomos de carbono donde se unen los átomos de cloro como 2 y 3, haciendo que el nombre del producto sea 2,3-dicloropentano.

Compruebe lo aprendido

Indique los nombres del reactivo y del producto de la reacción indicada:



Respuesta:

reactivo: cis-3-hexeno producto: 3,4-diclorohexano

Alquinos

Las moléculas de hidrocarburos con uno o más triples enlaces se denominan **alquinos**; constituyen otra serie de hidrocarburos insaturados. Dos átomos de carbono unidos por un triple enlace están unidos por un enlace σ y dos enlaces π. Los carbonos *sp*-hibridados que intervienen en el triple enlace tienen ángulos de enlace de 180°, lo que da a este tipo de enlaces una forma lineal, parecida a una varilla.

El miembro más simple de la serie de alquinos es el etileno, C_2H_2, comúnmente llamado acetileno. La estructura de Lewis para el etileno, una molécula lineal, es:



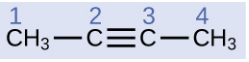
etileno (acetileno)

La nomenclatura de la IUPAC para los alquinos es similar a la de los alquenos, salvo que el sufijo *-ino* se utiliza para indicar un triple enlace en la cadena. Por ejemplo, $CH_3CH_2C \equiv CH$ se denomina 1-butino.

EJEMPLO 20.6

Estructura de los alquinos

Describa la geometría y la hibridación de los átomos de carbono en la siguiente molécula:

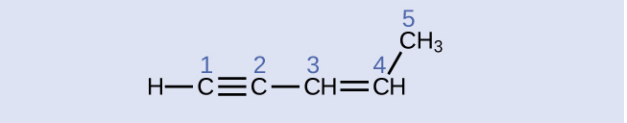


Solución

Los átomos de carbono 1 y 4 tienen cuatro enlaces simples y, por ende, son tetraédricos con hibridación sp^3. Los átomos de carbono 2 y 3 participan en el triple enlace, por lo que tienen geometrías lineales y se clasificarían como híbridos *sp*.

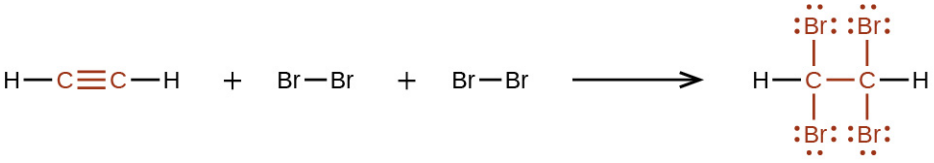
Compruebe lo aprendido

Identifique la hibridación y los ángulos de enlace en los átomos de carbono de la molécula mostrada:



Respuesta:
carbono 1: *sp*, 180°; carbono 2: *sp*, 180°; carbono 3: sp^2, 120°; carbono 4: sp^2, 120°; carbono 5: sp^3, 109,5°

Químicamente, los alquinos se parecen a los alquenos. Dado que el grupo funcional $C \equiv C$ tiene dos enlaces π, los alquinos suelen reaccionar aún más fácilmente y reaccionan con el doble de reactivo en las reacciones de adición. La reacción del acetileno con el bromo es un ejemplo típico:

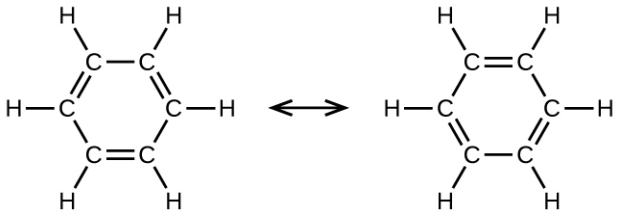


1,1,2,2-tetrabromoetano

El acetileno y los demás alquinos también arden con facilidad. Un soplete de acetileno aprovecha el alto calor de combustión del acetileno.

Hidrocarburos aromáticos

El benceno, C_6H_6, es el miembro más simple de una gran familia de hidrocarburos, llamados **hidrocarburos aromáticos**. Estos compuestos contienen estructuras de anillo y presentan enlaces que deben describirse con el concepto de híbrido de resonancia de la teoría del enlace de valencia o el concepto de deslocalización de la teoría de orbitales moleculares. (Para repasar estos conceptos, consulte los capítulos anteriores sobre el enlace químico). Las estructuras de resonancia del benceno, C_6H_6, son:



La teoría del enlace de valencia describe la molécula de benceno y otras moléculas planas de hidrocarburos aromáticos como anillos hexagonales de átomos de carbono hibridados sp^2 con el orbital *p* no hibridado de cada átomo de carbono perpendicular al plano del anillo. Tres electrones de valencia en los orbitales híbridos sp^2 de cada átomo de carbono y el electrón de valencia de cada átomo de hidrógeno forman el marco de los enlaces σ en la molécula de benceno. El cuarto electrón de valencia de cada átomo de carbono se comparte con un átomo de carbono adyacente en sus orbitales *p* no hibridados para dar lugar a los enlaces π. Sin embargo, el benceno no presenta las características típicas de un alqueno. Cada uno de los seis enlaces entre sus átomos de carbono es equivalente y presenta propiedades intermedias entre las de un enlace simple C-C y un doble enlace $C = C$. Para representar este enlace único, las fórmulas estructurales del benceno y sus derivados se dibujan con enlaces simples entre los átomos de carbono y un círculo dentro del anillo, como se muestra en la Figura 20.11.

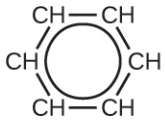
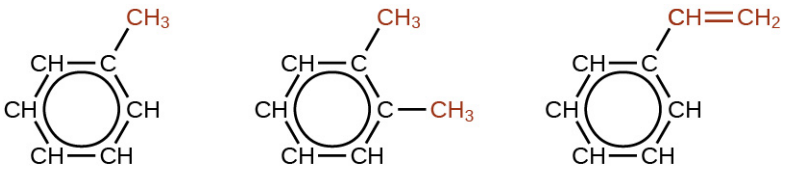


FIGURA 20.11 Esta fórmula condensada muestra la estructura de enlace única del benceno.

Hay muchos derivados del benceno. Los átomos de hidrógeno pueden sustituirse por muchos sustituyentes diferentes. Los compuestos aromáticos experimentan más fácilmente reacciones de sustitución que de adición; la sustitución de uno de los átomos de hidrógeno por otro sustituyente dejará intactos los dobles enlaces deslocalizados. Los siguientes son ejemplos típicos de derivados bencénicos sustituidos:



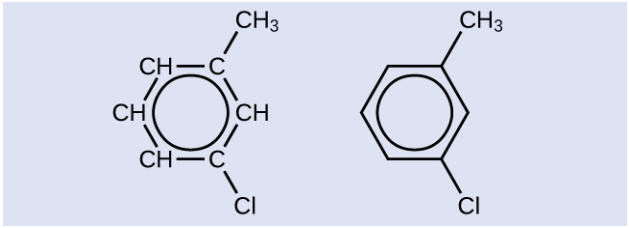
tolueno xileno estireno

El tolueno y el xileno son importantes disolventes y materias primas en la industria química. El estireno se utiliza para producir el polímero poliestireno.

EJEMPLO 20.7

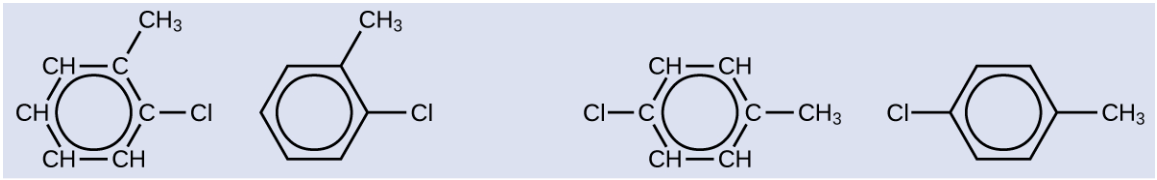
Estructura de los hidrocarburos aromáticos

Aquí se muestra un posible isómero creado por una reacción de sustitución que sustituye un átomo de hidrógeno unido al anillo aromático del tolueno por un átomo de cloro. Dibuje otros dos posibles isómeros en los que el átomo de cloro sustituye a otro átomo de hidrógeno unido al anillo aromático:



Solución

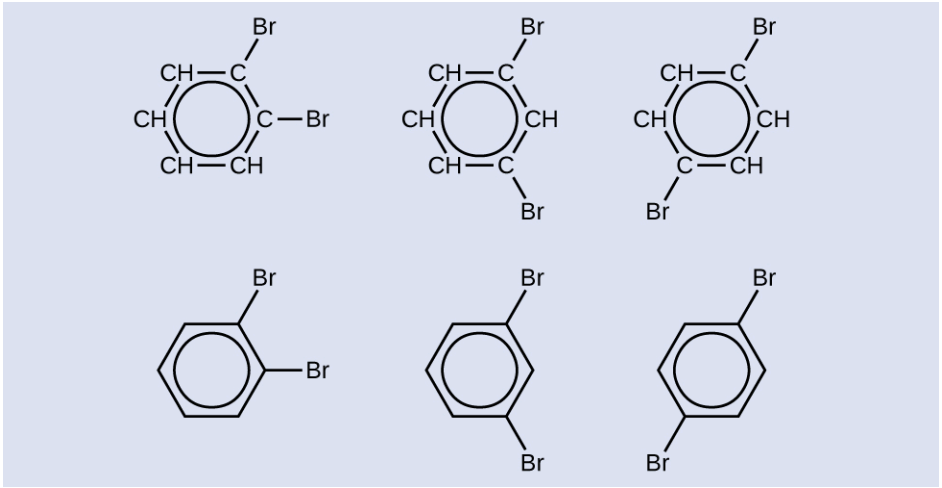
Dado que el anillo de seis carbonos con dobles enlaces alternados es necesario para que la molécula se clasifique como aromática, los isómeros apropiados se producen únicamente al cambiar las posiciones del sustituyente cloro con respecto al sustituyente metilo:



Compruebe lo aprendido

Dibuje tres isómeros de un compuesto de anillo aromático de seis miembros sustituido con dos bromos.

Respuesta:



20.2 Alcoholes y éteres

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir la estructura y las propiedades de los alcoholes.
- Describir la estructura y las propiedades de los éteres.
- Nombrar y dibujar las estructuras de los alcoholes y éteres.

En esta sección, aprenderemos sobre los alcoholes y los éteres.

Alcoholes

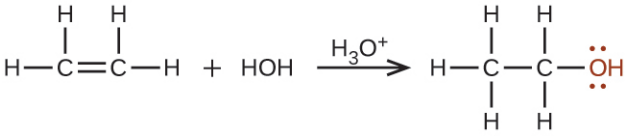
La incorporación de un átomo de oxígeno en moléculas que contienen carbono e hidrógeno da lugar a nuevos grupos funcionales y nuevas familias de compuestos. Cuando el átomo de oxígeno está unido por enlaces simples, la molécula es un alcohol o un éter.

Los alcoholes son derivados de los hidrocarburos en los que un grupo –OH sustituye a un átomo de hidrógeno. Aunque todos los alcoholes tienen uno o más grupos funcionales hidroxilo (–OH), no se comportan como las bases, como el NaOH y el KOH. El NaOH y el KOH son compuestos iónicos que contienen iones de OH^-. Los alcoholes son moléculas covalentes; el grupo –OH de una molécula de alcohol está unido a un átomo de carbono mediante un enlace covalente.

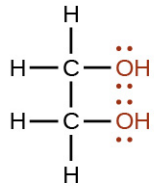
El etanol, CH_3CH_2OH, también llamado alcohol etílico, es un alcohol especialmente importante para el uso humano. El etanol es el alcohol producido por algunas especies de levadura que se encuentra en el vino, la cerveza y las bebidas destiladas. Desde hace tiempo, el ser humano lo prepara aprovechando los esfuerzos metabólicos de las levaduras en la fermentación de diversos azúcares.

$$\underset{\text{glucosa}}{C_6H_{12}O_6(aq)} \xrightarrow{\text{Levadura}} \underset{\text{etanol}}{2C_2H_5OH(aq)} + 2CO_2(g)$$

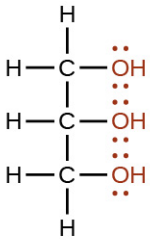
Se sintetizan grandes cantidades de etanol a partir de la reacción de adición de agua con etileno utilizando un ácido como catalizador.



Se pueden fabricar alcoholes que contengan dos o más grupos hidroxilos. Algunos ejemplos son el 1,2-etanodiol (etilenglicol, utilizado en los anticongelantes) y el 1,2,3-propanetriol (glicerina, utilizada como disolvente en cosméticos y medicamentos):



1,2-etanodiol



1,2,3-propanetriol

Designación de los alcoholes

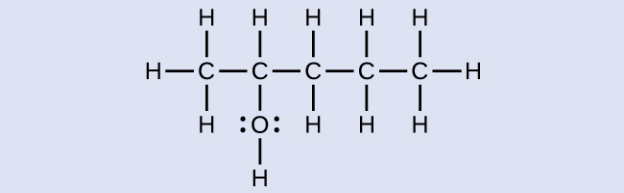
El nombre de un alcohol proviene del hidrocarburo del que deriva. La *-e* final en el nombre del hidrocarburo se sustituye por *-ol*, y el átomo de carbono al que se une el grupo–OH se indica con un número que se coloca antes del nombre.[5]

5 La IUPAC adoptó nuevas directrices de nomenclatura en 2013 que exigen que este número se coloque como un "infijo" en lugar de un prefijo. Por ejemplo, el nuevo nombre del 2-propanol sería propan-2-ol. La adopción generalizada de esta nueva nomenclatura llevará algún tiempo, por lo que se recomienda a los estudiantes que se familiaricen con los protocolos de denominación antiguos y nuevos.

EJEMPLO 20.8

Designación de los alcoholes

Considere el siguiente ejemplo. ¿Cómo debería llamarse?

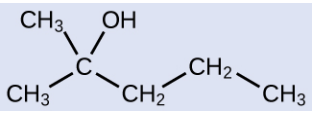


Solución

La cadena de carbono contiene cinco átomos de carbono. Si el grupo hidroxilo no estuviera presente, habríamos llamado a esta molécula pentano. Para tener en cuenta el hecho de que el grupo hidroxilo está presente, cambiamos la terminación del nombre a *-ol*. En este caso, ya que el –OH está unido al carbono 2 de la cadena, llamaríamos a esta molécula 2-pentanol.

Compruebe lo aprendido

Designe la siguiente molécula:

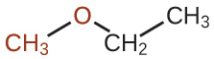


Respuesta:

2-metil-2-pentanol

Éteres

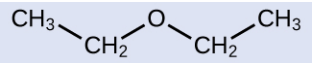
Los **éteres** son compuestos que contienen el grupo funcional –O–. Los éteres no tienen ningún sufijo designado como los demás tipos de moléculas que hemos nombrado hasta ahora. En el sistema de la IUPAC, el átomo de oxígeno y la rama de carbono más pequeña se denominan sustituyente alcoxi y el resto de la molécula, cadena base, como en los alcanos. Como se indica en el siguiente compuesto, los símbolos rojos representan el grupo alquilo menor y el átomo de oxígeno, que se denominaría "metoxi". La rama de carbono más grande sería el etano, con lo que la molécula sería metoxietano. Muchos éteres se designan con nombres comunes en lugar de los del sistema de la IUPAC. Para los nombres comunes, las dos ramas conectadas al átomo de oxígeno se designan por separado y van seguidas de "éter". El nombre común del compuesto que aparece en el Ejemplo 20.9 es etilmetil éter:



EJEMPLO 20.9

Designación de los éteres

Indique el nombre de la IUPAC y el nombre común del éter que se muestra aquí:



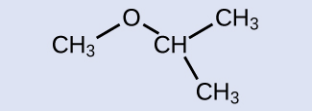
Solución

IUPAC: La molécula está formada por un grupo etoxi unido a una cadena de etano, por lo que el nombre de la IUPAC sería etoxietano.

Común: Los grupos unidos al átomo de oxígeno son ambos grupos etílicos, por lo que el nombre común sería éter dietílico.

Compruebe lo aprendido

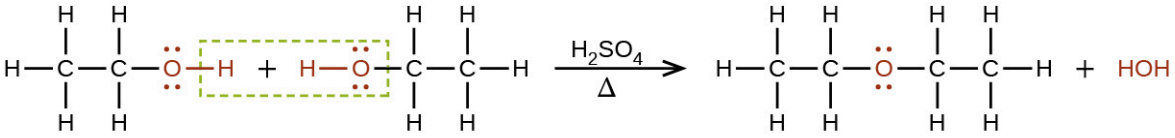
Indique el nombre de la IUPAC y el nombre común del éter indicado:



Respuesta:

IUPAC: 2-metoxipropano; común: isopropil metil éter

Los éteres se obtienen a partir de alcoholes mediante la eliminación de una molécula de agua a partir de dos moléculas del alcohol. Por ejemplo, cuando el etanol se trata con una cantidad limitada de ácido sulfúrico y se calienta a 140 °C, se forma éter dietílico y agua:



En la fórmula general de los éteres, R—**O**—R, los grupos hidrocarburos (R) pueden ser iguales o diferentes. El éter dietílico, el compuesto más utilizado de esta clase, es un líquido incoloro, volátil y muy inflamable. Se utilizó por primera vez en 1846 como anestésico, aunque ahora hay mejores anestésicos que han ocupado su lugar. El éter dietílico y otros éteres se utilizan en la actualidad principalmente como disolventes de gomas, grasas, ceras y resinas. El metil *tert*-butil éter, $C_4H_9OCH_3$ (abreviado MTBE [las partes en cursiva de los nombres no se tienen en cuenta a la hora de clasificar los grupos alfabéticamente], por lo que el butilo viene después del metilo en el nombre común), se utiliza como aditivo para la gasolina. El MTBE pertenece a un grupo de productos químicos conocidos como oxigenados por su capacidad de aumentar el contenido de oxígeno de la gasolina.

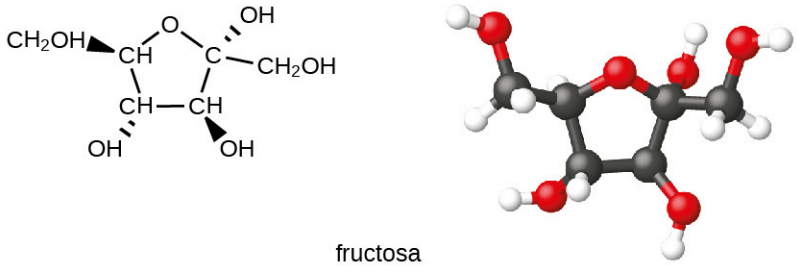
ENLACE AL APRENDIZAJE

¿Quiere practicar más el nombre de los éteres? Este breve video (http://openstax.org/l/16ethers) resume la nomenclatura de los éteres.

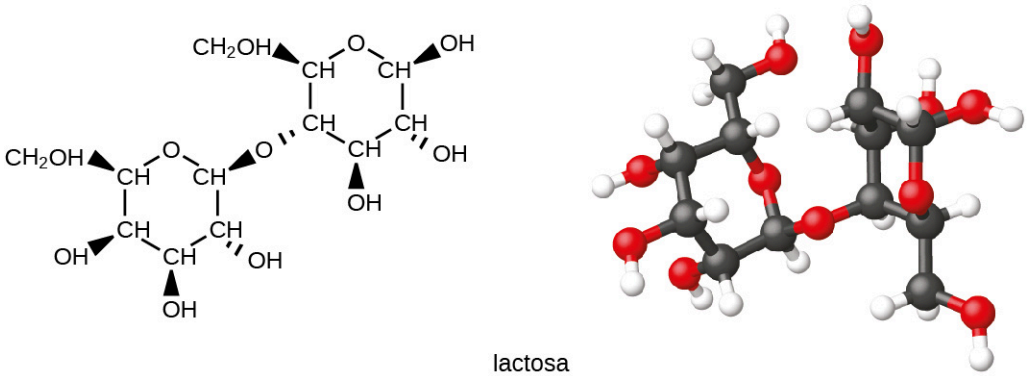
La química en la vida cotidiana

Hidratos de carbono y diabetes

Los carbohidratos son grandes biomoléculas formadas por carbono, hidrógeno y oxígeno. Las formas dietéticas de los carbohidratos son los alimentos ricos en este tipo de moléculas, como las pastas, el pan y los dulces. El nombre de "carbohidrato" proviene de la fórmula de las moléculas, que se describen mediante la fórmula general $C_m(H_2O)_n$, lo que demuestra que son en cierto sentido "carbono y agua" o "hidratos de carbono". En muchos casos, *m* y *n* tienen el mismo valor, aunque pueden ser diferentes. Los hidratos de carbono más pequeños se denominan generalmente "azúcares", el término bioquímico para este grupo de moléculas es "sacárido", de la palabra griega para azúcar (Figura 20.12). Dependiendo del número de unidades de azúcar unidas, pueden clasificarse como monosacáridos (una unidad de azúcar), disacáridos (dos unidades de azúcar), oligosacáridos (unos cuantos azúcares) o polisacáridos (la versión polimérica de los azúcares: los polímeros se describieron en el recuadro anterior de este capítulo sobre el reciclaje de plásticos). Los nombres científicos de los azúcares se reconocen por el sufijo *-osa* al final del nombre (por ejemplo, el azúcar de la fruta es un monosacárido llamado "fructosa" y el azúcar de la leche es un disacárido llamado lactosa compuesto, por dos monosacáridos, glucosa y galactosa, unidos entre sí). Los azúcares contienen algunos de los grupos funcionales de los que hemos hablado. Observe los grupos de alcohol presentes en las estructuras y cómo las unidades de monosacáridos se unen para formar un disacárido mediante la formación de un éter.



fructosa



lactosa

FIGURA 20.12 Las ilustraciones muestran las estructuras moleculares de la fructosa, un monosacárido de cinco carbonos, y de la lactosa, un disacárido compuesto por dos azúcares isoméricos de seis carbonos.

Los organismos utilizan los hidratos de carbono para diversas funciones. Los carbohidratos almacenan energía, como los polisacáridos glucógeno en los animales o el almidón en las plantas. También proporcionan soporte estructural, como el polisacárido celulosa en las plantas y el polisacárido modificado quitina en los hongos y animales. Los azúcares ribosa y desoxirribosa son componentes de las columnas vertebrales del ARN y el ADN, respectivamente. Otros azúcares desempeñan un papel relevante en la función del sistema inmunitario, en el reconocimiento de células y en muchas otras funciones biológicas.

La diabetes es un grupo de enfermedades metabólicas en las que la persona tiene una alta concentración de azúcar en la sangre (Figura 20.13). La diabetes se debe a la producción insuficiente de insulina en el páncreas o a que las células del organismo no responden adecuadamente a la insulina que se produce. En una persona sana, la insulina se produce cuando se necesita y funciona para transportar la glucosa de la sangre a las células, donde se utiliza para obtener energía. Entre las complicaciones a largo plazo de la diabetes se encuentran la pérdida de la vista, cardiopatías e insuficiencia renal.

En 2013, se estimó que aproximadamente el 3,3 % de la población mundial (~380 millones de personas) padecía diabetes, lo que causa más de un millón de muertes al año. La prevención consiste en llevar una dieta saludable, hacer mucho ejercicio y mantener un peso corporal normal. El tratamiento abarca todas estas prácticas de estilo de vida y quizá requiera inyecciones de insulina.

Incluso después de que se introdujeran los protocolos de tratamiento, la necesidad de controlar continuamente sus niveles de glucosa suponía un reto para las personas con diabetes. Las primeras pruebas requerían un médico o un laboratorio; por ende, limitaban el acceso y la frecuencia. Con el tiempo, los investigadores desarrollaron pequeñas pastillas que reaccionaban a la presencia de glucosa en la orina, pero estas seguían requiriendo un proceso relativamente complejo. La química Helen Free, que trabajaba en la mejora de las pastillas, concibió un dispositivo más sencillo: una pequeña tira reactiva. Con su marido y socio investigador, Alfred Free, fabricó el primer producto de este tipo para medir la glucosa; poco después, amplió la tecnología para ofrecer tiras reactivas para otros compuestos y afecciones. Aunque los avances más recientes (como las pruebas de alcoholemia, comentadas anteriormente en el texto) demuestran ser prometedores para sustituir a las tiras reactivas, estas se utilizan ampliamente desde hace décadas y siguen siendo un método primordial en la actualidad.



FIGURA 20.13 La diabetes es una enfermedad que se caracteriza por las altas concentraciones de glucosa en la sangre. El tratamiento de la diabetes implica cambios en el estilo de vida, el control de los niveles de azúcar en sangre y, a veces, inyecciones de insulina (créditos: "Blausen Medical Communications" / Wikimedia Commons).

20.3 Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir la estructura y las propiedades de los aldehídos, las cetonas, los ácidos carboxílicos y los ésteres.

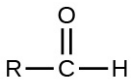
Otra clase de moléculas orgánicas contiene un átomo de carbono conectado a un átomo de oxígeno mediante un doble enlace, comúnmente llamado grupo carbonilo. El carbono trigonal plano del grupo carbonilo se une a otros dos sustituyentes para originar varias subfamilias (aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres), las cuales se describen en esta sección.

Aldehídos y cetonas

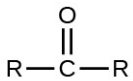
Tanto los **aldehídos** como las **cetonas** contienen un **grupo carbonilo**: un grupo funcional con doble enlace carbono-oxígeno. Los nombres de los compuestos aldehídicos y cetónicos se derivan mediante reglas de nomenclatura similares a las de los alcanos y alcoholes, y constan de los sufijos identificadores de clase *-al* y *-ona*, respectivamente.



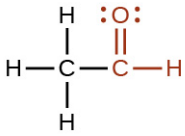
En un aldehído, el grupo carbonilo está enlazado al menos a un átomo de hidrógeno. En una cetona, el grupo carbonilo está enlazado a dos átomos de carbono.



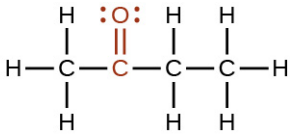
Grupo funcional de un aldehído



Grupo funcional de una cetona



CH_3CHO
Aldehído etanal (acetaldehído)



$CH_3COCH_2CH_3$
Cetona butanona

Como texto, un grupo aldehído se representa como –CHO; la cetona se representa como –C(O)– o –CO–.

Tanto en los aldehídos como en las cetonas, la geometría alrededor del átomo de carbono del grupo carbonilo es trigonal plana; el átomo de carbono presenta hibridación sp^2. Dos de los orbitales sp^2 en el átomo de carbono del

grupo carbonilo se utilizan para formar enlaces σ con los demás átomos de carbono o hidrógeno de una molécula. El orbital híbrido sp^2 remanente forma un enlace σ con el átomo de oxígeno. El orbital *p* no hibridado del átomo de carbono en el grupo carbonilo se superpone con un orbital *p* del átomo de oxígeno para formar el enlace π en el doble enlace.

Al igual que el enlace $\mathrm{C=O}$ en el dióxido de carbono, el enlace $\mathrm{C=O}$ de un grupo carbonilo es polar (recordemos que el oxígeno es significativamente más electronegativo que el carbono, y los electrones compartidos son atraídos hacia el átomo de oxígeno y alejados del átomo de carbono). Muchas de las reacciones de aldehídos y cetonas comienzan con la reacción entre una base de Lewis y el átomo de carbono del extremo positivo del enlace polar $\mathrm{C=O}$ para dar lugar a un intermedio inestable que posteriormente sufre uno o más reajustes estructurales para formar el producto final (Figura 20.14).

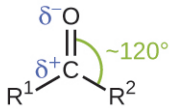
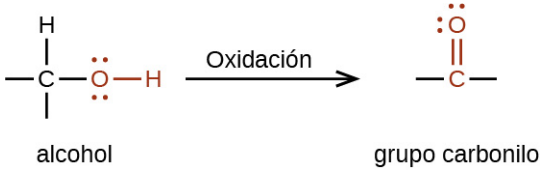


FIGURA 20.14 El grupo carbonilo es polar y la geometría de los enlaces alrededor del carbono central es trigonal plana.

La importancia de la estructura molecular en la reactividad de los compuestos orgánicos se ilustra con las reacciones que producen aldehídos y cetonas. Podemos preparar un grupo carbonilo mediante la oxidación de un alcohol: en las moléculas orgánicas, se dice que la oxidación de un átomo de carbono se produce cuando un enlace carbono-hidrógeno se sustituye por un enlace carbono-oxígeno. La reacción inversa (la sustitución de un enlace carbono-oxígeno por un enlace carbono-hidrógeno) es la reducción de ese átomo de carbono. Recordemos que al oxígeno se le asigna un número de oxidación -2, a menos que sea elemental o esté unido a un flúor. Al hidrógeno se le asigna un número de oxidación de +1, a menos que esté unido a un metal. Dado que el carbono no tiene ninguna regla específica, su número de oxidación se determina algebraicamente mediante la factorización de los átomos a los que está unido y la carga global de la molécula o del ion. En general, un átomo de carbono unido a uno de oxígeno tendrá un número de oxidación más positivo y un átomo de carbono unido a uno de hidrógeno tendrá un número de oxidación más negativo. Esto debería encajar a la perfección con la comprensión que se tenga acerca de la polaridad de los enlaces C–O y C–H. Los otros reactivos y los posibles productos de estas reacciones están fuera del alcance de este capítulo, por lo que nos centraremos apenas en los cambios en los átomos de carbono.



EJEMPLO 20.10

Oxidación y reducción en química orgánica

El metano representa la forma completamente reducida de una molécula orgánica que contiene un átomo de carbono. La sustitución secuencial de cada uno de los enlaces carbono-hidrógeno por un enlace carbono-oxígeno daría lugar a un alcohol, luego a un aldehído, después a un ácido carboxílico (del que hablaremos más adelante) y, finalmente, a dióxido de carbono.

$$\mathrm{CH_4 \longrightarrow CH_3OH \longrightarrow CH_2O \longrightarrow HCO_2H \longrightarrow CO_2}$$

¿Cuáles son los números de oxidación de los átomos de carbono en las moléculas que se muestran aquí?

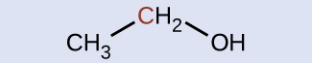
Solución

En este ejemplo, podemos calcular el número de oxidación (revise el capítulo sobre las reacción de reducción-oxidación, de ser necesario) para el átomo de carbono en cada caso (tenga en cuenta que esto se dificultará en el caso de las moléculas más grandes con átomos de carbono y átomos de hidrógeno adicionales, razón por la cual los químicos orgánicos utilizan la definición que trata de reemplazar los enlaces C-H con enlaces C-O). En el caso del CH_4, el átomo de carbono tiene un número de oxidación de -4 (a los átomos de hidrógeno se les asigna un número de oxidación de +1 y el átomo de carbono lo equilibra con un número de oxidación de -4). En cuanto al alcohol (en

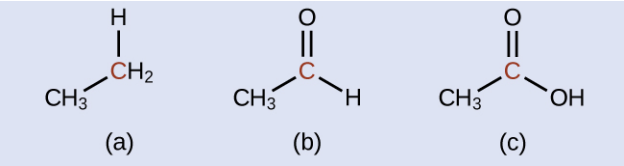
este caso, metanol, el átomo de carbono tiene un número de oxidación de -2 (al átomo de oxígeno se le asigna -2, a cada uno de los cuatro átomos de hidrógeno se le asigna +1, y el átomo de carbono equilibra la suma al tener un número de oxidación de -2. Observe que, en comparación con el átomo de carbono en CH_4, este ha perdido dos electrones por lo que se ha oxidado). Con respecto al aldehído, el número de oxidación del átomo de carbono es 0 (-2 para el átomo de oxígeno y +1 por cada átomo de hidrógeno que ya se equilibra a 0, por lo que el número de oxidación para el átomo de carbono es 0). En relación con el ácido carboxílico, el número de oxidación del átomo de carbono es +2 (dos átomos de oxígeno, cada uno en -2 y dos átomos de hidrógeno en +1). En lo que se refiere al dióxido de carbono, el número de oxidación del átomo de carbono es +4 (aquí, el átomo de carbono tiene que equilibrar la suma de -4 de los dos átomos de oxígeno).

Compruebe lo aprendido

Indique si los átomos de carbono marcados en las tres moléculas aquí están oxidados o reducidos en relación con el átomo de carbono marcado en el etanol:



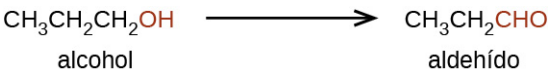
En este caso no hace falta calcular los estados de oxidación, sino que basta con comparar los tipos de átomos enlazados a los átomos de carbono marcados.



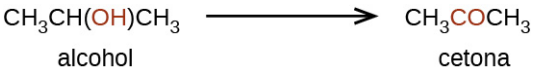
Respuesta:

(a) reducido (el enlace al átomo de oxígeno ha sido sustituido por el enlace al átomo de hidrógeno); (b) oxidado (un enlace al átomo de hidrógeno ha sido sustituido por un enlace al átomo de oxígeno); (c) oxidado (2 enlaces a átomos de hidrógeno han sido sustituidos por enlaces a un átomo de oxígeno).

Los aldehídos se preparan habitualmente mediante la oxidación de alcoholes, cuyo grupo funcional –OH se sitúa en el átomo de carbono al final de la cadena de átomos de carbono del alcohol:



Los alcoholes que tienen sus grupos –OH en el centro de la cadena son necesarios para sintetizar una cetona, lo cual exige que el grupo carbonilo esté enlazado a otros dos átomos de carbono.



Un alcohol con su grupo –OH enlazado a un átomo de carbono que no está enlazado a ningún otro átomo de carbono formará un aldehído. Un alcohol con su grupo –OH enlazado a otros dos átomos de carbono formará una cetona. Si hay tres carbonos unidos al carbono enlazado al –OH, la molécula no tendrá ningún enlace C-H que sustituir, por lo que no será susceptible de oxidación.

El formaldehído, un aldehído de fórmula HCHO, es un gas incoloro de olor penetrante e irritante. Se vende en una solución acuosa que recibe el nombre de formalina, la cual contiene aproximadamente 37 % de formaldehído en peso. El formaldehído provoca la coagulación de las proteínas, por lo que mata las bacterias (y cualquier otro organismo vivo) y detiene muchos de los procesos biológicos que causan la descomposición de los tejidos. Así, el formaldehído se utiliza para conservar muestras de tejidos y embalsamar cadáveres. También se utiliza para esterilizar la tierra u otros materiales. El formaldehído se emplea en la fabricación de baquelita, un plástico duro de gran resistencia química y eléctrica.

La dimetil cetona, CH_3COCH_3, mejor conocida como acetona, es la cetona más simple. Se fabrica comercialmente mediante la fermentación de maíz o melaza, o por oxidación del 2-propanol. La acetona es un líquido incoloro. Entre sus múltiples usos se encuentran como disolvente de lacas (incluido el esmalte de uñas), acetato de celulosa,

nitrato de celulosa, acetileno, plásticos y barnices; como removedor de pinturas y barnices, y como disolvente en la fabricación de productos farmacéuticos y químicos.

Ácidos carboxílicos y ésteres

El olor del vinagre se debe a la presencia de ácido acético, un ácido carboxílico, en el vinagre. El olor de los plátanos maduros y de muchas otras frutas se debe a la presencia de ésteres, compuestos que se pueden preparar por la reacción de un ácido carboxílico con un alcohol. Dado que los ésteres no tienen enlaces de hidrógeno entre las moléculas, tienen presiones de vapor más bajas que los alcoholes y los ácidos carboxílicos de los que derivan (vea la Figura 20.15).

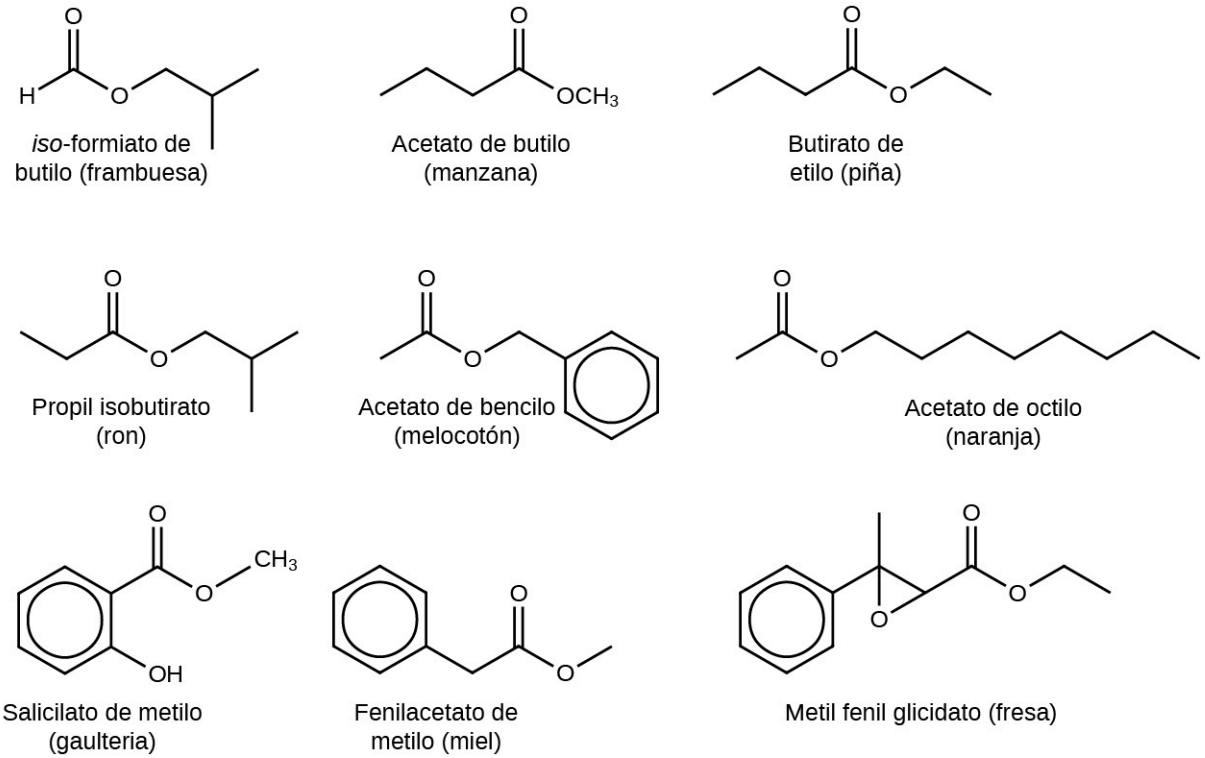
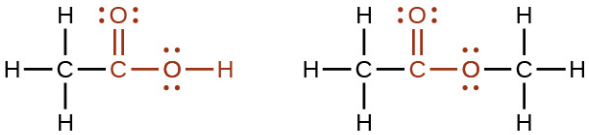


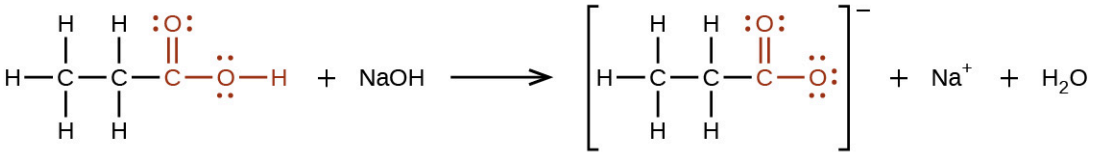
FIGURA 20.15 Los ésteres son los que dan el olor que se asocia a diversas plantas y sus frutos.

Tanto los **ácidos carboxílicos** como los **ésteres** contienen un grupo carbonilo con un segundo átomo de oxígeno unido al átomo de carbono del grupo carbonilo mediante un enlace simple. En el ácido carboxílico, el segundo átomo de oxígeno también se une a un átomo de hidrógeno. En un éster, el segundo átomo de oxígeno se une a otro átomo de carbono. Los nombres de los ácidos carboxílicos y los ésteres contienen prefijos que denotan las longitudes de las cadenas de carbono en las moléculas y se derivan conforme a reglas de nomenclatura semejantes a las de los ácidos inorgánicos y las sales (vea estos ejemplos).



Los grupos funcionales para un ácido y para un éster se muestran en rojo en estas fórmulas.

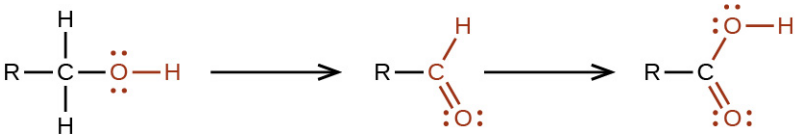
El átomo de hidrógeno del grupo funcional de un ácido carboxílico reacciona con una base para formar una sal iónica.



ácido propiónico ion propionato

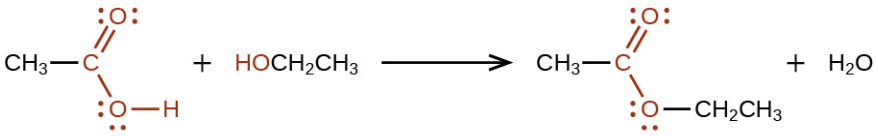
Los ácidos carboxílicos son débiles (vea el capítulo sobre ácidos y bases), lo que significa que no se ionizan al 100 % en el agua. Por lo general, apenas un 1 % de las moléculas de un ácido carboxílico disuelto en agua se ionizan en un momento dado. Las moléculas restantes no se disocian en la solución.

Los ácidos carboxílicos se preparan mediante la oxidación de aldehídos o alcoholes, cuyo grupo funcional –OH está situado en el átomo de carbono del final de la cadena de átomos de carbono del alcohol.



alcohol aldehído ácido carboxílico

Los ésteres se producen por la reacción de los ácidos con los alcoholes. Por ejemplo, el éster acetato de etilo, $CH_3CO_2CH_2CH_3$, se forma cuando el ácido acético reacciona con el etanol:



ácido acético etanol acetato de etilo

El ácido carboxílico más simple es el ácido fórmico, HCO_2H, conocido desde 1670. Su nombre proviene de la palabra latina *formicus*, que significa "hormiga"; se aisló por primera vez mediante la destilación de hormigas rojas. Es responsable en parte del dolor y de la irritación que causan las picaduras de hormigas y avispas, y da ese olor característico que a veces se detecta en los hormigueros.

El ácido acético, CH_3CO_2H, constituye del 3 % al 6 % del vinagre. El vinagre de sidra se produce con la fermentación del zumo de manzana sin la presencia de oxígeno. Las células de levadura presentes en el zumo llevan a cabo las reacciones de fermentación. Las reacciones de fermentación transforman el azúcar presente en el zumo en etanol y luego en ácido acético. El ácido acético puro tiene un olor penetrante y produce quemaduras dolorosas. Es un excelente disolvente para muchos compuestos orgánicos y algunos inorgánicos, y es esencial en la producción de acetato de celulosa, un componente de muchas fibras sintéticas como el rayón.

Los olores y sabores distintivos y atractivos de muchas flores, perfumes y frutas maduras se deben a la presencia de uno o más ésteres (Figura 20.16). Entre los ésteres naturales más importantes se encuentran las grasas (como la manteca de cerdo, el sebo y la mantequilla) y los aceites (como el de linaza, el de algodón y el de oliva), que son ésteres del alcohol glicerol trihidroxilo $C_3H_5(OH)_3$, con grandes ácidos carboxílicos, tales como el ácido palmítico, $CH_3(CH_2)_{14}CO_2H$, el ácido esteárico, $CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$, y el ácido oleico, $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CO_2H$. El ácido oleico es un ácido insaturado; contiene un doble enlace $C=C$. Los ácidos palmítico y esteárico son ácidos saturados que no contienen ni dobles ni triples enlaces.



FIGURA 20.16 Se han identificado más de 350 moléculas volátiles diferentes (muchos miembros de la familia de los ésteres) en las fresas (créditos: Rebecca Siegel).

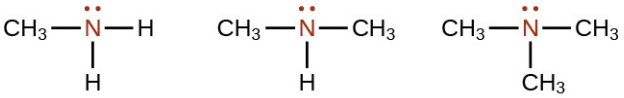
20.4 Aminas y amidas

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir la estructura y las propiedades de una amina.
- Describir la estructura y las propiedades de una amida.

Las aminas son moléculas que contienen enlaces carbono-nitrógeno. El átomo de nitrógeno de una amina tiene un par solitario de electrones y tres enlaces con otros átomos, ya sean de carbono o de hidrógeno. Se utilizan varias nomenclaturas para derivar los nombres de las aminas, pero todas implican el sufijo identificador de clase *-ina*, como se ilustra aquí en algunos ejemplos sencillos:



metilamina dimetilamina trimetilamina

En algunas aminas, el átomo de nitrógeno sustituye a un átomo de carbono en un hidrocarburo aromático. La piridina (Figura 20.17) es una de estas aminas heterocíclicas. Un compuesto heterocíclico contiene átomos de dos o más elementos diferentes en su estructura de anillo.

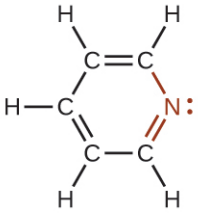


FIGURA 20.17 La ilustración exhibe una de las estructuras de resonancia de la piridina.

CÓMO SE INTERCONECTAN LAS CIENCIAS

El ADN en la medicina forense y la paternidad

El material genético de todos los seres vivos es un polímero de cuatro moléculas diferentes, que a su vez son una combinación de tres subunidades. La información genética, el código para desarrollar un organismo, está contenida en la secuencia específica de las cuatro moléculas, de forma similar a como se secuencian las letras del alfabeto para formar palabras que transmiten información. La información de una secuencia de ADN se utiliza para formar otros dos tipos de polímeros, uno de los cuales son las proteínas. Las proteínas interactúan para formar un tipo específico de organismo con características individuales.

La molécula genética recibe el nombre de ADN, que significa ácido desoxirribonucleico. Las cuatro moléculas que componen el ADN se denominan nucleótidos. Cada nucleótido está formado por una molécula de uno o dos anillos que contiene nitrógeno, carbono, oxígeno e hidrógeno, designada como base nitrogenada. Cada base está enlazada a un azúcar de cinco carbonos, que recibe el nombre de desoxirribosa. El azúcar está a su vez enlazado a un grupo fosfato $(\text{-}PO_4{}^{3-})$ Cuando se forma un nuevo ADN, se produce una reacción de polimerización que une el grupo fosfato de un nucleótido con el grupo azúcar de otro nucleótido. Las bases nitrogenadas de cada nucleótido sobresalen de esta columna vertebral de azúcar-fosfato. En realidad, el ADN está formado por dos polímeros de este tipo enrollados uno alrededor del otro y unidos por enlaces de hidrógeno entre las bases nitrogenadas. Así, las dos columnas vertebrales están en el exterior del par de filamentos enrollados, y las bases están en el interior. La forma de las dos hebras enrolladas una alrededor de la otra se denomina doble hélice (vea la Figura 20.18).

Probablemente tenga sentido que la secuencia de nucleótidos en el ADN de un gato sea diferente a la de un perro. No obstante, también es cierto que las secuencias del ADN en las células de dos pugs individuales difieren. Del mismo modo, las secuencias de ADN en usted y en un hermano difieren (a no ser que su hermano sea un gemelo idéntico), al igual que las que existen entre usted y un individuo no emparentado. Sin embargo, las secuencias de ADN de dos parientes son más similares que las secuencias de dos individuos no emparentados, y estas similitudes en la secuencia se observan de varias maneras. Este es el principio en el que se basa la huella de ADN, que es un método utilizado para determinar si dos muestras de ADN proceden de individuos emparentados (o del mismo) o de individuos no emparentados.

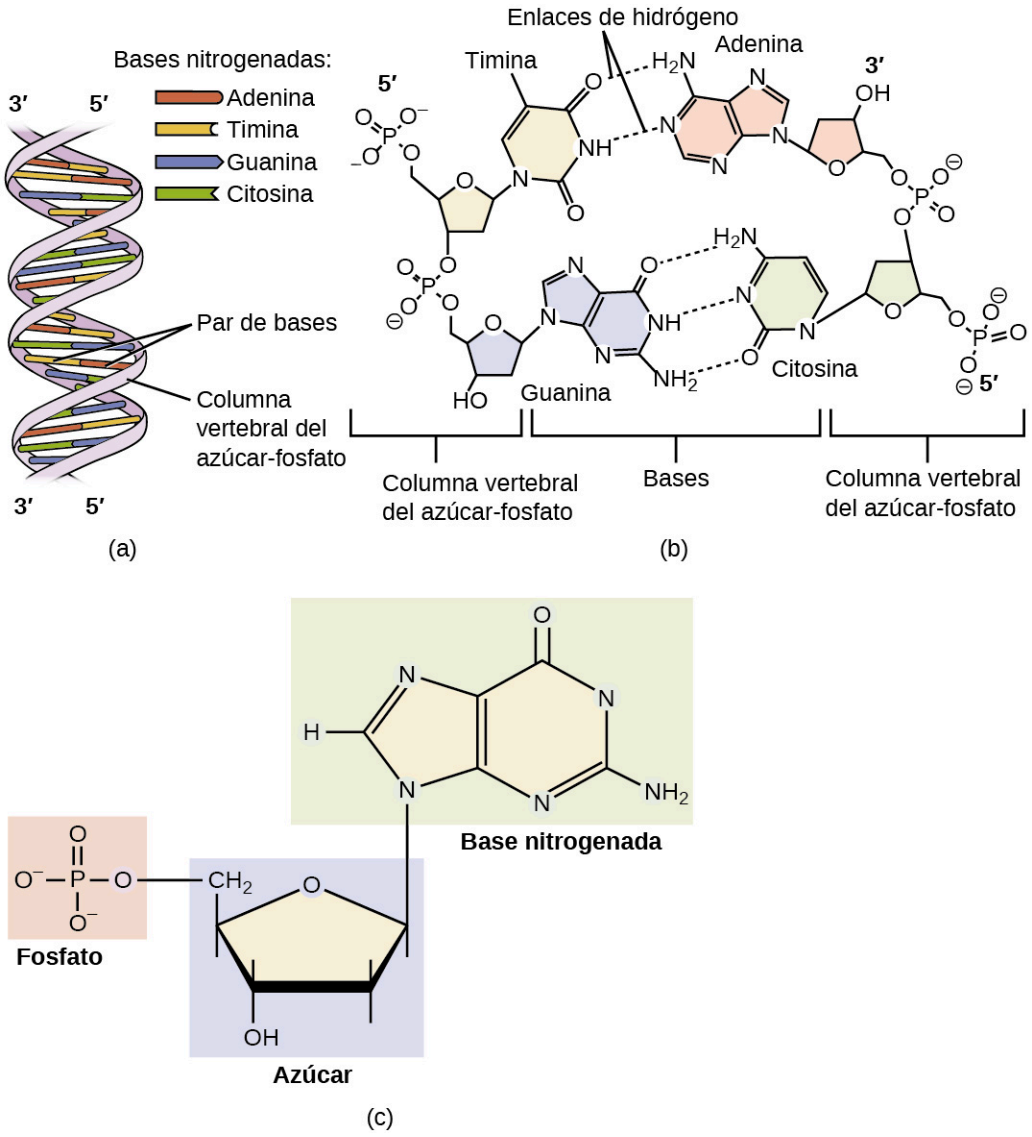


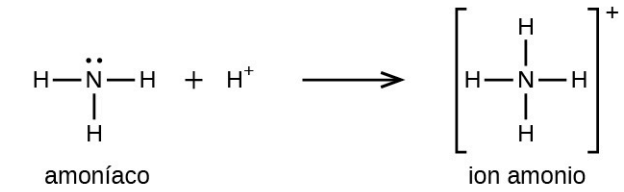
FIGURA 20.18 El ADN es una molécula orgánica y el material genético de todos los organismos vivos. (a) El ADN es una doble hélice formada por dos hebras simples de ADN unidas por enlaces de hidrógeno en cada base nitrogenada. (b) Este detalle muestra los enlaces de hidrógeno (líneas punteadas) entre las bases nitrogenadas de cada hebra de ADN y la forma en que cada nucleótido se une al siguiente, para formar una columna vertebral de azúcares y grupos fosfato a lo largo de cada hebra. (c) Este detalle muestra la estructura de uno de los cuatro nucleótidos que componen el polímero de ADN. Cada nucleótido está formado por una base nitrogenada (una molécula de doble anillo, en este caso), un azúcar de cinco carbonos (desoxirribosa) y un grupo fosfato.

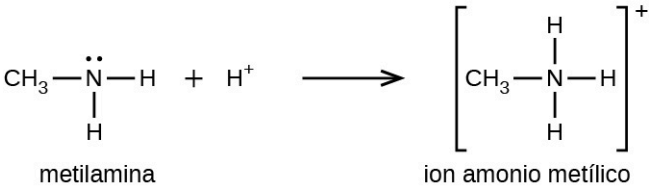
Gracias a las similitudes de las secuencias, los técnicos pueden determinar si un hombre es el padre de un niño (la identidad de la madre rara vez está en duda, salvo en el caso de un niño adoptado y una posible madre biológica). Asimismo, los genetistas forenses pueden determinar si una muestra de tejido humano del lugar del delito, como sangre o células de la piel, contiene ADN que coincide exactamente con el de un sospechoso.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Vea este video de animación (http://openstax.org/l/16dnapackaging) sobre cómo se empaqueta el ADN para obtener una lección visual sobre su estructura.

Al igual que el amoníaco, las aminas son bases débiles debido al par solitario de electrones de sus átomos de nitrógeno.





La alcalinidad del átomo de nitrógeno de una amina desempeña una función importante en gran parte de la química del compuesto. Los grupos funcionales de las aminas se encuentran en una gran variedad de compuestos, como tintes naturales y sintéticos, polímeros, vitaminas y medicamentos como la penicilina y la codeína. También se encuentran en muchas moléculas esenciales para la vida, como los aminoácidos, las hormonas, los neurotransmisores y el ADN.

CÓMO SE INTERCONECTAN LAS CIENCIAS

Alcaloides adictivos

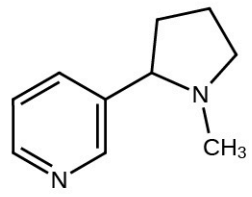
Desde la antigüedad, las plantas se han utilizado con fines medicinales. Se ha aislado una clase de sustancias, llamadas *alcaloides*, que se encuentran en muchas de estas plantas y que contienen moléculas cíclicas con un grupo funcional de amina. Estas aminas son bases. Pueden reaccionar con H_3O^+ en un ácido diluido para formar una sal de amonio, y esta propiedad se utiliza para extraerlos de la planta:

$$R_3N + H_3O^+ + Cl^- \longrightarrow \left[R_3NH^+\right] Cl^- + H_2O$$

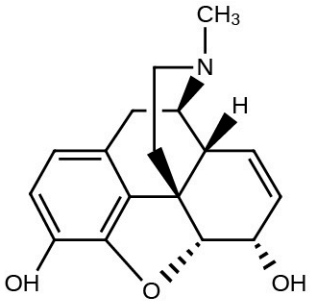
El nombre alcaloide significa "como un álcali". Por lo tanto, un alcaloide reacciona con el ácido. El compuesto libre se recupera tras la extracción por reacción con una base:

$$\left[R_3NH^+\right] Cl^- + OH^- \longrightarrow R_3N + H_2O + Cl^-$$

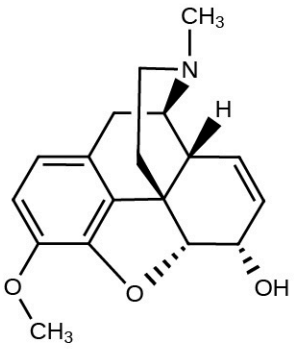
Las estructuras de muchos alcaloides naturales tienen profundos efectos fisiológicos y psicotrópicos en los seres humanos. Algunos ejemplos de estas drogas son la nicotina, la morfina, la codeína y la heroína. La planta produce estas sustancias, llamadas conjuntamente compuestos vegetales secundarios, como defensas químicas contra las numerosas plagas que intentan alimentarse de las plantas.



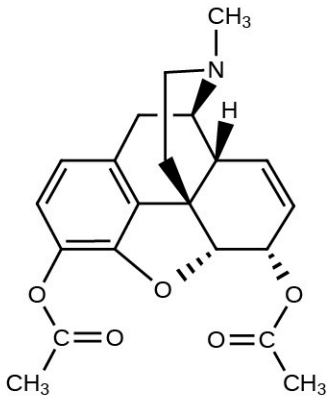
nicotina



morfina



codeína



heroína

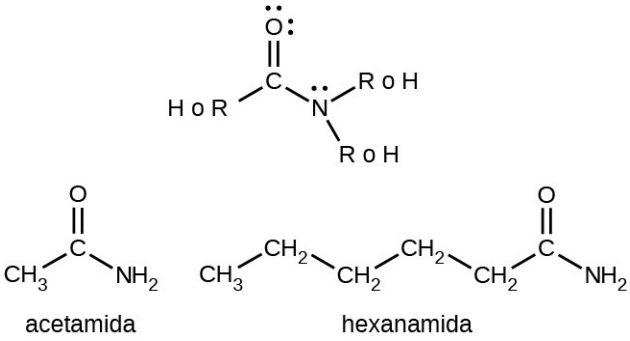
En estos diagramas, como es habitual en la representación de estructuras de grandes compuestos orgánicos, se han omitido los átomos de carbono de los anillos y los átomos de hidrógeno enlazados a ellos para mayor claridad. Las cuñas sólidas indican enlaces que se extienden fuera de la página. Las cuñas discontinuas indican los enlaces que se extienden dentro de la página. Observe que pequeños cambios en una parte de la molécula modifican las propiedades de la morfina, la codeína y la heroína. La morfina, un potente narcótico que se utiliza para aliviar el dolor, contiene dos grupos funcionales hidroxilo, situados en la parte inferior de la molécula en esta fórmula estructural. Al cambiar uno de estos grupos hidroxilos por un grupo éter metílico se forma la codeína, un fármaco menos potente, que se emplea como anestesia local. Si ambos grupos hidroxilos se convierten en ésteres del ácido acético, se obtiene la heroína, una droga poderosamente adictiva (Figura 20.19).



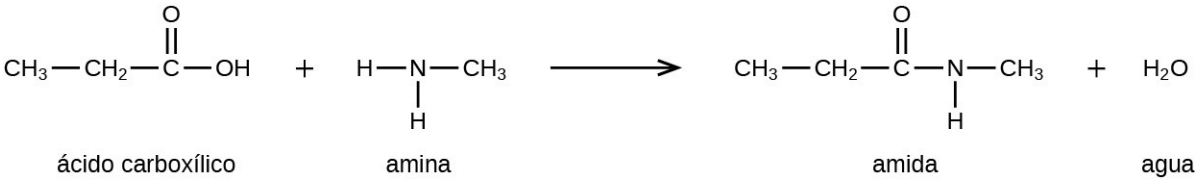
FIGURA 20.19 La amapola se utiliza en la producción de opio, un látex vegetal que contiene morfina a partir de la cual pueden sintetizarse otros opiáceos, como la heroína (créditos: Karen Roe).

Las **amidas** son moléculas que contienen átomos de nitrógeno conectados al átomo de carbono de un grupo carbonilo. Al igual que las aminas, se pueden utilizar varias reglas de nomenclatura para designar las amidas, pero

todas incluyen el uso del sufijo específico de la clase *-amida*:



Las amidas se producen cuando los ácidos carboxílicos reaccionan con aminas o amoníaco en un proceso que recibe el nombre de amidación. Se elimina una molécula de agua de la reacción, y la amida se forma a partir de los trozos restantes del ácido carboxílico y la amina (observe la similitud con la formación de un éster a partir de un ácido carboxílico y un alcohol que se analizó en la sección anterior).



La reacción entre las aminas y los ácidos carboxílicos para formar amidas es importante biológicamente. Es a través de esta reacción que los aminoácidos (moléculas que contienen sustituciones de amina y ácido carboxílico) se unen en un polímero para formar proteínas.

CÓMO SE INTERCONECTAN LAS CIENCIAS

Proteínas y enzimas

Las proteínas son grandes moléculas biológicas formadas por largas cadenas de moléculas más pequeñas que reciben el nombre de aminoácidos. Los organismos dependen de las proteínas para una gran variedad de funciones: las proteínas transportan moléculas a través de las membranas celulares, replican el ADN y catalizan las reacciones metabólicas, por nombrar tan solo algunas de sus funciones. Las propiedades de las proteínas son funciones de la combinación de aminoácidos que las componen y varían mucho. Las interacciones entre las secuencias de aminoácidos en las cadenas de las proteínas dan lugar al plegado de la cadena en estructuras tridimensionales específicas que determinan la actividad de la proteína.

Los aminoácidos son moléculas orgánicas que contienen un grupo funcional amina ($–NH_2$), un grupo funcional ácido carboxílico (–COOH) y una cadena lateral (que es específica de cada aminoácido). La mayoría de los seres vivos construyen proteínas a partir de los mismos 20 aminoácidos diferentes. Los aminoácidos se conectan mediante la formación de un enlace peptídico, que es un enlace covalente que se forma entre dos aminoácidos cuando el grupo del ácido carboxílico de un aminoácido reacciona con el grupo amino del otro aminoácido. La formación del enlace da lugar a la producción de una molécula de agua (en general, las reacciones que dan lugar a la producción de agua cuando se combinan otras dos moléculas se denominan reacciones de condensación). El enlace resultante entre el átomo de carbono del grupo carbonilo y el átomo de nitrógeno de la amina se denomina vínculo o enlace peptídico. Dado que cada uno de los aminoácidos originales tiene un grupo sin reaccionar (uno tiene una amina y el otro un ácido carboxílico), se pueden formar más enlaces peptídicos con otros aminoácidos, lo que amplía la estructura. (Figura 20.20) Una cadena de aminoácidos conectados se denomina polipéptido. Las proteínas contienen al menos una cadena polipeptídica larga.

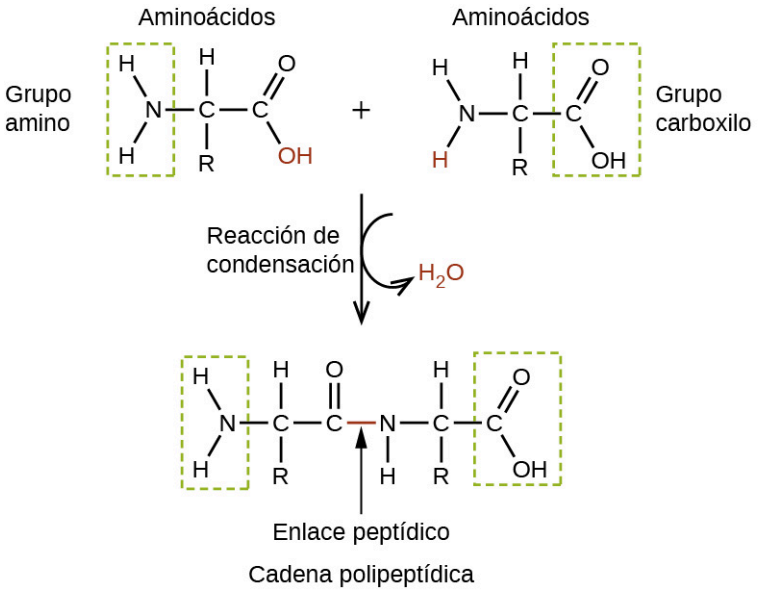


FIGURA 20.20 Esta reacción de condensación forma un dipéptido a partir de dos aminoácidos y conduce a la formación de agua.

Las enzimas son grandes moléculas biológicas, compuestas en su mayoría por proteínas, que son responsables de los miles de procesos metabólicos que tienen lugar en los organismos vivos. Las enzimas son catalizadores muy específicos que aceleran la velocidad de ciertas reacciones. Las enzimas funcionan al reducir la energía de activación de la reacción que catalizan, lo que puede aumentar drásticamente la velocidad de la reacción. La mayoría de las reacciones catalizadas por las enzimas son millones de veces más rápidas que la versión no catalizada. Al igual que todos los catalizadores, las enzimas no se consumen durante las reacciones que catalizan. Las enzimas se diferencian de otros catalizadores por su especificidad con respecto a sus sustratos (las moléculas que una enzima convertirá en un producto diferente). Cada enzima es capaz únicamente de acelerar una o unas pocas reacciones o tipos de reacciones muy específicas. Dado que la función de las enzimas es tan específica, la falta o el mal funcionamiento de una enzima tendría graves consecuencias para la salud. Una enfermedad que es el resultado del mal funcionamiento de las enzimas es la fenilcetonuria. En esta enfermedad, la enzima que cataliza el primer paso en la degradación del aminoácido fenilalanina no es funcional (Figura 20.21). Si no se trata, puede producirse una acumulación de fenilalanina, que daría lugar a discapacidad intelectual.

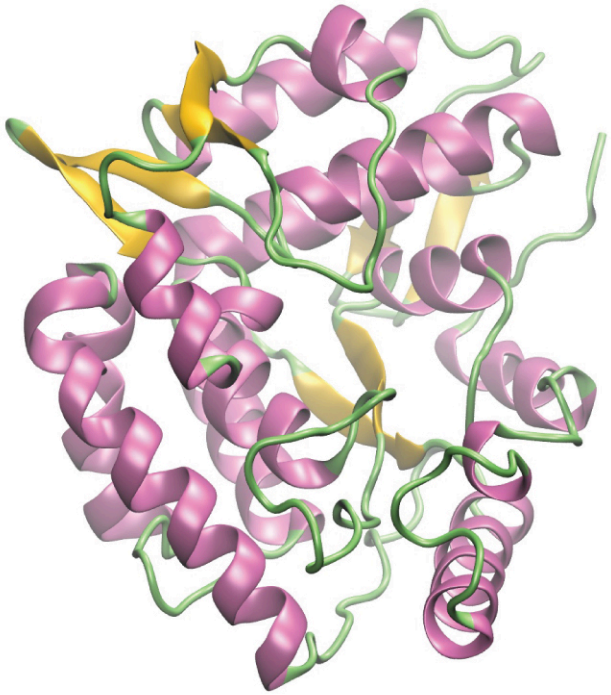


FIGURA 20.21 Una representación computarizada muestra la estructura tridimensional de la enzima fenilalanina hidroxilasa. En la enfermedad fenilcetonuria, un defecto en la forma de la fenilalanina hidroxilasa hace que esta pierda su función de descomponer la fenilalanina.

La química en la vida cotidiana

Kevlar

El Kevlar (Figura 20.22) es un polímero sintético que se forma a partir de dos monómeros 1,4-fenileno-diamina y cloruro de tereftaloilo (Kevlar es una marca registrada de DuPont). Susan Kwolek desarrolló el material mientras trabajaba para encontrar un sustituto del acero en los neumáticos. El trabajo de Kwolek consistía en sintetizar poliamidas y disolverlas en solventes, para luego centrifugar la solución resultante y convertirla en fibras. Una de sus soluciones resultó ser bastante diferente en apariencia y estructura inicial. Una vez centrifugada, las fibras resultantes eran especialmente resistentes. A partir de este descubrimiento inicial, se creó el Kevlar. El material tiene un alto cociente de fuerza de tracción-peso (es unas 5 veces más fuerte que un peso igual de acero), lo que lo hace útil para muchas aplicaciones: desde neumáticos de bicicleta a velas o blindajes corporales.

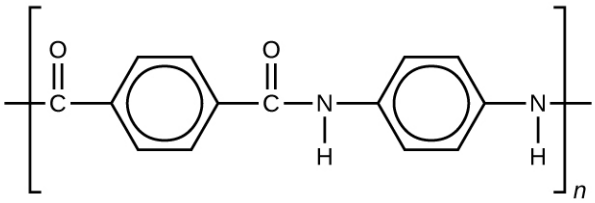


FIGURA 20.22 Esta ilustración muestra la fórmula del Kevlar polimérico.

El material debe gran parte de su resistencia a los enlaces de hidrógeno entre las cadenas de polímeros (vea el capítulo sobre las interacciones intermoleculares). Estos enlaces se forman entre el átomo de oxígeno del grupo carbonilo (que tiene una carga negativa parcial debido a la electronegatividad del oxígeno) en un monómero y el átomo de hidrógeno parcialmente cargado positivamente en el enlace N-H de un monómero adyacente en la estructura del polímero (vea la línea discontinua en la Figura 20.23). Existe una fuerza adicional derivada de la interacción entre los orbitales *p* no hibridados en los anillos de seis elementos, denominada apilamiento

aromático.

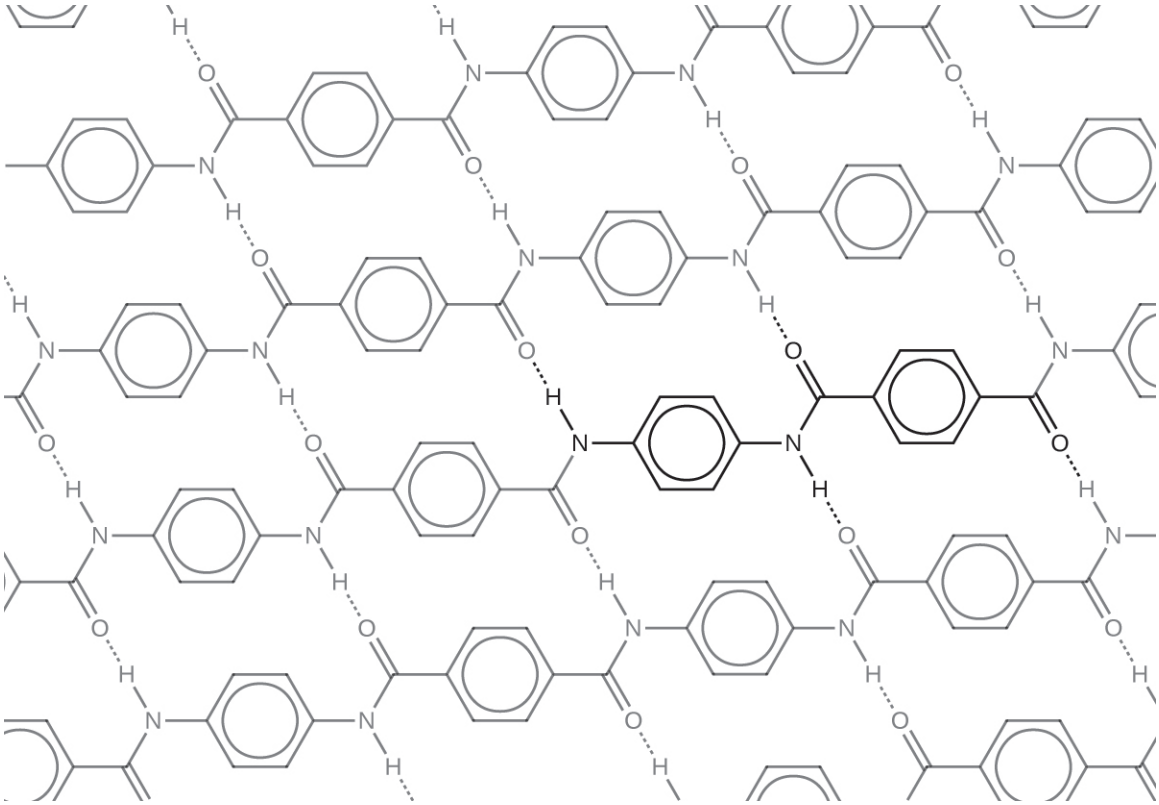


FIGURA 20.23 El diagrama muestra la estructura polimérica del Kevlar, con los enlaces de hidrógeno entre las cadenas poliméricas representados por líneas de puntos.

El Kevlar es más conocido como componente de los chalecos antibalas, cascos de combate y mascarillas. Desde la década de 1980, el ejército estadounidense utiliza el Kevlar como componente del casco y del chaleco del sistema de blindaje personal para tropas terrestres (Personal Armor System for Ground Troops, PASGT). El Kevlar también se utiliza para proteger vehículos de combate blindados y portaaviones. Las aplicaciones civiles abarcan los equipos de protección para el personal de los servicios de emergencia, como el chaleco antibalas para los policías y la ropa resistente al calor para los bomberos. La ropa a base de Kevlar es muchísimo más ligera y fina que el equipo equivalente fabricado con otros materiales (Figura 20.24). Además del Kevlar, Susan Kwolek contribuyó al desarrollo del Nomex, un material ignífugo, y también participó en la creación de la Licra. Fue la cuarta mujer en ingresar en el Salón Nacional de la Fama de Inventores y recibió otros premios por sus importantes contribuciones a la ciencia y la sociedad.

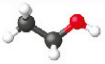
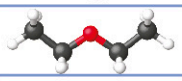
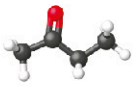
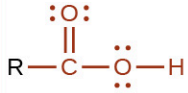
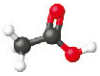
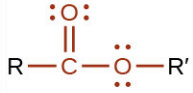
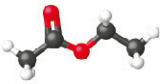
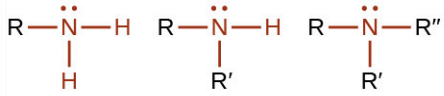
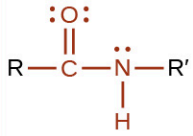
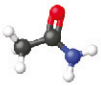


(a) (b) (c)

FIGURA 20.24 (a) Estos soldados clasifican los trozos de un casco de Kevlar que absorbió la explosión de una granada. Igualmente, el Kevlar se utiliza para fabricar (b) canoas y (c) cabos marinos de amarre (créditos: a: modificación del trabajo de "Cla68"/Wikimedia Commons; b: modificación del trabajo de "OakleyOriginals"/Flickr; c: modificación del trabajo de Casey H. Kyhl).

Además de sus usos más conocidos, el Kevlar se emplea a menudo en criogenia por su bajísima conductividad térmica (junto con su alta resistencia). El Kevlar mantiene su alta resistencia cuando se enfría a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C).

En esta tabla se resumen las estructuras analizadas en este capítulo.

Nombre del compuesto	Estructura del compuesto y grupo funcional (en rojo)	Ejemplo	
		Fórmula	Nombre
alqueno		C_2H_4 	etileno
alquino		C_2H_2 	etileno
alcohol		CH_3CH_2OH 	etanol
éter		$(C_2H_5)_2O$ 	éter dietílico
aldehído		CH_3CHO 	etanal
cetona		$CH_3COCH_2CH_3$ 	metil etil cetona
ácido carboxílico		CH_3COOH 	ácido acético
éster		$CH_3CO_2CH_2CH_3$ 	acetato de etilo
amina		$C_2H_5NH_2$ 	etilamina
amida		CH_3CONH_2 	acetamida

Términos clave

ácido carboxílico compuesto orgánico que contiene un grupo carbonilo con un grupo hidroxilo unido

alcano molécula formada únicamente por átomos de carbono e hidrógeno, unidos por enlaces simples (σ)

alcohol compuesto orgánico con un grupo hidroxilo (–OH) enlazado a un átomo de carbono

aldehído compuesto orgánico que contiene un grupo carbonilo unido a dos átomos de hidrógeno o a un átomo de hidrógeno y a un sustituto del carbono

alqueno molécula formada por carbono e hidrógeno que contiene al menos un doble enlace carbono-carbono

alquino molécula formada por carbono e hidrógeno que contiene al menos un triple enlace carbono-carbono

amida molécula orgánica que presenta un átomo de nitrógeno conectado al átomo de carbono en un grupo carbonilo

amina molécula orgánica en la que un átomo de nitrógeno está unido a uno o más grupos alquilos

cetona compuesto orgánico que contiene un grupo carbonilo con dos sustituyentes de carbono unidos a este

compuesto orgánico compuesto natural o sintético que contiene carbono

éster compuesto orgánico que contiene un grupo carbonilo con un átomo de oxígeno unido enlazado a un sustituyente del carbono

estructura esquelética método abreviado para dibujar moléculas orgánicas en el que los átomos de carbono están representados por los extremos de las líneas y las curvas entre líneas, y los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono no se muestran (pero se entiende que están presentes por el contexto de la estructura)

éter compuesto orgánico con un átomo de oxígeno enlazado a dos átomos de carbono

grupo alquilo sustituto, que consiste en un alcano al que le falta un átomo de hidrógeno, unido a una estructura mayor

grupo carbonilo átomo de carbono doblemente enlazado a un átomo de oxígeno

grupo funcional parte de una molécula orgánica que confiere una reactividad química específica a la molécula

hidrocarburo aromático molécula cíclica, formada por carbono e hidrógeno con enlaces simples y dobles carbono-carbono deslocalizados, lo que da lugar a una mayor estabilidad

hidrocarburo saturado molécula que contiene carbono e hidrógeno y que solo tiene enlaces simples entre los átomos de carbono

reacción de adición reacción en la que un doble enlace carbono-carbono forma un enlace simple carbono-carbono por adición de un reactivo. Reacción típica de un alqueno.

reacción de sustitución reacción en la que un átomo sustituye a otro en una molécula

sustituto rama o grupo funcional que sustituye a los átomos de hidrógeno en una cadena de hidrocarburos mayor

Resumen

20.1 Hidrocarburos

Los enlaces fuertes y estables entre los átomos de carbono producen moléculas complejas que contienen cadenas, ramas y anillos. La química de estos compuestos se denomina química orgánica. Los hidrocarburos son compuestos orgánicos formados únicamente por carbono e hidrógeno. Los alcanos son hidrocarburos saturados, es decir, hidrocarburos que solo contienen enlaces simples. Los alquenos contienen uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Los alquinos contienen uno o más triples enlaces carbono-carbono. Los hidrocarburos aromáticos contienen estructuras de anillo con sistemas de electrones π deslocalizados.

20.2 Alcoholes y éteres

Muchos compuestos orgánicos que no son hidrocarburos pueden considerarse derivados. Un derivado de hidrocarburo se forma al sustituir uno o más átomos de hidrógeno de un hidrocarburo por un grupo funcional que contenga al menos un átomo de un elemento distinto al carbono o al hidrógeno. Las propiedades de los derivados de los hidrocarburos se determinan en gran medida por el grupo funcional. El grupo –OH es el grupo funcional de un alcohol. El grupo –R–O–R– es el grupo funcional de un éter.

20.3 Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres

Los grupos funcionales relacionados con el grupo carbonilo comprenden el grupo –CHO de un aldehído, el grupo –CO– de una cetona, el grupo–CO_2H de un ácido carboxílico y el grupo –CO_2R de un éster. El grupo carbonilo, un doble enlace carbono-oxígeno, es la estructura clave en estas clases de moléculas orgánicas: Los aldehídos contienen al menos un átomo

de hidrógeno unido al átomo de carbono del carbonilo; las cetonas contienen dos grupos de carbono unidos al átomo de carbono del carbonilo; los ácidos carboxílicos contienen un grupo hidroxilo unido al átomo de carbono del carbonilo, y los ésteres contienen un átomo de oxígeno unido a otro grupo de carbono conectado al átomo de carbono del carbonilo. Todos estos compuestos contienen átomos de carbono oxidados en relación con el átomo de carbono de un grupo de alcohol.

20.4 Aminas y amidas

La adición de nitrógeno en un marco orgánico da lugar a dos familias de moléculas. Los compuestos que contienen un átomo de nitrógeno enlazado en una estructura de hidrocarburo se clasifican como aminas. Los compuestos que tienen un átomo de nitrógeno enlazado a un lado de un grupo carbonilo se clasifican como amidas. Las aminas son un grupo funcional básico. Las aminas y los ácidos carboxílicos se combinan en una reacción de condensación para formar amidas.

Ejercicios

20.1 Hidrocarburos

1. Escriba la fórmula química y la estructura de Lewis de los siguientes elementos, cada uno de los cuales contiene cinco átomos de carbono:
(a) un alcano
(b) un alqueno
(c) un alquino

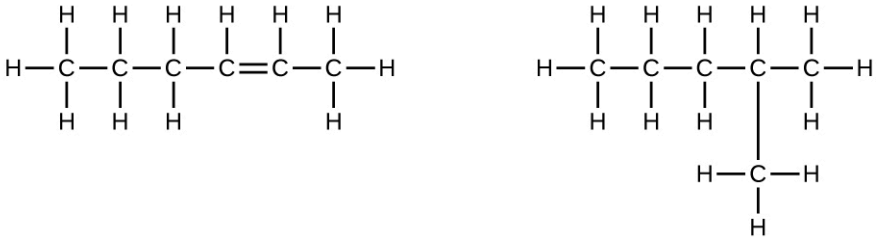
2. ¿Cuál es la diferencia entre la hibridación de los orbitales de valencia de los átomos de carbono en los hidrocarburos saturados e insaturados?

3. A nivel microscópico, ¿en qué se diferencia la reacción del bromo con un hidrocarburo saturado de su reacción con un hidrocarburo insaturado? ¿En qué se parecen?

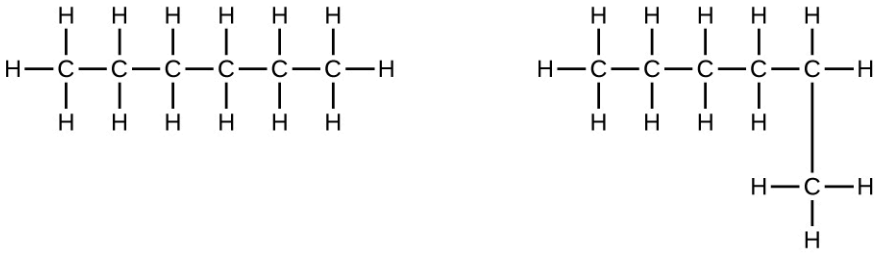
4. A nivel microscópico, ¿en qué se diferencia la reacción del bromo con un alqueno de su reacción con un alquino? ¿En qué se parecen?

5. Explique por qué los alquenos no ramificados pueden formar isómeros geométricos, mientras que los alcanos no ramificados no. ¿Esta explicación se refiere al ámbito macroscópico o al microscópico?

6. Explique por qué estas dos moléculas no son isómeras:



7. Explique por qué estas dos moléculas no son isómeras:

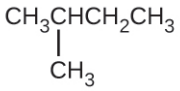


8. ¿Cómo cambia la hibridación carbono-átomo cuando se prepara el polietileno a partir del etileno?

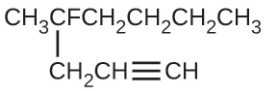
9. Escriba la estructura de Lewis y la fórmula molecular de cada uno de los siguientes hidrocarburos:
(a) hexano
(b) 3-metilpentano
(c) *cis*-3-hexeno
(d) 4-metil-1-penteno
(e) 3-hexino
(f) 4-metil-2-pentino

10. Escriba la fórmula química, la fórmula condensada y la estructura de Lewis de cada uno de los siguientes hidrocarburos:
(a) heptano
(b) 3-metilhexano
(c) *trans*-3-hepteno
(d) 4-metil-1-hexeno
(e) 2-heptino
(f) 3,4-dimetil-1-pentino

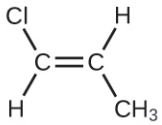
11. Indique el nombre completo de la IUPAC para cada uno de los siguientes compuestos:
(a) $CH_3CH_2CBr_2CH_3$
(b) $(CH_3)_3CCl$
(c)



(d) $CH_3CH_2C \equiv CH\ CH_3CH_2C \equiv CH$
(e)

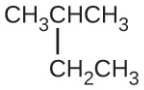


(f)

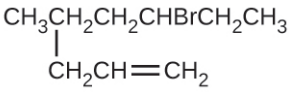


(g) $(CH_3)_2CHCH_2CH = CH_2$

12. Indique el nombre completo de la IUPAC para cada uno de los siguientes compuestos:
(a) $(CH_3)_2CHF$
(b) $CH_3CHClCHClCH_3$
(c)



(d) $CH_3CH_2CH = CHCH_3$
(e)



(f) $(CH_3)_3CCH_2C \equiv CH$

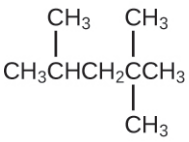
13. El butano se utiliza como combustible en los encendedores desechables. Escriba la estructura de Lewis para cada isómero del butano.

14. Escriba las estructuras de Lewis y nombre los cinco isómeros estructurales del hexano.

15. Escriba las estructuras de Lewis para los isómeros *cis-trans* de $CH_3CH = CHCl$.

16. Escriba las estructuras de los tres isómeros del hidrocarburo aromático xileno, $C_6H_4(CH_3)_2$.

17. Isooctano es el nombre común del isómero de C_8H_{18} utilizado como el patrón de 100 para el octanaje de la gasolina:



(a) ¿Cuál es el nombre de la IUPAC del compuesto?
(b) Designe los otros isómeros que contienen una cadena de cinco carbonos con tres sustituyentes de metilo.

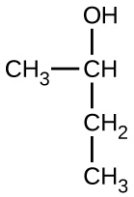
18. Escriba las estructuras de Lewis y los nombres de la IUPAC para los isómeros alquinos de C_4H_6.
19. Escriba las estructuras de Lewis y los nombres de la IUPAC de todos los isómeros de C_4H_9Cl.
20. Designe y escriba las estructuras de todos los isómeros de los grupos propilo, butilo y alquilo.
21. Escriba las estructuras de todos los isómeros del grupo alquilo $-C_5H_{11}$.
22. Escriba las estructuras de Lewis y describa la geometría molecular en cada átomo de carbono de los siguientes compuestos:
(a) *cis*-3-hexeno
(b) *cis*-1-cloro-2-bromoeteno
(c) 2-pentino
(d) *trans*-*6*-etil-7-metil-2-octeno
23. El benceno es uno de los compuestos que se utilizan como potenciador del octanaje en la gasolina sin plomo. Se fabrica mediante la conversión catalítica del acetileno en benceno:
$$3C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6$$
Dibuje las estructuras de Lewis para estos compuestos, con estructuras de resonancia según corresponda, y determine la hibridación de los átomos de carbono en cada uno.
24. El teflón se prepara mediante la polimerización del tetrafluoroetileno. Escriba la ecuación que describe la polimerización mediante los símbolos de Lewis.
25. Escriba dos ecuaciones completas y balanceadas para cada una de las siguientes reacciones: una con fórmulas condensadas y la otra con estructuras de Lewis.
(a) 1 mol de 1-buteno reacciona con 2 mol de yodo.
(b) El pentano se quema en el aire.
26. Escriba dos ecuaciones completas y balanceadas para cada una de las siguientes reacciones: una con fórmulas condensadas y la otra con estructuras de Lewis.
(a) El 2-buteno reacciona con el cloro.
(b) El benceno arde en el aire.
27. ¿Qué masa de 2-bromopropano podría prepararse a partir de 25,5 g de propeno? Suponga un rendimiento del 100 % del producto.
28. El acetileno es un ácido muy débil; sin embargo, reacciona con el óxido de plata(I) húmedo y forma agua y un compuesto de plata y carbono. La adición de una solución de HCl a una muestra de 0,2352 g del compuesto de plata y carbono produjo acetileno y 0,2822 g de AgCl.
(a) ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto de plata y carbono?
(b) La producción de acetileno al añadir HCl al compuesto de plata y carbono sugiere que el carbono está presente como ion de acetiluro, C_2^{2-}. Escriba la fórmula del compuesto que muestra el ion de acetiluro.
29. El etileno se produce mediante la pirólisis del etano:
$$C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4 + H_2$$
¿Cuántos kilogramos de etileno se producen por la pirólisis de $1{,}000 \times 10^3$ kg de etano, suponiendo un rendimiento del 100,0 %?

20.2 Alcoholes y éteres

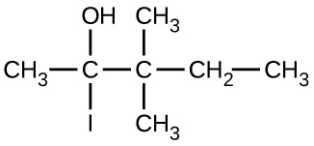
30. ¿Por qué los compuestos hexano, hexanol y hexeno tienen nombres tan parecidos?
31. Escriba las fórmulas condensadas y proporcione los nombres de la IUPAC de los siguientes compuestos:
(a) alcohol etílico (en bebidas)
(b) alcohol metílico (utilizado como disolvente, por ejemplo, en la goma laca)
(c) etilenglicol (anticongelante)
(d) alcohol isopropílico (utilizado para las fricciones)
(e) glicerina

32. Indique el nombre completo de la IUPAC para cada uno de los siguientes compuestos:

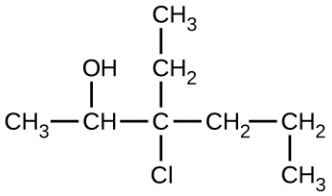
(a)



(b)

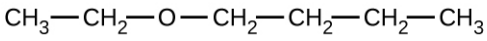


(c)

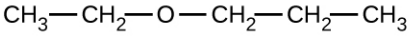


33. Indique el nombre completo de la IUPAC y el nombre común de cada uno de los siguientes compuestos:

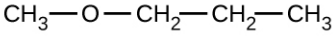
(a)



(b)



(c)



34. Escriba las estructuras condensadas de ambos isómeros con la fórmula C_2H_6O. Marque el grupo funcional de cada isómero.

35. Escriba las estructuras condensadas de todos los isómeros con la fórmula $C_2H_6O_2$. Marque el grupo funcional (o los grupos) de cada isómero.

36. Dibuje las fórmulas condensadas de cada uno de los siguientes compuestos:
(a) éter dipropílico
(b) 2,2-dimetil-3-hexanol
(c) 2-etoxibutano

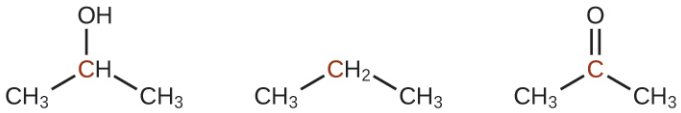
37. El MTBE, metil *tert*-butil éter, $CH_3OC(CH_3)_3$, se utiliza como fuente de oxígeno en las gasolinas oxigenadas. El MTBE se forma mediante la reacción del 2-metilpropeno con el metanol.
(a) Utilizando las estructuras de Lewis, escriba la ecuación química que representa la reacción.
(b) ¿Qué volumen de metanol, de densidad 0,7915 g/mL, se necesita para producir exactamente 1.000 kg de MTBE, suponiendo un rendimiento del 100 %?

38. Escriba dos ecuaciones completas y balanceadas para cada una de las siguientes reacciones: una con fórmulas condensadas y la otra con estructuras de Lewis.
(a) el propanol se convierte en éter dipropílico.
(b) el propeno se trata con agua en ácido diluido.

39. Escriba dos ecuaciones completas y balanceadas para cada una de las siguientes reacciones: una con fórmulas condensadas y la otra con estructuras de Lewis.
(a) El 2-buteno se trata con agua en ácido diluido.
(b) el etanol se deshidrata para producir eteno.

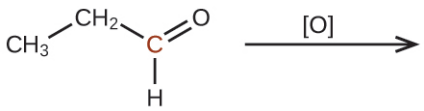
20.3 Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres

40. Ordene las siguientes moléculas de menor a mayor oxidación, con base en el átomo de carbono marcado:

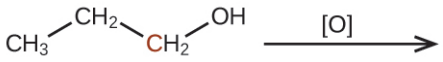


41. Prediga los productos de la oxidación de las moléculas que se señalan en este problema. En cada caso, identifique el producto que resultará del mínimo aumento del estado de oxidación para el átomo de carbono resaltado.

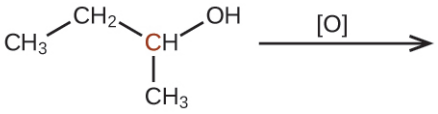
(a)



(b)

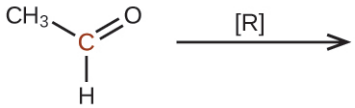


(c)

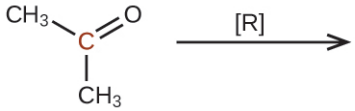


42. Prediga los productos de la reducción de las siguientes moléculas. En cada caso, identifique el producto que resultará de la mínima disminución del estado de oxidación para el átomo de carbono resaltado:

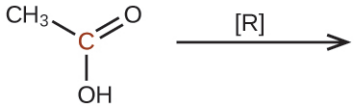
(a)



(b)



(c)



43. Explique por qué no es posible preparar una cetona que contenga solamente dos átomos de carbono.

44. ¿Cómo cambia la hibridación del átomo de carbono sustituido cuando un alcohol se convierte en un aldehído? ¿Un aldehído a un ácido carboxílico?

45. Los ácidos grasos son ácidos carboxílicos que tienen largas cadenas de hidrocarburos unidas a un grupo carboxilato. ¿En qué se diferencia el ácido graso saturado del insaturado? ¿En qué se parecen?

46. Escriba una fórmula estructural condensada, como CH_3CH_3, y describa la geometría molecular en cada átomo de carbono.

(a) propeno
(b) 1-butanol
(c) etil propil éter
(d) *cis*-4-bromo-2-hepteno
(e) 2,2,3-trimetilhexano
(f) formaldehído

47. Escriba una fórmula estructural condensada, como CH_3CH_3, y describa la geometría molecular en cada átomo de carbono.
(a) 2-propanol
(b) acetona
(c) dimetil éter
(d) ácido acético
(e) 3-metil-1-hexeno

48. El ácido butírico, $CH_3CH_2CH_2CO_2H$, causa el hedor de la mantequilla rancia.
(a) Dibuje la estructura de Lewis y determine el número de oxidación y la hibridación por cada átomo de carbono de la molécula.
(b) Los ésteres formados a partir del ácido butírico son compuestos de olor agradable que se encuentran en las frutas y se utilizan en los perfumes. Dibuje la estructura de Lewis para el éster formado a partir de la reacción del ácido butírico con el 2-propanol.

49. Escriba las estructuras de dos resonancias para el ion de acetato.

50. Escriba dos ecuaciones completas y balanceadas para cada una de las siguientes reacciones: una con fórmulas condensadas y la otra con estructuras de Lewis.
(a) El etanol reacciona con el ácido propiónico.
(b) Se añade ácido benzoico, $C_6H_5CO_2H$, a una solución de hidróxido de sodio.

51. Escriba dos ecuaciones completas y balanceadas para cada una de las siguientes reacciones: una con fórmulas condensadas y la otra con estructuras de Lewis.
(a) El 1-butanol reacciona con el ácido acético.
(b) Se vierte ácido propiónico sobre carbonato cálcico sólido.

52. Los rendimientos en las reacciones orgánicas a veces son bajos. ¿Cuál es el porcentaje de rendimiento de un proceso que produce 13,0 g de acetato de etilo a partir de 10,0 g de H_3CO_2H?

53. Los alcoholes A, B y C tienen todos la composición $C_4H_{10}O$. Las moléculas de alcohol A contienen una cadena de carbono ramificada y pueden oxidarse a un aldehído; las moléculas de alcohol B contienen una cadena de carbono lineal y pueden oxidarse a una cetona, y las moléculas de alcohol C no pueden oxidarse ni a un aldehído ni a una cetona. Escriba las estructuras de Lewis de estas moléculas.

20.4 Aminas y amidas

54. Escriba las estructuras de Lewis de ambos isómeros con la fórmula C_2H_7N.

55. ¿Cuál es la estructura molecular del átomo de nitrógeno en la trimetil amina y en el ion de trimetil amonio, $(CH_3)_3NH^+$? ¿Cuál es la hibridación del átomo de nitrógeno en la trimetil amina y en el ion de trimetil amonio?

56. Escriba las dos estructuras de resonancia para el ion de piridinio, $C_5H_5NH^+$.

57. Dibuje las estructuras de Lewis para la piridina y su ácido conjugado, el ion de piridinio, $C_5H_5NH^+$. ¿Cuáles son las hibridaciones, las geometrías de dominios de electrones y las geometrías moleculares de los átomos de nitrógeno en la piridina y en el ion de piridinio?

58. Escriba las estructuras de Lewis de todos los isómeros con la fórmula C_3H_7ON que contienen un enlace amida.

59. Escriba dos ecuaciones balanceadas completas para la siguiente reacción: una con fórmulas condensadas y la otra con estructuras de Lewis.
Se añade amina de metilo a una solución de HCl.

60. Escriba dos ecuaciones completas y balanceadas para cada una de las siguientes reacciones: una con fórmulas condensadas y la otra con estructuras de Lewis.
Se añade cloruro de etilamonio a una solución de hidróxido de sodio.

61. Identifique los átomos de carbono que cambian de hibridación y el cambio de hibridación durante las reacciones en el Ejercicio 20.26.

62. Identifique los átomos de carbono que cambian de hibridación y el cambio en la hibridación durante las reacciones en el Ejercicio 20.39.

63. Identifique los átomos de carbono que cambian de hibridación y el cambio en la hibridación durante las reacciones en el Ejercicio 20.51.

CAPÍTULO 21

Química nuclear

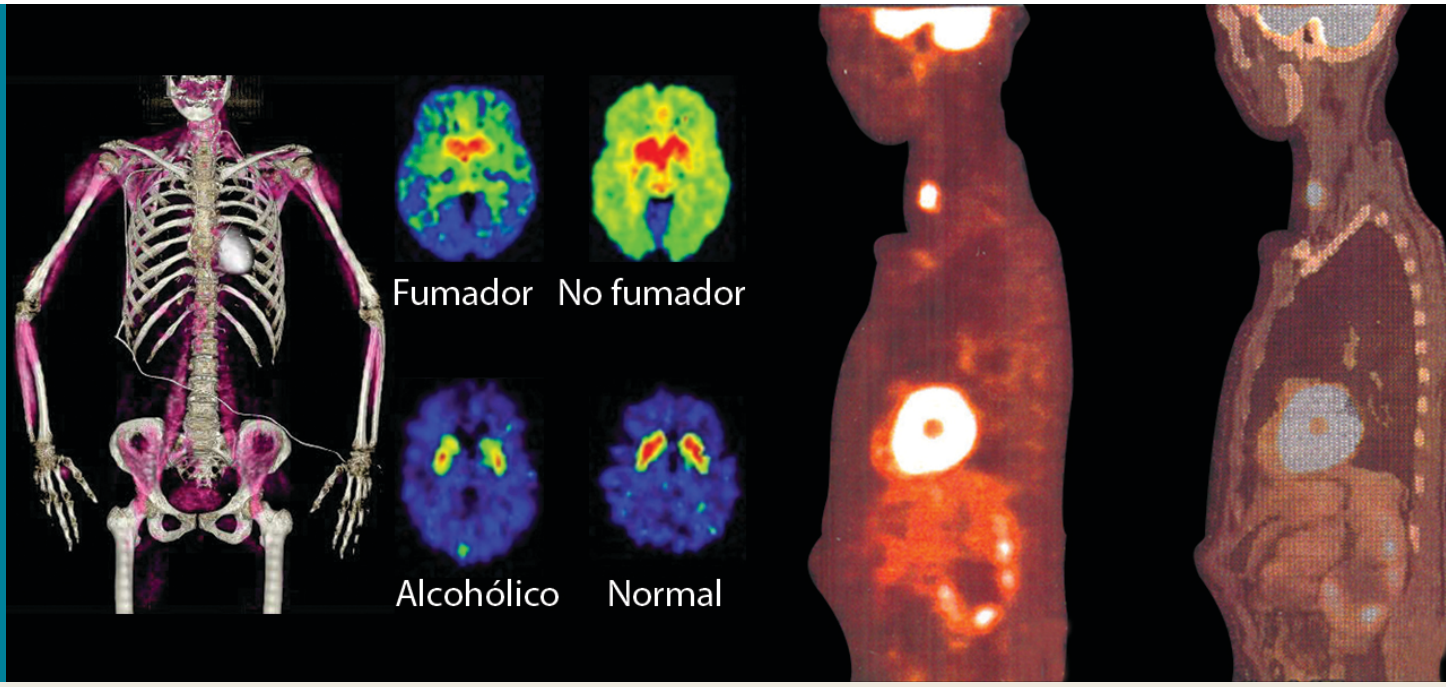


FIGURA 21.1 La química nuclear es la base de muchos métodos diagnósticos y terapéuticos útiles en medicina, como estas tomografías por emisión de positrones (Positron Emission Tomography, PET). La tomografía PET / computarizada de la izquierda muestra la actividad muscular. Las exploraciones cerebrales del centro muestran diferencias químicas en la señalización de la dopamina en los cerebros de adictos y no adictos. Las imágenes de la derecha muestran una aplicación oncológica de la PET para identificar metástasis en los ganglios linfáticos.

ESQUEMA DEL CAPÍTULO

21.1 Estructura y estabilidad nuclear
21.2 Ecuaciones nucleares
21.3 Decaimiento radiactivo
21.4 Transmutación y energía nuclear
21.5 Usos de los radioisótopos
21.6 Efectos biológicos de la radiación

INTRODUCCIÓN Las reacciones químicas que hemos considerado en los capítulos anteriores implican cambios en la estructura *electrónica* de las especies implicadas, es decir, la disposición de los electrones alrededor de los átomos, iones o moléculas. La estructura *nuclear*, es decir, el número de protones y neutrones en los núcleos de los átomos implicados, no cambia durante las reacciones químicas.

En este capítulo se introducirá el tema de la química nuclear, que comenzó con el descubrimiento de la radiactividad en 1896 por el físico francés Antoine Becquerel y que ha adquirido mayor importancia durante los siglos XX y XXI, al sentar las bases de diversas tecnologías relacionadas con la energía, la medicina, la geología y muchas otras áreas.

21.1 Estructura y estabilidad nuclear

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir la estructura nuclear en términos de protones, neutrones y electrones.
- Calcular el defecto de masa y la energía de enlace de los núcleos.
- Explicar las tendencias de la estabilidad relativa de los núcleos.

La **química nuclear** es el estudio de las reacciones que implican cambios en la estructura nuclear. El capítulo sobre átomos, moléculas e iones introdujo la idea básica de la estructura nuclear, que el núcleo de un átomo está compuesto por protones y, con la excepción de los neutrones ${}_{1}^{1}\mathrm{H},$. Recordemos que el número de protones en el núcleo recibe el nombre de número atómico (Z) del elemento, y la suma del número de protones y el número de neutrones es el número de masa (A). Los átomos con el mismo número atómico, pero con diferente número de masa son isótopos del mismo elemento. Cuando nos referimos a un solo tipo de núcleo, utilizamos el término **nucleido** y lo identificamos con la notación ${}_{Z}^{A}\mathrm{X}$, donde X es el símbolo del elemento, A es el número de masa y Z es el número atómico (por ejemplo, ${}_{6}^{14}\mathrm{C}$). A menudo se hace referencia a un nucleido con el nombre del elemento seguido de un guion y el número de masa. Por ejemplo, ${}_{6}^{14}\mathrm{C}$ se llama "carbono-14".

Los protones y los neutrones, denominados conjuntamente **nucleones**, se agrupan estrechamente en un núcleo. Con un radio aproximado de 10^{-15} metros, un núcleo es bastante pequeño comparado con el radio de todo el átomo, que es de unos 10^{-10} metros. Los núcleos son extremadamente densos en comparación con la materia en bruto, con una media de $1{,}8 \times 10^{14}$ gramos por centímetro cúbico. Por ejemplo, el agua tiene una densidad de 1 gramo por centímetro cúbico, y el iridio (uno de los elementos más densos de los que se tenga conocimiento) tiene una densidad de 22,6 g/cm^3. Si la densidad de la Tierra fuera igual al promedio de densidad nuclear, su radio sería apenas de unos 200 metros (el verdadero radio de la Tierra es de aproximadamente $6{,}4 \times 10^6$ metros, 30.000 veces mayor). El Ejemplo 21.1 demuestra lo inmensa que pueden ser las densidades nucleares en el mundo natural.

EJEMPLO 21.1

Densidad de una estrella de neutrones

Las estrellas de neutrones se forman cuando el núcleo de una estrella muy potente sufre un colapso gravitatorio que hace que sus capas exteriores estallen en una supernova. Estas estrellas, que están compuestas casi por completo de neutrones, son las más densas que se conozcan en el universo, con una densidad comparable al promedio de densidad de un núcleo atómico. Una estrella de neutrones en una galaxia lejana tiene una masa igual a 2,4 masas solares (1 masa solar = $\mathrm{M}_{\odot}$ = masa solar = $1{,}99 \times 10^{30}$ kg) y un diámetro de 26 km.

(a) ¿Cuál es la densidad de esta estrella de neutrones?

(b) ¿Cómo se compara la densidad de esta estrella de neutrones con la densidad de un núcleo de uranio, que tiene un diámetro de unos 15 fm (1 fm = 10^{-15} m)?

Solución

Podemos tratar tanto la estrella de neutrones como el núcleo de U-235 como esferas. Entonces la densidad para ambas está dada por:

$$d = \frac{m}{V} \qquad \text{con} \qquad V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

(a) El radio de la estrella de neutrones es $\frac{1}{2} \times 26\ \mathrm{km} = \frac{1}{2} \times 2{,}6 \times 10^4\ \mathrm{m} = 1{,}3 \times 10^4\ \mathrm{m}$, por lo que su densidad es:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{m}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{2{,}4\left(1{,}99 \times 10^{30}\ \mathrm{kg}\right)}{\frac{4}{3}\pi\left(1{,}3 \times 10^4\ \mathrm{m}\right)^3} = 5{,}2 \times 10^{17}\ \mathrm{kg/m^3}$$

(b) El radio del núcleo de U-235 es $\frac{1}{2} \times 15 \times 10^{-15}\ \text{m} = 7{,}5 \times 10^{-15}\ \text{m}$, por lo que su densidad es:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{m}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{235\ \text{u}\left(\frac{1{,}66 \times 10^{-27}\,\text{kg}}{1\ \text{u}}\right)}{\frac{4}{3}\pi\left(7{,}5 \times 10^{-15}\,\text{m}\right)^3} = 2{,}2 \times 10^{17}\ \text{kg/m}^3$$

Estos valores son bastante parecidos (mismo orden de magnitud), aunque la estrella de neutrones es más del doble de densa que el núcleo de U-235.

Compruebe lo aprendido

Calcule la densidad de una estrella de neutrones con una masa de 1,97 masas solares y un diámetro de 13 km, y compárela con la densidad de un núcleo de hidrógeno, que tiene un diámetro de 1,75 fm (1 fm = 1×10^{-15} m).

Respuesta:

La densidad de la estrella de neutrones es de $3{,}4 \times 10^{18}$ kg/m^3. La densidad de un núcleo de hidrógeno es de $6{,}0 \times 10^{17}$ kg/m^3. La estrella de neutrones es 5,7 veces más densa que el núcleo de hidrógeno.

Para mantener los protones cargados positivamente juntos en el pequeño volumen de un núcleo se necesitan fuerzas de atracción muy fuertes, ya que los protones cargados positivamente se repelen fuertemente a distancias tan cortas. La fuerza de atracción que mantiene unido el núcleo es la **fuerza nuclear fuerte**. (La fuerza fuerte es una de las cuatro fuerzas fundamentales que se conocen. Las otras son: la fuerza electromagnética, la fuerza gravitatoria y la fuerza nuclear débil). Esta fuerza actúa entre protones, entre neutrones y entre protones y neutrones. Es muy diferente de la fuerza electrostática, la cual mantiene a los electrones con carga negativa alrededor de un núcleo con carga positiva (la atracción entre cargas opuestas). En distancias inferiores a 10^{-15} metros y dentro del núcleo, la fuerza nuclear fuerte es mucho más potente que la repulsión electrostática entre protones; en distancias mayores y fuera del núcleo, es esencialmente inexistente.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Visite este sitio web (http://openstax.org/l/16fourfund) para obtener más información sobre las cuatro fuerzas fundamentales.

Energía de enlace nuclear

Como ejemplo sencillo de la energía asociada a la fuerza nuclear fuerte, consideremos el átomo de helio compuesto por dos protones, dos neutrones y dos electrones. La masa total de estas seis partículas subatómicas se calcula así:

$$\underset{\text{protones}}{(2 \times 1{,}0073\ \text{u})} + \underset{\text{neutrones}}{(2 \times 1{,}0087\ \text{u})} + \underset{\text{electrones}}{(2 \times 0{,}00055\ \text{u})} = 4{,}0331\ \text{u}$$

Sin embargo, las mediciones por espectrometría de masas revelan que la masa del átomo de ^4_2He es de 4,0026 u: menos que las masas combinadas de sus seis partículas subatómicas constituyentes. Esta diferencia entre las masas calculadas y las medidas experimentalmente se conoce como el **defecto de masa** del átomo. En el caso del helio, el defecto de masa indica una "pérdida" de 4,0331 u - 4,0026 u = 0,0305 u. La pérdida de masa que acompaña a la formación de un átomo a partir de protones, neutrones y electrones se debe a la conversión de esa masa en energía, que evoluciona al formarse el átomo. La **energía de enlace nuclear** es la que se produce cuando los nucleones de los átomos se unen; también es la energía necesaria para romper un núcleo en sus protones y neutrones constituyentes. En comparación con las energías de enlace químico, la energía de enlace nuclear es *mucho* mayor, como lo aprenderemos en esta sección. Por consiguiente, los cambios de energía asociados a las reacciones nucleares son mucho mayores que los de las reacciones químicas.

La conversión entre masa y energía se identifica mejor con la **ecuación de equivalencia entre masa y energía**, tal y como la enunció Albert Einstein:

$$E = mc^2$$

donde E es la energía, m es la masa de la materia que se convierte y c es la velocidad de la luz en el vacío. Esta

ecuación sirve para calcular la cantidad que resulta cuando la materia se convierte en energía. Con esta ecuación de equivalencia entre masa y energía, la energía de enlace nuclear de un núcleo puede calcularse a partir de su defecto de masa, como se demuestra en el Ejemplo 21.2. Se utilizan varias unidades para las energías de enlace nuclear, como **los electronvoltios (eV**) , en los que 1 eV equivale a la cantidad de energía necesaria para mover la carga de un electrón a través de una diferencia de potencial eléctrico de 1 voltio, por lo que 1 eV = 1,602 × 10^{-19} J.

EJEMPLO 21.2

Cálculo de la energía de enlace nuclear

Determinar la energía de enlace del nucleido $^{4}_{2}\mathrm{He}$ en:

(a) julios por mol de núcleos

(b) julios por núcleo

(c) MeV por núcleo

Solución

El defecto de masa para un núcleo de $^{4}_{2}\mathrm{He}$ es de 0,0305 u, como se ha demostrado anteriormente. Determine la energía de enlace en julios por nucleido mediante la ecuación de equivalencia entre masa y energía. Para ajustar las unidades de energía solicitadas, el defecto de masa deberá expresarse en kilogramos (recuerde que 1 J = 1 kg m^2/s^2).

(a) Primero, exprese el defecto de masa en g/mol. Esto es fácil de hacer, si se considera la *equivalencia numérica* de la masa atómica (u) y la masa molar (g/mol) que resulta de las definiciones de las unidades u y mol (consulte el análisis anterior en el capítulo sobre átomos, moléculas e iones, si es necesario). Por consiguiente, el defecto de masa es de 0,0305 g/mol. Para ajustar las unidades de los otros términos de la ecuación masa-energía, la masa deberá expresarse en kg, ya que 1 J = 1 kg m^2/s^2. Al convertir los gramos en kilogramos se obtiene un defecto de masa de 3,05 × 10^{-5} kg/mol. Al sustituir esta cantidad en la ecuación de equivalencia entre masa y energía se obtiene:

$$E = mc^2 = \frac{3{,}05 \times 10^{-5}\ \text{kg}}{\text{mol}} \times \left(\frac{2{,}998 \times 10^{8}\ \text{m}}{\text{s}}\right)^2 = 2{,}74 \times 10^{12}\ \text{kg m}^2\text{s}^{-2}\text{mol}^{-1}$$

$$= 2{,}74 \times 10^{12}\ \text{J mol}^{-1} = 2{,}74\ \text{TJ mol}^{-1}$$

Observe que esta enorme cantidad de energía se asocia a la conversión de una cantidad muy pequeña de materia (unos 30 mg, aproximadamente la masa de la típica gota de agua).

(b) La energía de enlace para un solo núcleo se calcula a partir de la energía de enlace molar con el número de Avogadro:

$$E = 2{,}74 \times 10^{12}\ \text{J mol}^{-1} \times \frac{1\ \text{mol}}{6{,}022 \times 10^{23}\ \text{núcleos}} = 4{,}55 \times 10^{-12}\ \text{J} = 4{,}55\ \text{pJ}$$

(c) Recordemos que 1 eV = 1,602 × 10^{-19} J. Utilizando la energía de enlace, que se calcula en la parte (b):

$$E = 4{,}55 \times 10^{-12}\ \text{J} \times \frac{1\ \text{eV}}{1{,}602 \times 10^{-19}\ \text{J}} = 2{,}84 \times 10^{7}\ \text{eV} = 28{,}4\ \text{MeV}$$

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es la energía de enlace del nucleido $^{19}_{9}\mathrm{F}$ (masa atómica: 18,9984 u) en MeV por núcleo?

Respuesta:

148,4 MeV

Debido a que los cambios de energía para romper y formar enlaces son tan pequeños comparados con aquellos para romper o formar núcleos, los cambios de masa durante todas las reacciones químicas ordinarias son prácticamente indetectables. Tal como se describe en el capítulo sobre termoquímica, las reacciones químicas más energéticas presentan entalpías del orden de *miles* de kJ/mol, lo que equivale a diferencias de masa en el rango de los nanogramos (10^{-9} g). Por otro lado, las energías de enlace nuclear suelen ser del orden de *miles de millones* de kJ/mol, lo que corresponde a diferencias de masa en el rango de los miligramos (10^{-3} g).

Estabilidad nuclear

Un núcleo es estable si no puede transformarse en otra configuración sin añadir energía desde el exterior. De los miles de nucleidos que existen, unos 250 son estables. Un gráfico del número de neutrones frente al número de protones para los núcleos estables revela que los isótopos estables se sitúan en una banda estrecha. Esta región se conoce como **banda de estabilidad** (también llamada cinturón, zona o valle de estabilidad). La línea recta en la Figura 21.2 representa los núcleos que tienen un cociente 1:1 de protones y neutrones (cociente n:p). Observe que los núcleos estables más ligeros, en general, tienen igual número de protones y neutrones. Por ejemplo, el nitrógeno-14 tiene siete protones y siete neutrones. Sin embargo, los núcleos estables más pesados tienen cada vez más neutrones que protones. Por ejemplo: el hierro-56 tiene 30 neutrones y 26 protones, un cociente n:p de 1,15, mientras que el nucleido estable plomo-207 tiene 125 neutrones y 82 protones, un cociente n:p igual a 1,52. Esto se debe a que los núcleos más grandes tienen más repulsiones protón-protón, y requieren un mayor número de neutrones para proporcionar fuerzas potentes de compensación, superar estas repulsiones electrostáticas y mantener el núcleo unido.

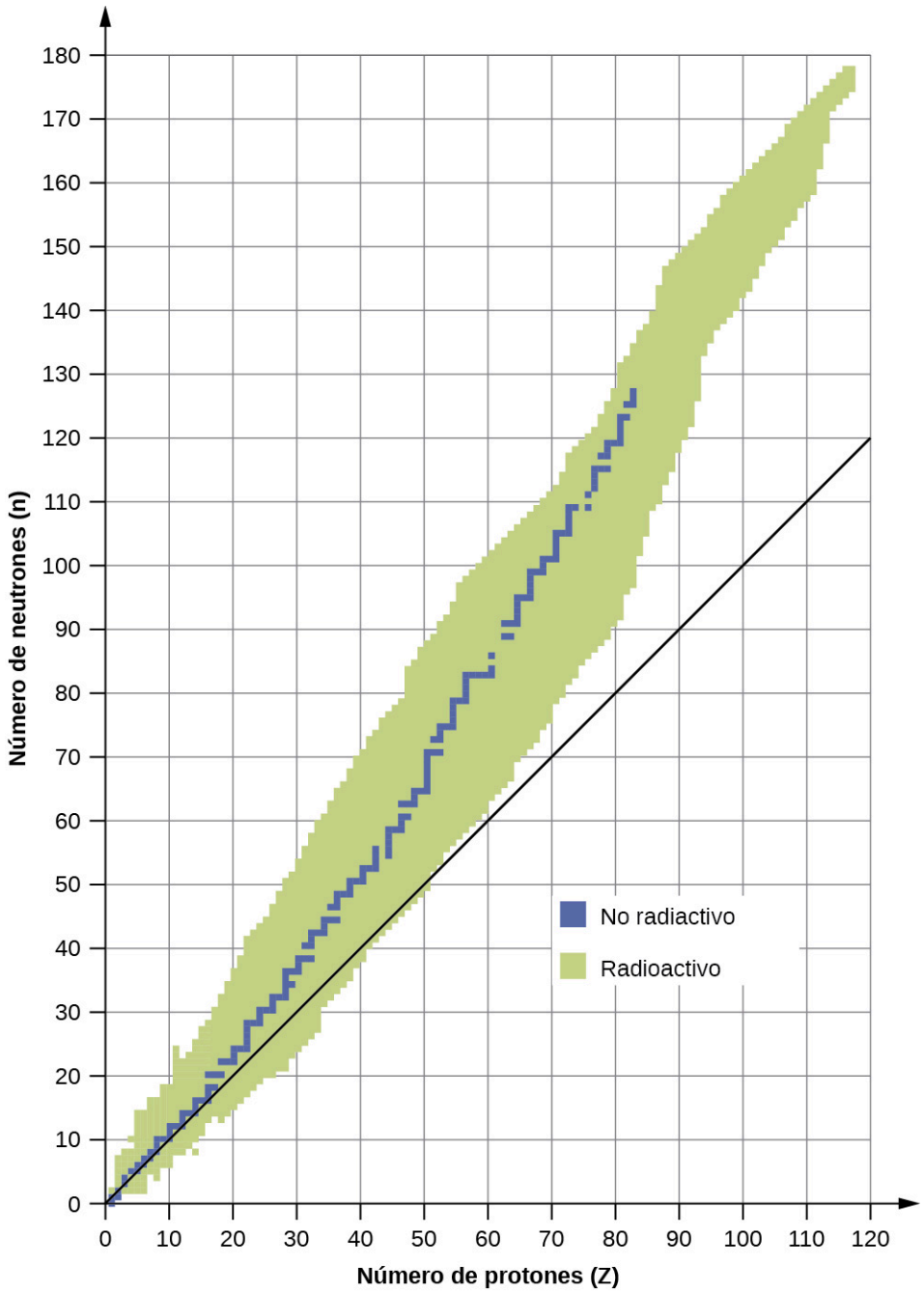


FIGURA 21.2 Este gráfico muestra los nucleidos, cuya existencia se conoce y los que son estables. Los nucleidos estables se indican en azul y los inestables en verde. Tenga en cuenta que todos los isótopos de elementos con números atómicos superiores a 83 son inestables. La línea sólida es la línea donde n = Z.

Los núcleos que están a la izquierda o a la derecha de la banda de estabilidad son inestables y presentan **radiactividad**. Se transforman espontáneamente (decaen) en otros núcleos que están en la banda de estabilidad o más cerca de esta. Estas reacciones de decaimiento nuclear convierten un isótopo inestable (o **radioisótopo**) en otro más estable. En las siguientes secciones de este capítulo hablaremos de la naturaleza y los productos de este decaimiento radiactivo.

Pueden hacerse varias observaciones sobre la relación entre la estabilidad de un núcleo y su estructura. Los núcleos con un número par de protones, neutrones o ambos tienen más probabilidades de ser estables (vea la Tabla 21.1). Los núcleos con cierto número de nucleones, conocidos como **números mágicos**, son estables frente al decaimiento nuclear. Estos números de protones o neutrones (2, 8, 20, 28, 50, 82 y 126) conforman las capas completas del núcleo. Su concepto es similar al de las capas estables de electrones que se observan en los gases

nobles. Los núcleos que tienen números mágicos de protones y neutrones, como $^{4}_{2}\text{He}$, $^{16}_{8}\text{O}$, $^{40}_{20}\text{Ca}$, y $^{208}_{82}\text{Pb}$, se denominan "magia doble" y son especialmente estables. Estas tendencias en la estabilidad nuclear se pueden racionalizar tras considerar un modelo mecánico cuántico de estados de energía nuclear análogo al utilizado para describir los estados electrónicos anteriormente en este libro de texto. Los detalles de este modelo quedan fuera del alcance de este capítulo.

Isótopos nucleares estables

Número de isótopos estables	Número de protón	Número de neutrón
157	par	par
53	par	impar
50	impar	par
5	impar	impar

TABLA 21.1

La estabilidad relativa de un núcleo está relacionada con su **energía de enlace por nucleón**: la energía total de enlace para el núcleo, dividida entre el número de nucleones en el núcleo. Vimos en el Ejemplo 21.2 que la energía de enlace para un núcleo de $^{4}_{2}\text{He}$ es de 28,4 MeV. La energía de enlace *por nucleón* para un núcleo de $^{4}_{2}\text{He}$ es, por lo tanto:

$$\frac{28{,}4\text{ MeV}}{4\text{ nucleones}} = 7{,}10\text{ MeV/nucleón}$$

En el Ejemplo 21.3, aprendemos a calcular la energía de enlace por nucleón de un nucleido en la curva que se indica en la Figura 21.3.

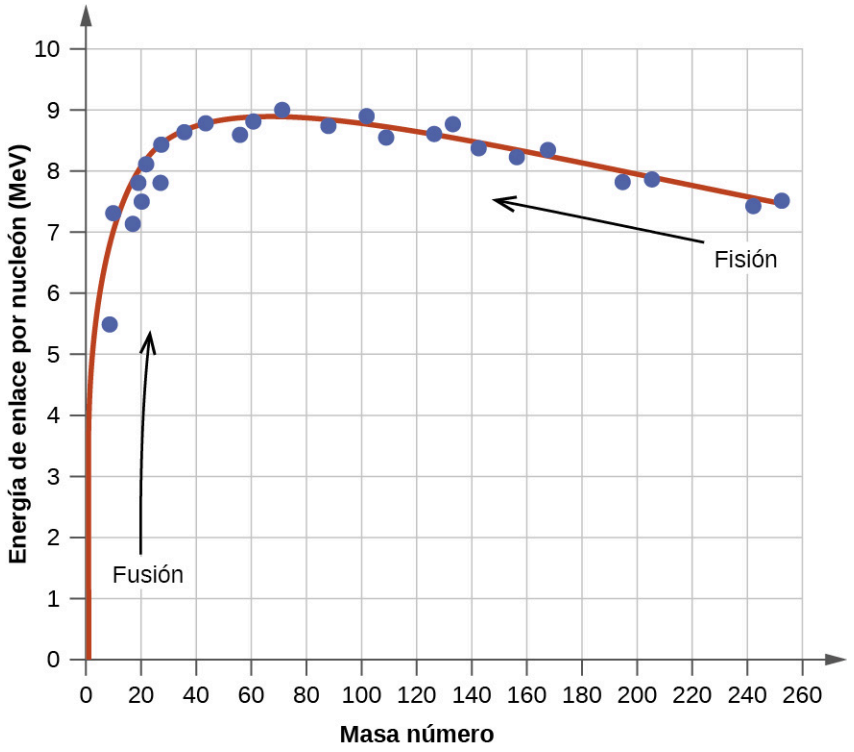


FIGURA 21.3 La energía de enlace por nucleón es mayor en los nucleidos con número de masa de aproximadamente 56.

EJEMPLO 21.3

Cálculo de la energía de enlace por nucleón

El nucleido de hierro $^{56}_{26}\text{Fe}$ se encuentra cerca de la parte superior de la curva de energía de enlace (Figura 21.3) y es uno de los más estables. ¿Cuál es la energía de enlace por nucleón (en MeV) para el nucleido $^{56}_{26}\text{Fe}$ (masa atómica de 55,9349 u)?

Solución

Al igual que en el Ejemplo 21.2, primero determinamos el defecto de masa del nucleido, que es la diferencia entre la masa de 26 protones, 30 neutrones y 26 electrones, y la masa observada de un átomo de $^{56}_{26}\text{Fe}$:

$$\begin{aligned}\text{Defecto de masa} &= [(26 \times 1{,}0073\text{ u}) + (30 \times 1{,}0087\text{ u}) + (26 \times 0{,}00055\text{ u})] - 55{,}9349\text{ u} \\ &= 56{,}4651\text{ u} - 55{,}9349\text{ u} \\ &= 0{,}5302\text{ u}\end{aligned}$$

A continuación, calculamos la energía de enlace para un núcleo a partir del defecto de masa mediante la ecuación de equivalencia entre masa y energía:

$$\begin{aligned}E = mc^2 &= 0{,}5302\text{ u} \times \frac{1{,}6605 \times 10^{-27}\text{ kg}}{1\text{ u}} \times \left(2{,}998 \times 10^8\text{ m/s}\right)^2 \\ &= 7{,}913 \times 10^{-11}\text{ kg}\cdot\text{m/s}^2 \\ &= 7{,}913 \times 10^{-11}\text{ J}\end{aligned}$$

Acto seguido, convertimos la energía de enlace en julios por núcleo en unidades de MeV por nucleido:

$$7{,}913 \times 10^{-11}\text{ J} \times \frac{1\text{ MeV}}{1{,}602 \times 10^{-13}\text{ J}} = 493{,}9\text{ MeV}$$

Por último, determinamos la energía de enlace por nucleón al dividir la energía total de enlace nuclear entre el número de nucleones del átomo:

$$\text{Energía de enlace por nucleón} = \frac{493{,}9\text{ MeV}}{56} = 8{,}820\text{ MeV/nucleón}$$

Observe que esto es casi un 25 % más que la energía de enlace por nucleón para $^{4}_{2}\text{He}$?

(Observe también que se trata del mismo proceso que en el Ejemplo 21.1, pero con el paso adicional de dividir la energía total de enlace nuclear entre el número de nucleones).

Compruebe lo aprendido

¿Cuál es la energía de enlace por nucleón en $^{19}_{9}\text{F}$ (masa atómica, 18,9984 u)?

Respuesta:
7,810 MeV/nucleón

21.2 Ecuaciones nucleares

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Identificar las partículas y energías comunes que intervienen en las reacciones nucleares.
- Escribir y balancear ecuaciones nucleares.

Las modificaciones de los núcleos que dan lugar a cambios en sus números atómicos, números de masa o estados energéticos son **reacciones nucleares**. Para describir una reacción nuclear, utilizamos una ecuación que identifica los nucleidos que intervienen en la reacción, sus números de masa y números atómicos, y las demás partículas que

intervienen en la reacción.

Tipos de partículas en las reacciones nucleares

En las reacciones nucleares intervienen muchas entidades. Las más comunes son los protones, los neutrones, las partículas alfa, las partículas beta, los positrones y los rayos gama, como se muestra en la Figura 21.4. Los protones $\left({}^{1}_{1}\mathrm{p}\right.$, que también se representan con el símbolo $\left.{}^{1}_{1}\mathrm{H}\right)$ y los neutrones $\left({}^{1}_{0}\mathrm{n}\right)$ son los constituyentes de los núcleos atómicos, y se han descrito anteriormente. Las **partículas alfa** $\left({}^{4}_{2}\mathrm{He}\right.$, que también se representan con el símbolo $\left.{}^{4}_{2}\alpha\right)$ son núcleos de helio de alta energía. Las **partículas beta** $\left({}^{0}_{-1}\beta\right.$, que también se representan con el símbolo $\left.{}^{0}_{-1}\mathrm{e}\right)$ son electrones de alta energía, y los rayos gama son fotones de radiación electromagnética con energía extremadamente elevada. Los **positrones** $\left({}^{0}_{+1}\mathrm{e}\right.$, que también se representan con el símbolo $\left.{}^{0}_{+1}\beta\right)$ son electrones con carga positiva ("antielectrones"). Los subíndices y superíndices son necesarios para equilibrar las ecuaciones nucleares, aunque son opcionales en otras circunstancias. Por ejemplo, una partícula alfa es un núcleo de helio (He) con una carga de +2 y un número de masa de 4, por lo que se simboliza ${}^{4}_{2}\mathrm{He}$. Esto funciona porque, en general, la carga del ion no es importante en el equilibrio de las ecuaciones nucleares.

Nombre	Símbolos	Representación	Descripción
Partícula alfa	${}^{4}_{2}\mathrm{He}$ o ${}^{4}_{2}\alpha$		(Alta energía) los núcleos de helio están formados por dos protones y dos neutrones
Partícula beta	${}^{0}_{-1}\mathrm{e}$ o ${}^{0}_{-1}\beta$		(Alta energía) electrones
Positrón	${}^{0}_{+1}\mathrm{e}$ o ${}^{0}_{+1}\beta$		Partículas con la misma masa como un electrón, pero con 1 unidad de carga psitiva
Protón	${}^{1}_{1}\mathrm{H}$ o ${}^{1}_{1}\mathrm{p}$		Núcleos de átomos de hidrógeno
Neutrón	${}^{1}_{0}\mathrm{n}$		Partículas con una masa aproximadamente igual a la de protón, pero sin carga
Rayo gamma	γ		Radiación electromagnética de muy alta energía

FIGURA 21.4 Aunque se encuentran muchas especies en las reacciones nucleares, esta tabla resume los nombres, símbolos, representaciones y descripciones de las más comunes.

Observe que los positrones son exactamente como los electrones, salvo que tienen la carga opuesta. Son el ejemplo más común de **antimateria**: partículas con la misma masa, pero con el estado opuesto de otra propiedad (por ejemplo, la carga) que la materia ordinaria. Cuando la antimateria se encuentra con la materia ordinaria, ambas se aniquilan y su masa se convierte en energía en forma de **rayos gama (γ)** (y otras partículas subnucleares mucho más pequeñas, que están fuera del alcance de este capítulo), según la ecuación de equivalencia entre masa y energía $E = mc^2$, vista en la sección anterior. Por ejemplo, cuando un positrón y un electrón colisionan, ambos se aniquilan y se crean dos fotones de rayos gama:

$$ {}^{0}_{-1}\mathrm{e} + {}^{0}_{+1}\mathrm{e} \longrightarrow \gamma + \gamma $$

Como se ha visto en el capítulo dedicado a la luz y la radiación electromagnética, los rayos gama componen una radiación electromagnética de corta longitud de onda y alta energía y son (mucho) más energéticos que los más conocidos rayos X, que se comportan como partículas en el sentido de la dualidad onda-partícula. Los rayos gama son un tipo de radiación electromagnética de alta energía que se produce cuando un núcleo experimenta una transición de un estado energético superior a otro inferior, de forma similar a como se produce un fotón por una transición electrónica de un nivel energético superior a otro inferior. Debido a las diferencias energéticas mucho mayores entre las capas de energía nuclear, los rayos gama que emanan de un núcleo tienen energías millones de

veces mayores que la radiación electromagnética que emana de las transiciones electrónicas.

Equilibrio de las reacciones nucleares

La ecuación de reacción química balanceada refleja el hecho de que, durante la reacción química, se rompen y se forman enlaces y se reordenan los átomos, pero el número total de átomos de cada elemento se conserva y no cambia. Una ecuación de reacción nuclear balanceada indica que hay un reordenamiento durante una reacción nuclear, pero de nucleones (partículas subatómicas dentro de los núcleos de los átomos) en lugar de átomos. Las reacciones nucleares también siguen las leyes de conservación, y se equilibran de dos maneras:

1. La suma de los números de masa de los reactivos es igual a la suma de los números de masa de los productos.
2. La suma de las cargas de los reactivos es igual a la suma de las cargas de los productos.

Si se conoce el número atómico y el número de masa de todas las partículas de una reacción nuclear menos una, podemos identificar la partícula al equilibrar la reacción. Por ejemplo, podríamos determinar que ${}^{17}_{8}\mathrm{O}$ es un producto de la reacción nuclear de ${}^{14}_{7}\mathrm{N}$ y ${}^{4}_{2}\mathrm{He}$ si supiéramos que un protón, ${}^{1}_{1}\mathrm{H}$, era uno de los dos productos. La Ejemplo 21.4 muestra cómo podemos identificar un nucleido al equilibrar la reacción nuclear.

EJEMPLO 21.4

Ecuaciones de equilibrio en las reacciones nucleares

La reacción de una partícula α con el magnesio-25 (${}^{25}_{12}\mathrm{Mg}$) produce un protón y un nucleido de otro elemento. Identifique el nuevo nucleido producido.

Solución

La reacción nuclear se escribe como:

$$ {}^{25}_{12}\mathrm{Mg} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{\mathrm{A}}_{\mathrm{Z}}\mathrm{X} $$

donde A es el número de masa y Z es el número atómico del nuevo nucleido, X. Ya que la suma de los números de masa de los reactivos deberá ser igual a la suma de los números de masa de los productos:

$$ 25 + 4 = \mathrm{A} + 1, \text{ o } \mathrm{A} = 28 $$

Del mismo modo, las cargas deberán equilibrarse, por lo que:

$$ 12 + 2 = \mathrm{Z} + 1, \text{ y } \mathrm{Z} = 13 $$

Consulte la tabla periódica: el elemento con carga nuclear = +13 es el aluminio. Por lo tanto, el producto es ${}^{28}_{13}\mathrm{Al}$.

Compruebe lo aprendido

El nucleido ${}^{125}_{53}\mathrm{I}$ se combina con un electrón y produce un nuevo núcleo y ninguna otra partícula masiva. ¿Cuál es la ecuación de esta reacción?

Respuesta:

${}^{125}_{53}\mathrm{I} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} \longrightarrow {}^{125}_{52}\mathrm{Te}$

A continuación, se presentan las ecuaciones de varias reacciones nucleares que tienen un papel importante en la historia de la química nuclear:

- El primer elemento inestable de origen natural que se aisló, el polonio, fue descubierto por la científica polaca Marie Curie y su marido Pierre en 1898. Decae y emite partículas α:
$$ {}^{212}_{84}\mathrm{Po} \longrightarrow {}^{208}_{82}\mathrm{Pb} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} $$
- El primer nucleido que se preparó por medios artificiales fue un isótopo del oxígeno, el ${}^{17}\mathrm{O}$. Lo hizo Ernest Rutherford en 1919 mediante el bombardeo de átomos de nitrógeno con partículas α:
$$ {}^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{17}_{8}\mathrm{O} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} $$
- James Chadwick descubrió el neutrón en 1932, como una partícula neutra hasta entonces desconocida,

producida junto con el ^{12}C mediante la reacción nuclear entre ^{9}Be y ^{4}He:

$$^{9}_{4}\text{Be} + {}^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow {}^{12}_{6}\text{C} + {}^{1}_{0}\text{n}$$

- El primer elemento que se preparó y que no se da de forma natural en la Tierra, el tecnecio, lo crearon mediante el bombardeo del molibdeno con deuterones (hidrógeno pesado, $^{2}_{1}\text{H}$), Emilio Segre y Carlo Perrier en 1937:

$$^{2}_{1}\text{H} + {}^{97}_{42}\text{Mo} \longrightarrow 2{}^{1}_{0}\text{n} + {}^{97}_{43}\text{Tc}$$

- La primera reacción nuclear en cadena controlada se llevó a cabo en un reactor de la Universidad de Chicago en 1942. Una de las muchas reacciones fue:

$$^{235}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{87}_{35}\text{Br} + {}^{146}_{57}\text{La} + 3{}^{1}_{0}\text{n}$$

21.3 Decaimiento radiactivo

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Reconocer los modos comunes de decaimiento radiactivo.
- Identificar las partículas y energías comunes que intervienen en las reacciones de decaimiento nuclear.
- Escribir y equilibrar las ecuaciones de decaimiento nuclear.
- Calcular los parámetros cinéticos de los procesos de decaimiento, incluida la semivida.
- Describir las técnicas comunes de datación radiométrica.

Tras el descubrimiento un tanto fortuito de la radiactividad por parte de Becquerel, muchos científicos destacados comenzaron a investigar este nuevo e intrigante fenómeno. Entre ellos se encuentran Marie Curie (la primera mujer en ganar un premio Nobel y la única persona que ha ganado dos premios Nobel en ciencias diferentes: química y física), quien fue la primera en acuñar el término "radiactividad", y Ernest Rutherford (de la fama del experimento de la lámina de oro), quien investigó y bautizó a tres de los tipos más comunes de radiación. A principios del siglo XX se descubrieron muchas sustancias radiactivas, se investigaron y cuantificaron las propiedades de la radiación y se formó una sólida comprensión de la radiación y el decaimiento nuclear.

El cambio espontáneo de un nucleido inestable en otro es el **decaimiento radiactivo**. El nucleido inestable se denomina **nucleido padre**; el nucleido resultante del decaimiento se conoce como **nucleido hija**. El nucleido hija puede ser estable o decaer. La radiación que se emite durante el decaimiento radiactivo es tal que el nucleido hija se encuentra más cerca de la banda de estabilidad que el nucleido padre, por lo que la ubicación de un nucleido con respecto a la banda de estabilidad sirve de guía para el tipo de decaimiento que sufrirá (Figura 21.5).

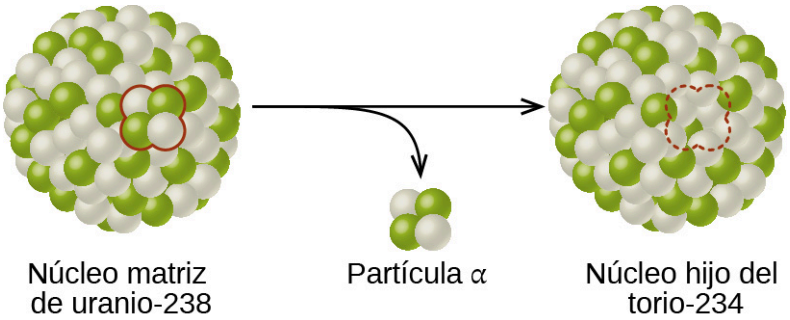


FIGURA 21.5 Un núcleo de uranio-238 (el nucleido padre) sufre un decaimiento α para formar torio-234 (el nucleido hija). La partícula alfa extrae dos protones (verde) y dos neutrones (gris) del núcleo del uranio-238.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Aunque el decaimiento radiactivo de un núcleo es demasiado pequeño para detectarlo a simple vista, podemos apreciar indirectamente el decaimiento radiactivo en un ambiente denominado “cámara de nubes”. Haga clic aquí (http://openstax.org/l/16cloudchamb) para conocer las cámaras de nubes y ver una interesante demostración de cámaras de nubes del Laboratorio Jefferson.

Tipos de decaimiento radiactivo

Los experimentos de Ernest Rutherford sobre la interacción de la radiación con un campo magnético o eléctrico (Figura 21.6) le permitieron determinar que un tipo de radiación consistía en partículas α cargadas positivamente y relativamente masivas; un segundo tipo estaba formado por partículas β cargadas negativamente y mucho menos masivas, y un tercero eran ondas electromagnéticas sin carga, los rayos γ. Ahora sabemos que las partículas α son núcleos de helio de alta energía, las partículas β son electrones de alta energía y la radiación γ compone la radiación electromagnética de alta energía. Clasificamos los diferentes tipos de decaimiento radiactivo según la radiación producida.

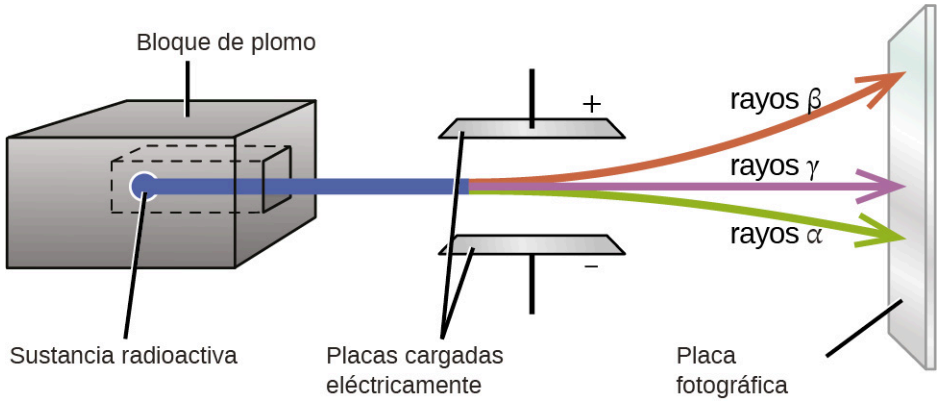


FIGURA 21.6 Las partículas alfa, que son atraídas por la placa negativa y desviadas en una cantidad relativamente pequeña, deberán estar cargadas positivamente y ser relativamente macizas. Las partículas beta, que son atraídas por la placa positiva y desviadas una cantidad relativamente grande, deberán estar cargadas negativamente y ser relativamente ligeras. Los rayos gama, que no se ven afectados por el campo eléctrico, deberán estar sin carga.

El **decaimiento alfa (α)** es la emisión de una partícula α desde el núcleo. Por ejemplo, el polonio 210 sufre un decaimiento α:

$$^{210}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{206}_{82}\text{Pb} \qquad \text{o} \qquad {}^{210}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{4}_{2}\alpha + {}^{206}_{82}\text{Pb}$$

El decaimiento alfa se produce principalmente en los núcleos pesados (A > 200, Z > 83). Dado que la pérdida de una partícula α da lugar a un nucleido hija con un número de masa cuatro unidades menor y un número atómico dos unidades menor que los del nucleido padre, el nucleido hija tiene un cociente n:p mayor que el nucleido padre. Si el nucleido padre que sufre el decaimiento α se encuentra por debajo de la banda de estabilidad (consulte la Figura 21.2), el nucleido hija se encontrará más cerca de la banda.

El **decaimiento beta (β)** es la emisión de un electrón desde un núcleo. El yodo-131 es un ejemplo de nucleido que sufre un decaimiento β:

$$^{131}_{53}\text{I} \longrightarrow {}^{0}_{-1}\text{e} + {}^{131}_{54}\text{Xe} \qquad \text{o} \qquad {}^{131}_{53}\text{I} \longrightarrow {}^{0}_{-1}\beta + {}^{131}_{54}\text{Xe}$$

El decaimiento beta, que puede considerarse como la conversión de un neutrón en un protón y una partícula β, se observa en los nucleidos con un gran cociente n:p. La partícula beta (electrón) emitida procede del núcleo atómico y no es ninguno de los electrones que rodean el núcleo. Estos núcleos se encuentran por encima de la banda de estabilidad. La emisión de un electrón no cambia el número de masa del nucleido, pero sí aumenta el número de sus protones y disminuye el de sus neutrones. En consecuencia, el cociente n:p disminuye, y el nucleido hija se encuentra más cerca de la banda de estabilidad que el nucleido padre.

La **emisión gama (emisión γ)** se observa cuando un nucleido se forma en un estado estimulado y luego decae a su estado básico con la emisión de un rayo γ, un quantum de radiación electromagnética de alta energía. La presencia de un núcleo en estado excitado se indica con un asterisco (*). El cobalto 60 emite radiación γ y se utiliza en muchas aplicaciones, incluido el tratamiento del cáncer:

$$^{60}_{27}\text{Co}^{*} \longrightarrow {}^{0}_{0}\gamma + {}^{60}_{27}\text{Co}$$

No hay ningún cambio en el número de masa ni en el número atómico durante la emisión de un rayo γ, a menos que la emisión γ acompañe a uno de los otros modos de decaimiento.

La **emisión de positrones (decaimiento β+**) es la de un positrón desde el núcleo. El oxígeno-15 es un ejemplo de nucleido que sufre la emisión de positrones:

$$^{15}_{8}\mathrm{O} \longrightarrow {}^{0}_{+1}\mathrm{e} + {}^{15}_{7}\mathrm{N} \qquad \text{o} \qquad {}^{15}_{8}\mathrm{O} \longrightarrow {}^{0}_{+1}\beta + {}^{15}_{7}\mathrm{N}$$

La emisión de positrones se observa en los nucleidos en los que el cociente n:p es bajo. Estos nucleidos se encuentran por debajo de la banda de estabilidad. El decaimiento de positrones es la conversión de un protón en un neutrón con la emisión de un positrón. El cociente n:p aumenta, y el nucleido hija se encuentra más cerca de la banda de estabilidad que el nucleido padre.

La **captura de electrones** tiene lugar cuando el núcleo de un átomo captura uno de sus electrones internos. Por ejemplo, el potasio-40 sufre la captura de electrones:

$$^{40}_{19}\mathrm{K} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} \longrightarrow {}^{40}_{18}\mathrm{Ar}$$

La captura de electrones tiene lugar cuando un electrón de la capa interna se combina con un protón y se convierte en neutrón. La pérdida de un electrón de la capa interna deja una vacante que ocupará uno de los electrones externos. Al caer el electrón exterior en la vacante, emitirá energía. En la mayoría de los casos, la energía emitida será en forma de rayos X. Al igual que la emisión de positrones, la captura de electrones tiene lugar para los núcleos "ricos en protones" que se encuentran por debajo de la banda de estabilidad. La captura de electrones tiene el mismo efecto sobre el núcleo que la emisión de positrones: el número atómico disminuye en uno y el número de masa no cambia. Esto aumenta el cociente n:p, y el nucleido hija se encuentra más cerca de la banda de estabilidad que el nucleido padre. Difícilmente se puede predecir si hay captura de electrones o emisión de positrones. La elección se debe principalmente a factores cinéticos, por lo que sería el más probable aquel que requiere la menor energía de activación.

La Figura 21.7 resume estos tipos de decaimiento, junto con sus ecuaciones y cambios en los números atómicos y de masa.

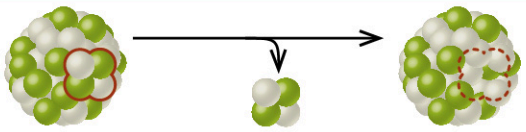
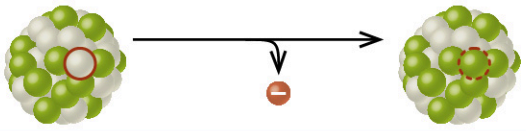
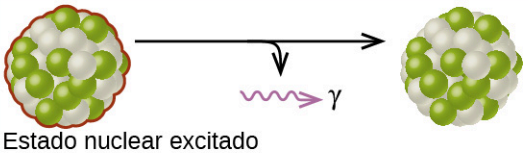
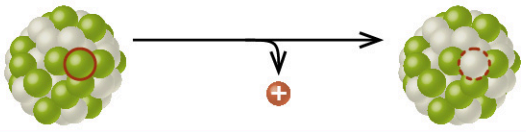
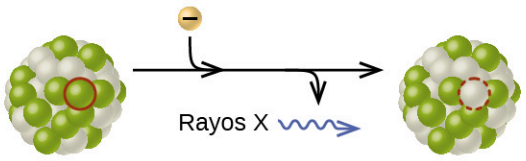
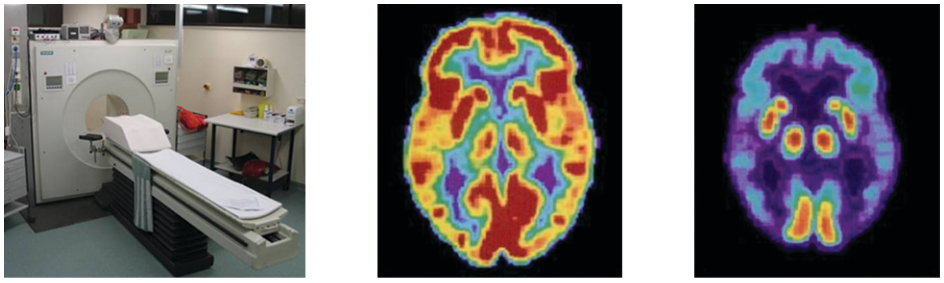
Tipo	Ecuación nuclear	Representación	Cambios en masa/ números atómicos
Decaimiento de alfa	$^{A}_{Z}\mathrm{X} \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{A-4}_{Z-2}\mathrm{Y}$		A: decae en 4 Z: decae en 2
Decaimiento beta	$^{A}_{Z}\mathrm{X} \rightarrow {}^{0}_{-1}\mathrm{e} + {}^{A}_{Z+1}\mathrm{Y}$		R: sin cambios Z: aumenta en 1
Decaimiento de gamma	$^{A}_{Z}\mathrm{X} \rightarrow {}^{0}_{0}\gamma + {}^{A}_{Z}\mathrm{Y}$		R: sin cambios Z: sin cambios
Decaimiento de positrón	$^{A}_{Z}\mathrm{X} \rightarrow {}^{0}_{+1}\mathrm{e} + {}^{A}_{Y-1}\mathrm{Y}$		R: sin cambios Z: decae en 1
Captura de electrón	$^{A}_{Z}\mathrm{X} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} \rightarrow {}^{A}_{Y-1}\mathrm{Y}$		R: sin cambios Z: decae en 1

FIGURA 21.7 Esta tabla resume el tipo, la ecuación nuclear, la representación y cualquier cambio en la masa o los números atómicos para varios tipos de decaimiento.

La química en la vida cotidiana

Tomografía por emisión de positrones (PET)

La tomografía por emisión de positrones (Positron Emission Tomography, PET) utiliza la radiación para diagnosticar y hacer seguimiento de las enfermedades, además de supervisar los tratamientos médicos, al revelar cómo funcionan las partes del organismo del paciente (Figura 21.8). Para realizar una PET, se produce un radioisótopo emisor de positrones en un ciclotrón y luego se une a una sustancia que utiliza la parte del cuerpo que se investiga. Este compuesto "marcado", o radiotrazador, se introduce en el paciente (se inyecta por vía intravenosa o se respira en forma de gas), y la forma en que lo utiliza el tejido revela cómo funciona ese órgano u otra zona del cuerpo.



(a) (b) (c)

FIGURA 21.8 Un tomógrafo (a) utiliza la radiación para proporcionar una imagen del funcionamiento de una parte del cuerpo del paciente. Las exploraciones que produce se utilizan para obtener imágenes de un cerebro sano (b) o para diagnosticar afecciones médicas como la enfermedad de Alzheimer (c) (créditos a: modificación del trabajo de Jens Maus).

Por ejemplo, el F-18 se produce por bombardeo de protones de ^{18}O ($^{18}_{8}\mathrm{O} + {}^{1}_{1}\mathrm{p} \longrightarrow {}^{18}_{9}\mathrm{F} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$) e incorporada a un análogo de la glucosa, denominado fludeoxiglucosa (FDG). La forma en que el organismo utiliza la FDG suministra información de diagnóstico fundamental; por ejemplo, dado que las neoplasias utilizan la glucosa de manera distinta a los tejidos normales, la FDG puede revelar estas neoplasias. El ^{18}F emite positrones que interactúan con los electrones cercanos, lo que genera una ráfaga de radiación gama. El tomógrafo detecta esta energía y la convierte en una imagen detallada, tridimensional y a colores que muestra el funcionamiento de esa parte del organismo del paciente. Distintos niveles de radiación gama emiten diferentes cantidades de brillo y colores en la imagen, lo que el radiólogo puede interpretar para revelar lo que sucede. Los tomógrafos de emisión de positrones son capaces de detectar cardiopatías, diagnosticar la enfermedad de Alzheimer, indicar la parte del cerebro afectada por la epilepsia, revelar el cáncer, mostrar en qué fase se encuentra y cuánto se ha extendido, y si los tratamientos son eficaces. A diferencia de la imagen de resonancia magnética y los rayos X, que muestran únicamente el aspecto de algo, la gran ventaja de la PET es que muestra cómo funciona algo. En la actualidad, la PET se realiza junto con la tomografía computarizada.

Serie de decaimiento radiactivo

Los isótopos radiactivos naturales de los elementos más pesados se dividen en cadenas de desintegraciones sucesivas, o decaimientos, y todas las especies de una cadena constituyen una familia radiactiva o **serie de decaimiento radiactivo**. Tres de estas series abarcan la mayoría de los elementos naturalmente radiactivos de la tabla periódica. Son las series del uranio, de los actínidos y del torio. La del neptunio sería la cuarta serie, que ya no es significativa en la Tierra debido a la corta semivida de las especies implicadas. Cada serie se caracteriza por un nucleido padre (primer miembro), con una semivida prolongada, y una serie de nucleidos hijas que, en última instancia, conducen a un producto final estable, es decir, un nucleido en la banda de estabilidad (Figura 21.9). En las tres series, el producto final es un isótopo estable del plomo. La serie del neptunio, que anteriormente se creía que terminaba con el bismuto-209, termina con el talio-205.

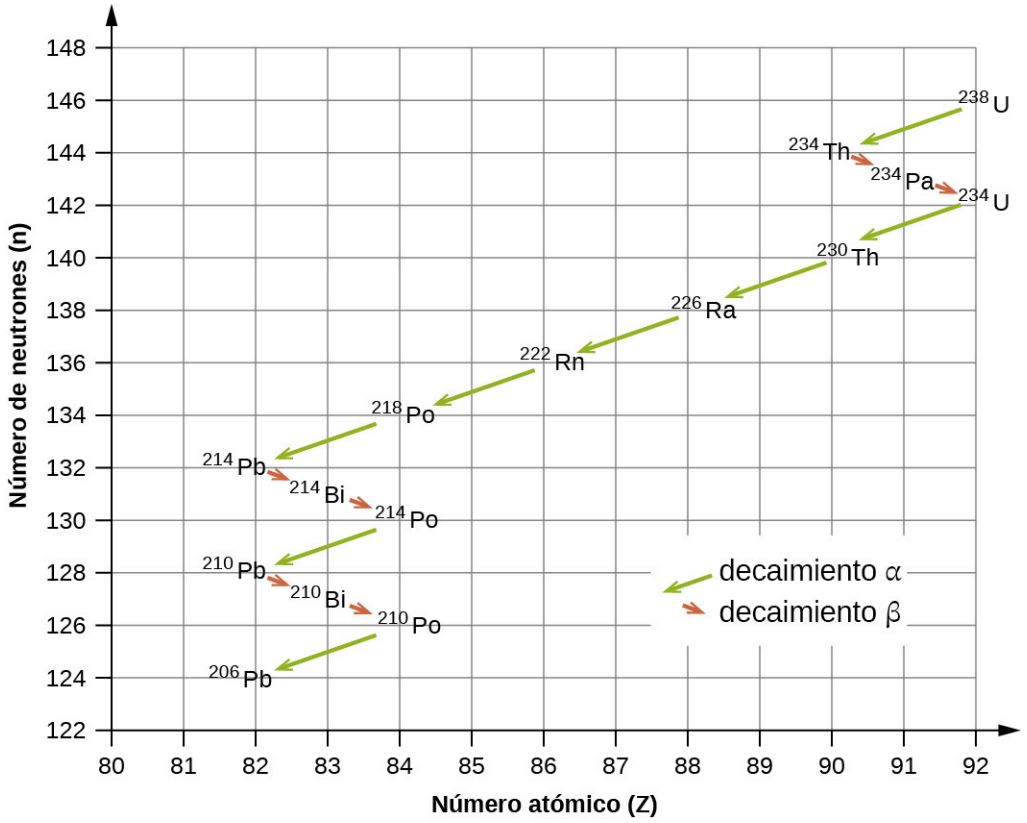


FIGURA 21.9 El uranio-238 se somete a una serie de decaimiento radiactivo que consta de 14 pasos distintos antes de producir plomo-206 estable. Esta serie consta de ocho decaimientos α y seis decaimientos β.

Semividas radiactivas

El decaimiento radiactivo sigue una cinética de primer orden. Dado que las reacciones de primer orden ya se han tratado en detalle en el capítulo de cinética, ahora aplicaremos esos conceptos a las reacciones de decaimiento nuclear. Cada nucleido radiactivo tiene una **semivida** ($t_{1/2}$) constante y característica: el tiempo necesario para que la mitad de los átomos de una muestra decaiga. La semivida de un isótopo nos permite determinar cuánto tiempo estará disponible una muestra de un isótopo útil, y cuánto tiempo deberá almacenarse una muestra de un isótopo indeseable o peligroso antes de que decaiga hasta un nivel de radiación lo suficientemente bajo como para que deje de ser un problema.

Por ejemplo, el cobalto-60, un isótopo que emite rayos gama y que se utiliza para tratar el cáncer, tiene una semivida de 5,27 años (Figura 21.10). En una determinada fuente de cobalto-60, dado que la mitad de la $^{60}_{27}\mathrm{Co}$ los núcleos decaen cada 5,27 años, tanto la cantidad de material como la intensidad de la radiación emitida se reducen a la mitad cada 5,27 años. (Observe que, para una sustancia determinada, la intensidad de la radiación que produce es directamente proporcional a la tasa de decaimiento y a la cantidad de la sustancia). Esto es lo que se prevé en un proceso que sigue una cinética de primer orden. Por lo tanto, una fuente de cobalto 60 que se utiliza para el tratamiento del cáncer deberá reemplazarse regularmente para seguir siendo eficaz.

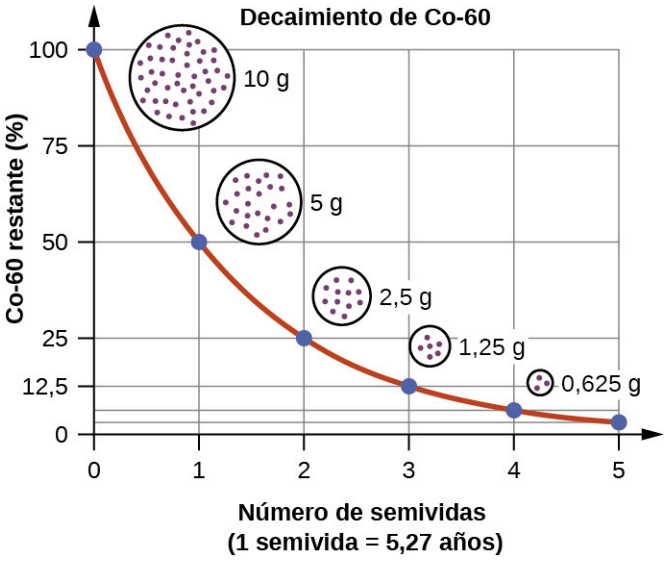


FIGURA 21.10 En el caso del cobalto 60, que tiene una semivida de 5,27 años, el 50 % permanece después de 5,27 años (una semivida), el 25 % después de 10,54 años (dos semividas), el 12,5 % después de 15,81 años (tres semividas), etc.

Dado que el decaimiento nuclear sigue una cinética de primer orden, podemos adaptar las relaciones matemáticas que se utilizan en las reacciones químicas de primer orden. Generalmente sustituimos el número de núcleos, *N*, por la concentración. Si la tasa se expresa en decaimientos nucleares por segundo, nos referimos a esta como la actividad de la muestra radiactiva. La tasa de decaimiento radiactivo es:

tasa de decaimiento = λN con λ = la constante de decaimiento del radioisótopo en cuestión.

La constante de decaimiento, λ, que es la misma que la constante de velocidad que se analiza en el capítulo de cinética. Es posible expresar la constante de decaimiento en términos de semivida, $t_{1/2}$:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0{,}693}{t_{1/2}} \qquad \text{o} \qquad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0{,}693}{\lambda}$$

Las ecuaciones de primer orden que relacionan cantidad, *N* y tiempo son:

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t} \qquad \text{o} \qquad t = -\frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{N_t}{N_0}\right)$$

donde N_0 es el número inicial de núcleos o moles del isótopo, y N_t es el número de núcleos/moles que quedan en el tiempo *t*. La Ejemplo 21.5 aplica estos cálculos para hallar las tasas de decaimiento radiactivo de determinados nucleidos.

EJEMPLO 21.5

Tasas de decaimiento radiactivo

$^{60}_{27}\text{Co}$ decae con una semivida de 5,27 años para generar $^{60}_{28}\text{Ni}$.

(a) ¿Cuál es la constante de decaimiento radiactivo del cobalto 60?

(b) Calcule la fracción de una muestra del isótopo $^{60}_{27}\text{Co}$ que permanecerá después de 15 años.

c) ¿Cuánto tiempo tarda una muestra de $^{60}_{27}\text{Co}$ en desintegrarse hasta el punto de que solo quede un 2,0 % de la cantidad original?

Solución

(a) El valor de la constante de velocidad está dado por:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0{,}693}{5{,}27\ \text{y}} = 0{,}132\ \text{y}^{-1}$$

(b) La fracción de $^{60}_{27}\text{Co}$ que queda después del tiempo t está dada por $\frac{N_t}{N_0}$. Reordenando la relación de primer orden $N_t = N_0 e^{-\lambda t}$ para resolver este cociente, produce:

$$\frac{N_t}{N_0} = e^{-\lambda t} = e^{-(0{,}132/\text{y})(15\times\text{y})} = 0{,}138$$

La fracción de $^{60}_{27}\text{Co}$ que quedará después de 15,0 años es de 0,138. Dicho de otro modo, el 13,8 % del $^{60}_{27}\text{Co}$ presente originalmente permanecerá después de 15 años.

(c) 2,00 % de la cantidad original de $^{60}_{27}\text{Co}$ es igual a 0,0200 × N_0. Al sustituir esto en la ecuación del tiempo para la cinética de primer orden, tenemos:

$$t = -\frac{1}{\lambda}\ln\left(\frac{N_t}{N_0}\right) = -\frac{1}{0{,}132\ \text{y}^{-1}}\ln\left(\frac{0{,}0200\times N_0}{N_0}\right) = 29{,}6\ \text{y}$$

Compruebe lo aprendido

El radón-222, $^{222}_{86}\text{Rn}$, tiene una semivida de 3,823 días. ¿Cuánto tiempo tardará una muestra de radón-222 con una masa de 0,750 g en decaer en otros elementos, para que quede solamente 0,100 g?

Respuesta:

11,1 días.

Ya que cada nucleido tiene un número específico de nucleones, un equilibrio particular de repulsión y atracción, y su propio grado de estabilidad, las semividas de los nucleidos radiactivos varían mucho. Por ejemplo: la semivida de $^{209}_{83}\text{Bi}$ es $1{,}9\times10^{19}$ años; $^{239}_{94}\text{Ra}$ es de 24.000 años; $^{222}_{86}\text{Rn}$ es de 3,82 días; y el elemento-111 (Rg de roentgenio) es de $1{,}5\times10^{-3}$ segundos. Las semividas de una serie de isótopos radiactivos importantes para la medicina se muestran en la Tabla 21.2, y otros se enumeran en el Apéndice M.

Semividas de los isótopos radiactivos que son importantes para la medicina

Tipo[1]	Modo de decaimiento	Semivida	Utiliza
F-18	decaimiento β^+	110. minutos	Exploración por PET
Co-60	decaimiento β, decaimiento γ	5,27 años	tratamiento del cáncer
Tc-99m	decaimiento γ	8,01 horas	exploraciones de cerebro, pulmones, corazón, huesos
I-131	decaimiento β	8,02 días	exploraciones de tiroides y tratamiento
Tl-201	captura de electrones	73 horas	exploraciones del corazón y de las arterias; pruebas de esfuerzo cardíaco

TABLA 21.2

Datación radiométrica

Varios radioisótopos tienen semividas y otras propiedades que sirven para "datar" el origen de objetos como

1 La "m" de Tc-99m significa "metaestable", lo que indica que se trata de un estado inestable y de alta energía del Tc-99. Los isótopos metaestables emiten radiación γ para deshacerse del exceso de energía y volverse (más) estables.

artefactos arqueológicos, antiguos organismos vivos o formaciones geológicas. Este proceso es la **datación radiométrica** y ha sido la causa de muchos descubrimientos científicos revolucionarios sobre la historia geológica de la Tierra, la evolución de la vida y la historia de la civilización humana. Exploraremos algunos de los tipos más comunes de datación radiactiva y cómo funcionan los isótopos particulares de cada tipo.

Datación radiactiva con carbono 14

La radiactividad del carbono 14 proporciona un método para datar objetos que formaron parte de un organismo vivo. Este método de datación radiométrica, que también se denomina **datación por radiocarbono** o por carbono 14, es exacto para datar sustancias que contienen carbono de hasta unos 30.000 años de antigüedad, y puede proporcionar fechas bastante precisas, hasta un máximo de unos 50.000 años.

El carbono natural consta de tres isótopos: ${}^{12}_{6}\mathrm{C}$, que constituye aproximadamente el 99 % del carbono de la Tierra; ${}^{13}_{6}\mathrm{C}$, alrededor del 1 % del total, y trazas de ${}^{14}_{6}\mathrm{C}$. El carbono 14 se forma en la atmósfera superior por la reacción de los átomos de nitrógeno con los neutrones de los rayos cósmicos en el espacio:

$$ {}^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{14}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} $$

Todos los isótopos del carbono reaccionan con el oxígeno para producir moléculas de CO_2. El cociente de ${}^{14}_{6}\mathrm{CO}_2$ a ${}^{12}_{6}\mathrm{CO}_2$ depende del cociente de ${}^{14}_{6}\mathrm{CO}$ a ${}^{12}_{6}\mathrm{CO}$ en la atmósfera. La abundancia natural de ${}^{14}_{6}\mathrm{CO}$ en la atmósfera es de aproximadamente 1 parte por trillón. Hasta ahora esto ha sido generalmente constante a lo largo del tiempo, como se evidencia en las muestras encontradas de gas atrapadas en el hielo. La incorporación de ${}^{14}_{6}\mathrm{C}{}^{14}_{6}\mathrm{CO}_2$ y ${}^{12}_{6}\mathrm{CO}_2$ en las plantas es una parte regular del proceso de fotosíntesis, lo que significa que el cociente ${}^{14}_{6}\mathrm{C}$: ${}^{12}_{6}\mathrm{C}$ que se encuentra en una planta viva es igual al cociente ${}^{14}_{6}\mathrm{C}$: ${}^{12}_{6}\mathrm{C}$ en la atmósfera. No obstante, cuando la planta muere, ya no atrapa carbono a través de la fotosíntesis. Dado que ${}^{12}_{6}\mathrm{C}$ es un isótopo estable y no sufre decaimiento radiactivo, su concentración en la planta no cambia. Sin embargo, el carbono-14 decae por emisión β con una semivida de 5730 años:

$$ {}^{14}_{6}\mathrm{C} \longrightarrow {}^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} $$

Por lo tanto, el cociente ${}^{14}_{6}\mathrm{C}$: ${}^{12}_{6}\mathrm{C}$ disminuye gradualmente después de la muerte de la planta. La disminución del cociente con el tiempo aporta una medida del tiempo que ha transcurrido desde la muerte de la planta (o de otro organismo que se comió la planta). La Figura 21.11 representa visualmente este proceso.

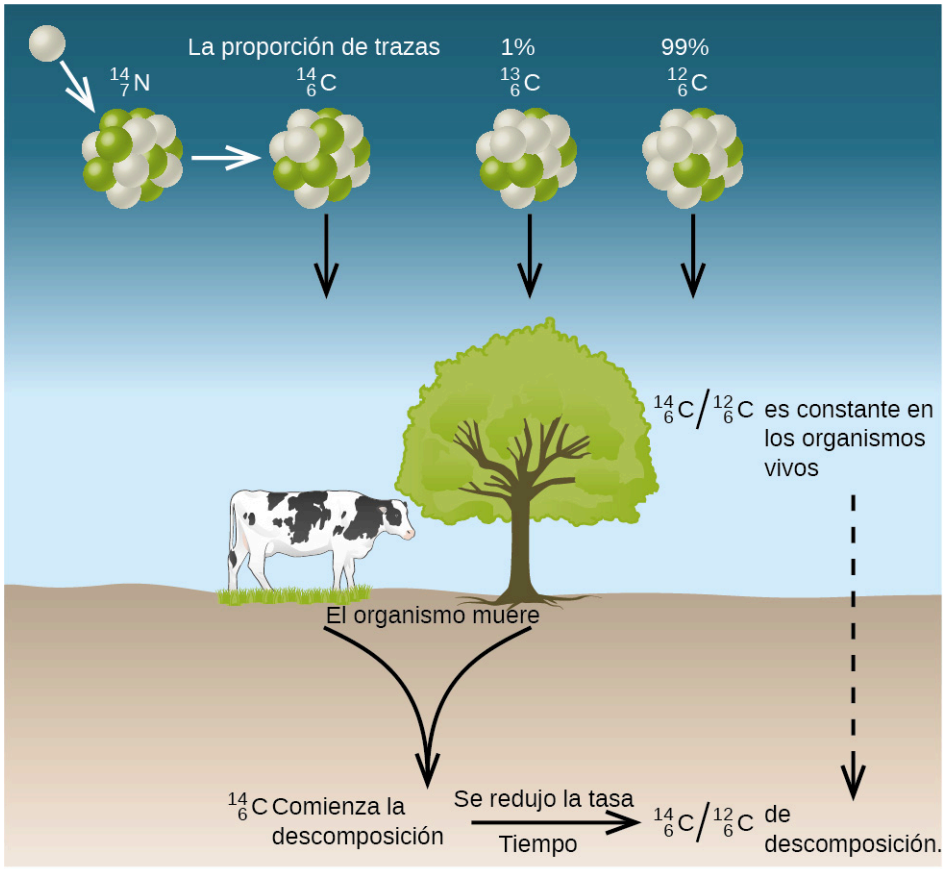


FIGURA 21.11 Junto con el carbono-12 estable, el carbono-14 radiactivo lo absorben las plantas y los animales, y permanece en un nivel constante en su interior mientras están vivos. Después de la muerte, el C-14 decae y el cociente C-14:C-12 en los restos disminuye. La comparación de este cociente con el de C-14:C-12 en los organismos vivos nos permite determinar cuánto tiempo hace que el organismo vivió (y murió).

Por ejemplo, con la semivida de $^{14}_{6}C$ en 5730 años, si el cociente $^{14}_{6}C$: $^{12}_{6}C$ en un objeto de madera encontrado en una excavación arqueológica es la mitad que en un árbol vivo, esto indica que el objeto de madera tiene 5730 años. Pueden obtenerse determinaciones muy exactas de cocientes $^{14}_{6}C$: $^{12}_{6}C$ a partir de muestras ínfimas (de hasta un miligramo) con un espectrómetro de masas.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Visite este sitio web (http://openstax.org/l/16phetradiom) para realizar simulaciones de datación radiométrica.

EJEMPLO 21.6

Datación por radiocarbono

Un pequeño trozo de papel (producido a partir de materia vegetal antiguamente viva), extraído de los Manuscritos del Mar Muerto, tiene una actividad de 10,8 desintegraciones por minuto por gramo de carbono. Si la actividad inicial de C-14 era de 13,6 desintegraciones/min/g de C, calcule la edad de los Manuscritos.

Solución

La tasa de decaimiento (número de desintegraciones/minuto/gramo de carbono) es proporcional a la cantidad de C-14 radiactivo que queda en el pergamino, por lo que podemos sustituir las tasas por las cantidades, *N*, en la relación:

$$t = -\frac{1}{\lambda}\ln\left(\frac{N_t}{N_0}\right) \longrightarrow t = -\frac{1}{\lambda}\ln\left(\frac{\text{Tasa}_t}{\text{Tasa}_0}\right)$$

donde el subíndice 0 representa el momento en que se cortaron las plantas para hacer el papel, y el subíndice *t* representa el momento actual.

La constante de decaimiento se determina a partir de la semivida del C-14 en 5730 años:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0{,}693}{5730\text{ a}} = 1{,}21 \times 10^{-4}\text{ y}^{-1}$$

Sustituyendo y resolviendo, tenemos:

$$t = -\frac{1}{\lambda}\ln\left(\frac{\text{Tasa}_t}{\text{Tasa}_0}\right) = -\frac{1}{1{,}21 \times 10^{-4}\text{ y}^{-1}}\ln\left(\frac{10{,}8\text{ dis/min/g C}}{13{,}6\text{ dis/min/g C}}\right) = 1910\text{ a}$$

Por lo tanto, los Manuscritos del Mar Muerto tienen aproximadamente 1900 años de antigüedad (Figura 21.12).



FIGURA 21.12 La datación por carbono 14 ha demostrado que estas páginas de los Manuscritos del Mar Muerto fueron escritas o copiadas en papel fabricado con plantas que murieron entre el año 100 a.C. y el año 50 d.C.

Compruebe lo aprendido

Recientemente se han determinado fechas más exactas de los reinados de los antiguos faraones egipcios con plantas que se conservaron en sus tumbas. Las muestras de semillas y materia vegetal de la tumba del rey Tutankamón tienen una tasa de decaimiento del C-14 de 9,07 desintegraciones/min/g de C. ¿Hace cuánto tiempo que culminó su reinado?

Respuesta:

hace unos 3350 años, es decir, aproximadamente en el año 1340 a.C.

Se han producido algunos cambios significativos y bien documentados en el cociente ${}^{14}_{6}\text{C}:{}^{12}_{6}\text{C}$. La exactitud de la aplicación directa de esta técnica depende de que el cociente ${}^{14}_{6}\text{C}:{}^{12}_{6}\text{C}$ en una planta viva sea el mismo ahora que en una época anterior, pero esto no siempre es válido. Debido a la creciente acumulación de moléculas de CO_2 (en gran parte ${}^{12}_{6}\text{CO}_2$) en la atmósfera a causa de la combustión de combustibles fósiles (en la que esencialmente todo el ${}^{14}_{6}\text{C}$ ha decaído), el cociente de ${}^{14}_{6}\text{C}:{}^{12}_{6}\text{C}$ en la atmósfera puede estar cambiando. Este aumento por el hombre de ${}^{12}_{6}\text{CO}_2$ en la atmósfera hace que disminuya el cociente ${}^{14}_{6}\text{C}:{}^{12}_{6}\text{C}$, lo que a su vez afecta el cociente en los organismos vivos en la Tierra. Sin embargo, afortunadamente podemos utilizar otros datos, como la datación de los árboles mediante el examen de los anillos de crecimiento anual, para calcular los factores de corrección. Con estos factores de corrección, se pueden determinar las fechas exactas. En general, la datación radiactiva funciona apenas durante unas 10 semividas; en consecuencia, el límite de la datación por carbono 14 es de unos 57.000 años.

Datación radiactiva con nucleidos distintos del carbono 14

En la datación radiactiva también se utilizan otros nucleidos radiactivos con semividas más prolongadas para datar acontecimientos más antiguos. Por ejemplo, el uranio-238 (que decae en una serie de pasos hasta convertirse en plomo-206) se utiliza para establecer la edad de las rocas (y la edad aproximada de las rocas más antiguas de la Tierra). Dado que el U-238 tiene una semivida de 4.500 millones de años, la mitad del U-238 original tarda ese tiempo en decaer en Pb-206. En una muestra de roca que no contiene cantidades apreciables de Pb-208, el isótopo más abundante del plomo, supondríamos que el plomo no estaba presente cuando se formó la roca. Por consiguiente, al medir y analizar el cociente de U-238:Pb-206, determinamos la edad de la roca. Esto supone que todo el plomo-206 presente proviene del decaimiento del uranio-238. Si hay presencia adicional de plomo-206, lo que se indica por la presencia de otros isótopos de plomo en la muestra, es necesario hacer un ajuste. En la datación por argón potásico se utiliza un método parecido. El K-40 decae por emisión de positrones y capta

electrones para formar Ar-40 con una semivida de 1.250 millones de años. Si se tritura una muestra de roca y se mide la cantidad de gas Ar-40 que escapa, la determinación del cociente Ar-40:K-40 arroja la edad de la roca. Otros métodos, como la datación por rubidio-estroncio (el Rb-87 decae en Sr-87, con una semivida de 48.800 millones de años), funcionan según el mismo principio. Para calcular el límite inferior de la edad de la Tierra, los científicos determinan la edad de diversas rocas y minerales, partiendo del supuesto de que la Tierra es más antigua que las rocas y minerales más antiguos de su corteza. Desde 2014, las rocas más antiguas que se conocen en la Tierra son los circones de Jack Hills, en Australia, que, según la datación con uranio y plomo, tienen casi 4.400 millones de años.

EJEMPLO 21.7

Datación radiactiva de rocas

Una roca ígnea contiene $9{,}58 \times 10^{-5}$ g de U-238 y $2{,}51 \times 10^{-5}$ g de Pb-206, y cantidades mucho, mucho más pequeñas de Pb-208. Determine el tiempo aproximado en que se formó la roca.

Solución

La muestra de roca contiene muy poco Pb-208, el isótopo más común del plomo, por lo que podemos suponer con seguridad que todo el Pb-206 de la roca se produjo por el decaimiento radiactivo del U-238. Cuando se formó la roca, contenía todo el U-238 que hay en la actualidad, además de algo de U-238 que ha sufrido desde entonces un decaimiento radiactivo.

La cantidad actual de U-238 en la roca es:

$$9{,}58 \times 10^{-5} \cancel{\text{g U}} \times \left(\frac{1 \text{ mol U}}{238 \cancel{\text{g U}}} \right) = 4{,}03 \times 10^{-7} \text{ mol U}$$

Dado que, cuando un mol de U-238 decae, produce un mol de Pb-206, la cantidad de U-238 que ha sufrido decaimiento radiactivo desde que se formó la roca es:

$$2{,}51 \times 10^{-5} \cancel{\text{g Pb}} \times \left(\frac{1 \cancel{\text{ mol de Pb}}}{206 \cancel{\text{ g Pb}}} \right) \times \left(\frac{1 \text{ mol U}}{1 \cancel{\text{ mol de Pb}}} \right) = 1{,}22 \times 10^{-7} \text{ mol U}$$

Por lo tanto, la cantidad total de U-238 presente originalmente en la roca es:

$$4{,}03 \times 10^{-7} \text{ mol} + 1{,}22 \times 10^{-7} \text{ mol} = 5{,}25 \times 10^{-7} \text{ mol U}$$

El tiempo que ha transcurrido desde que se formó la roca está dado por:

$$t = -\frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{N_t}{N_0} \right)$$

donde N_0 representa la cantidad original de U-238 y N_t representa la cantidad actual de U-238.

El U-238 decae en Pb-206 con una semivida de $4{,}5 \times 10^9$ años, por lo que la constante de decaimiento λ es:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0{,}693}{4{,}5 \times 10^9 \text{ y}} = 1{,}54 \times 10^{-10} \text{ y}^{-1}$$

Sustituyendo y resolviendo, tenemos:

$$t = -\frac{1}{1{,}54 \times 10^{-10} \text{ y}^{-1}} \ln \left(\frac{4{,}03 \times 10^{-7} \cancel{\text{ mol U}}}{5{,}25 \times 10^{-7} \cancel{\text{ mol U}}} \right) = 1{,}7 \times 10^9 \text{ y}$$

En consecuencia, la roca tiene aproximadamente 1.700 millones de años.

Compruebe lo aprendido

Una muestra de roca contiene $6{,}14 \times 10^{-4}$ g de Rb-87 y $3{,}51 \times 10^{-5}$ g de Sr-87. Calcule la edad de la roca. (La semivida del decaimiento β del Rb-87 es de $4{,}7 \times 10^{10}$ años).

Respuesta:
$3{,}7 \times 10^9$ a

21.4 Transmutación y energía nuclear

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir la síntesis de los nucleidos transuránicos.
- Explicar los procesos de fisión y fusión nuclear.
- Relacionar los conceptos de masa crítica y reacciones nucleares en cadena.
- Resumir los requisitos básicos de los reactores nucleares de fisión y fusión.

Tras el descubrimiento de la radiactividad, se creó el campo de la química nuclear, que se desarrolló rápidamente a principios del siglo XX. Una serie de nuevos descubrimientos en las décadas de 1930 y 1940, junto con la Segunda Guerra Mundial, se combinaron para dar paso a la Era Nuclear a mediados del siglo XX. Los científicos aprendieron a crear nuevas sustancias y se descubrió que ciertos isótopos de determinados elementos poseían la capacidad de producir cantidades de energía sin precedentes, con el potencial de causar enormes daños durante la guerra, así como de producir enormes cantidades de energía para las necesidades de la sociedad durante la paz.

Síntesis de nucleidos

La **transmutación nuclear** es la conversión de un nucleido en otro. Se produce por el decaimiento radiactivo de un núcleo o por la reacción de un núcleo con otra partícula. El primer núcleo artificial se produjo en el laboratorio de Ernest Rutherford en 1919 mediante una reacción de **transmutación**: el bombardeo de un tipo de núcleo con otros núcleos o con neutrones. Rutherford bombardeó átomos de nitrógeno con partículas α de alta velocidad procedentes de un isótopo radiactivo natural de radio y observó los protones resultantes de la reacción:

$$^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{17}_{8}\mathrm{O} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$$

Los núcleos ${}^{17}_{8}\mathrm{O}$ y ${}^{1}_{1}\mathrm{H}$ que se producen son estables, por lo que no ocurren más cambios (nucleares).

Para alcanzar las energías cinéticas necesarias para generar reacciones de transmutación, se utilizan dispositivos llamados **aceleradores de partículas**. Estos dispositivos utilizan campos magnéticos y eléctricos para aumentar la velocidad de las partículas nucleares. En todos los aceleradores, las partículas se mueven en el vacío para no colisionar con las moléculas de gas. Cuando se necesitan neutrones para las reacciones de transmutación, se obtienen de reacciones de decaimiento radiactivo o de diversas reacciones nucleares que se producen en los reactores nucleares. El siguiente artículo de "La química en la vida cotidiana" trata de un famoso acelerador de partículas que fue noticia en todo el mundo.

La química en la vida cotidiana

Acelerador de partículas del CERN

El laboratorio del CERN ("Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire", o Consejo Europeo de Investigación Nuclear), situado cerca de Ginebra, es el principal centro del mundo para la investigación de las partículas fundamentales que componen la materia. Contiene el Gran Colisionador de Hadrones (Large Hadron Collider, LHC), de 27 kilómetros (17 millas) de longitud y forma circular, el mayor acelerador de partículas del mundo (Figura 21.13). En el LHC, las partículas se elevan a altas energías y luego se hacen colisionar entre sí o con objetivos estacionarios a casi la velocidad de la luz. Se utilizan electroimanes superconductores para producir un fuerte campo magnético que guía las partículas alrededor del anillo. Detectores especializados y construidos a propósito observan y registran los resultados de estas colisiones, que luego son analizados por los científicos del CERN mediante potentes computadoras.



FIGURA 21.13 Se muestra una pequeña sección del LHC con trabajadores recorriéndolo (créditos: Christophe Delaere).

En 2012, el CERN anunció que los experimentos del LHC mostraban las primeras observaciones del bosón de Higgs: una partícula elemental que ayuda a explicar el origen de la masa en las partículas fundamentales. Este esperado descubrimiento fue noticia en todo el mundo y dio lugar a la concesión del Premio Nobel de Física 2013 a François Englert y Peter Higgs, que habían predicho la existencia de esta partícula casi 50 años antes.

ENLACE AL APRENDIZAJE

El famoso físico Brian Cox habla de su trabajo en el Gran Colisionador de Hadrones del CERN durante un recorrido (http://openstax.org/l/16tedCERN) entretenido y atractivo de este enorme proyecto y de la física que hay detrás.

Vea un breve video (http://openstax.org/l/16CERNvideo) del CERN en el que se describen los aspectos básicos del funcionamiento de sus aceleradores de partículas.

Antes de 1940, el elemento más pesado conocido era el uranio, cuyo número atómico es 92. Ahora, se han sintetizado y aislado muchos elementos artificiales, entre ellos varios a tan gran escala que han tenido un profundo efecto en la sociedad. Uno de ellos [el elemento 93, el neptunio (Np)] fue fabricado por primera vez en 1940 por McMillan y Abelson al bombardear uranio-238 con neutrones. La reacción crea uranio-239 inestable, con una semivida de 23,5 minutos, que luego decae en neptunio-239. El neptunio-239 también es radiactivo, con una semivida de 2,36 días, y decae en plutonio-239. Las reacciones nucleares son:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{239}_{92}\mathrm{U}$$

$$^{239}_{92}\mathrm{U} \longrightarrow {}^{239}_{93}\mathrm{Np} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} \qquad \text{semivida} = 23{,}5\ \text{min}$$

$$^{239}_{93}\mathrm{Np} \longrightarrow {}^{239}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} \qquad \text{semivida} = 2{,}36\ \text{días}$$

En la actualidad, el plutonio se forma principalmente en los reactores nucleares como subproducto durante la fisión del U-235. Durante este proceso de fisión se liberan neutrones adicionales (vea la siguiente sección), algunos de los cuales se combinan con núcleos de U-238 para formar uranio-239; este se somete a decaimiento β para formar neptunio-239, que a su vez se somete a decaimiento β para formar plutonio-239, como se ilustra en las tres ecuaciones anteriores. Estos procesos se resumen en la ecuación:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{239}_{92}\mathrm{U} \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}_{93}\mathrm{Np} \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}_{94}\mathrm{Pu}$$

Los isótopos más pesados del plutonio (Pu-240, Pu-241 y Pu-242) también se producen cuando los núcleos más ligeros de plutonio capturan neutrones. Una parte de este plutonio altamente radiactivo se utiliza para fabricar armas militares; el resto representa un grave problema de almacenamiento porque tiene semividas de miles a cientos de miles de años.

Aunque no se han preparado en la misma cantidad que el plutonio, se han producido muchos otros núcleos sintéticos. La medicina nuclear se ha desarrollado a partir de la capacidad de convertir átomos de un tipo en otros tipos de átomos. Actualmente se utilizan isótopos radiactivos de varias docenas de elementos para aplicaciones médicas. La radiación producida por su decaimiento se utiliza para obtener imágenes o tratar diversos órganos o partes del cuerpo, entre otros usos.

Los elementos más allá del elemento 92 (uranio) se denominan **elementos transuránicos**. Al momento de redactar este artículo se han producido 22 elementos transuránicos, reconocidos oficialmente por la IUPAC). Otros elementos tienen reivindicaciones de formación que están a la espera de aprobación. Algunos de estos elementos se muestran en la Tabla 21.3.

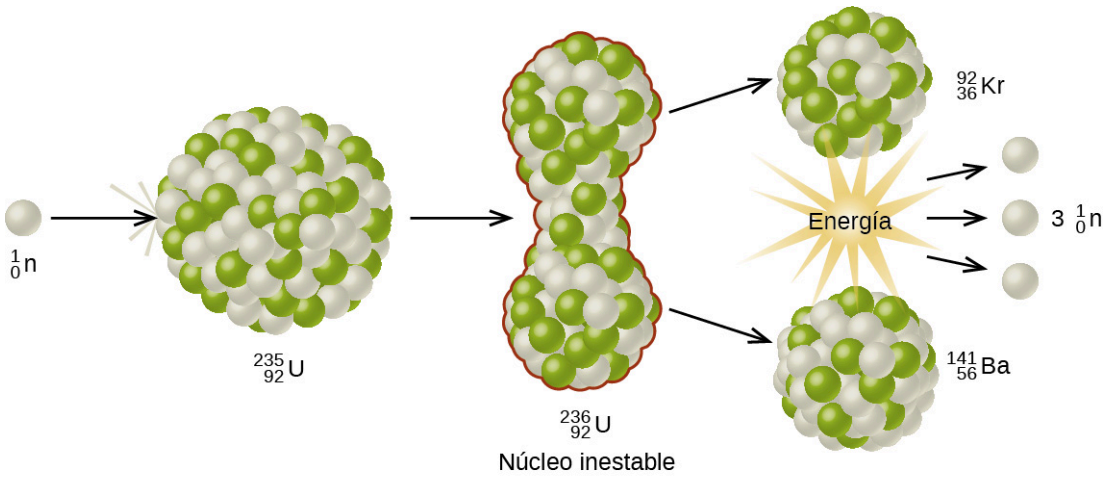
Preparación de algunos elementos transuránicos

Nombre	Símbolo	Número atómico	Reacción
americio	Am	95	$^{239}_{94}\text{Pu} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{240}_{95}\text{Am} + {}^{0}_{-1}\text{e}$
curio	Cm	96	$^{239}_{94}\text{Pu} + {}^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow {}^{242}_{96}\text{Cm} + {}^{1}_{0}\text{n}$
californio	Cf	98	$^{242}_{96}\text{Cm} + {}^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow {}^{245}_{98}\text{Cf} + {}^{1}_{0}\text{n}$
einstenio	Es	99	$^{238}_{92}\text{U} + 15\,{}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{253}_{99}\text{Es} + 7\,{}^{0}_{-1}\text{e}$
mendelevio	Md	101	$^{253}_{99}\text{Es} + {}^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow {}^{256}_{101}\text{Md} + {}^{1}_{0}\text{n}$
nobelio	No	102	$^{246}_{96}\text{Cm} + {}^{12}_{6}\text{C} \longrightarrow {}^{254}_{102}\text{No} + 4\,{}^{1}_{0}\text{n}$
rutherfordio	Rf	104	$^{249}_{98}\text{Cf} + {}^{12}_{6}\text{C} \longrightarrow {}^{257}_{104}\text{Rf} + 4\,{}^{1}_{0}\text{n}$
seaborgio	Sg	106	$^{206}_{82}\text{Pb} + {}^{54}_{24}\text{Cr} \longrightarrow {}^{257}_{106}\text{Sg} + 3\,{}^{1}_{0}\text{n}$ $^{249}_{98}\text{Cf} + {}^{18}_{8}\text{O} \longrightarrow {}^{263}_{106}\text{Sg} + 4\,{}^{1}_{0}\text{n}$
meitnerio	Mt	107	$^{209}_{83}\text{Bi} + {}^{58}_{26}\text{Fe} \longrightarrow {}^{266}_{109}\text{Mt} + {}^{1}_{0}\text{n}$

TABLA 21.3

Fisión nuclear

Muchos elementos más pesados con energías de enlace más pequeñas por nucleón pueden descomponerse en elementos más estables que tienen números de masa intermedios y energías de enlace más grandes por nucleón, es decir, números de masa y energías de enlace por nucleón que están más cerca del "pico" del gráfico de energía de enlace cerca de 56 (ver la Figura 21.3). A veces también se producen neutrones. Esta descomposición se denomina **fisión**, es decir, la ruptura de un núcleo grande en trozos más pequeños. La ruptura es más bien aleatoria con la formación de un gran número de productos diferentes. La fisión no se produce de forma natural, sino que se induce mediante el bombardeo con neutrones. La primera fisión nuclear de la que se tiene constancia se produjo en 1939, cuando tres científicos alemanes, Lise Meitner, Otto Hahn y Fritz Strassman, bombardearon átomos de uranio-235 con neutrones de movimiento lento que dividieron los núcleos de U-238 en fragmentos más pequeños, formados por varios neutrones y elementos cercanos a la mitad de la tabla periódica. Desde entonces, se ha observado la fisión en muchos otros isótopos, incluso la mayoría de los isótopos de actínidos que tienen un número impar de neutrones. En la Figura 21.14 se observa una reacción de fisión nuclear.



$$^{235}_{92}U + {}^{0}_{1}n \longrightarrow {}^{236}_{92}U \longrightarrow {}^{141}_{36}Ba + {}^{92}_{36}Kr + 3\ {}^{1}_{0}n$$

FIGURA 21.14 Cuando un neutrón lento choca con un núcleo fisionable de U-235, es absorbido y forma un núcleo inestable de U-236. A continuación, el núcleo de U-236 se rompe rápidamente en dos núcleos más pequeños (en este caso, Ba-141 y Kr-92) junto con varios neutrones (normalmente dos o tres), y libera una gran cantidad de energía.

Entre los productos de la reacción de fisión de Meitner, Hahn y Strassman se encontraban el bario, el criptón, el lantano y el cerio, todos ellos con núcleos más estables que el uranio-235. Desde entonces, se han observado cientos de isótopos diferentes entre los productos de las sustancias fisionables. Algunas de las muchas reacciones que se producen para el U-235, y un gráfico que muestra la distribución de sus productos de fisión y sus rendimientos, se muestran en la Figura 21.15. Se han observado reacciones de fisión similares con otros isótopos del uranio, así como con una variedad de otros isótopos como los del plutonio.

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{236}_{92}U \longrightarrow {}^{90}_{38}Sr + {}^{144}_{54}Xe + 2\ {}^{1}_{0}n$$

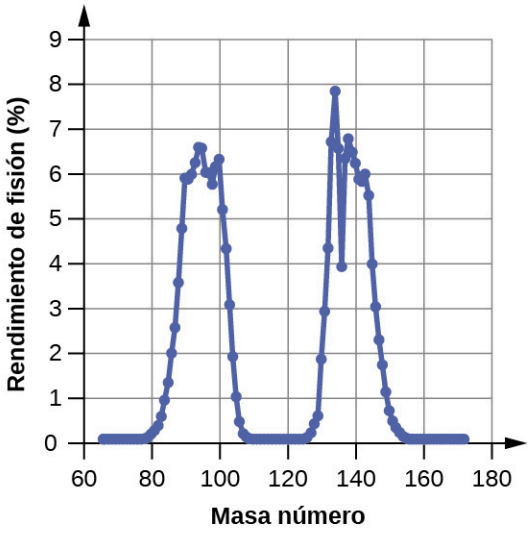
$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{236}_{92}U \longrightarrow {}^{87}_{35}Br + {}^{146}_{57}La + 3\ {}^{1}_{0}n$$

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{236}_{92}U \longrightarrow {}^{96}_{37}Rb + {}^{137}_{55}Cs + 3\ {}^{1}_{0}n$$

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{236}_{92}U \longrightarrow {}^{137}_{52}Te + {}^{97}_{40}Zr + 2\ {}^{1}_{0}n$$

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{236}_{92}U \longrightarrow {}^{141}_{56}Ba + {}^{92}_{36}Kr + 3\ {}^{1}_{0}n$$

(a)



(b)

FIGURA 21.15 (a) La fisión nuclear del U-235 produce una serie de productos de fisión. (b) Los productos de fisión más grandes del U-235 son típicamente un isótopo con un número de masa alrededor de 85 a 105, y otro isótopo con un número de masa que es aproximadamente un 50 % mayor, es decir, alrededor de 130 a 150.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Vea este enlace (http://openstax.org/l/16fission) que describe una simulación de la fisión nuclear.

La fisión de elementos pesados produce una enorme cantidad de energía. Por ejemplo, cuando un mol de U-235 sufre una fisión, los productos pesan unos 0,2 gramos menos que los reactivos; esta masa "perdida" se convierte en una cantidad muy grande de energía, unos $1{,}8 \times 10^{10}$ kJ por mol de U-235. Las reacciones de fisión nuclear producen ingentes cantidades de energía en comparación con las reacciones químicas. La fisión de 1 kilogramo de

uranio-235, por ejemplo, produce aproximadamente 2,5 millones de veces más energía que la producida por la combustión de 1 kilogramo de carbón.

Como se ha descrito anteriormente, al someterse a la fisión el U-235 produce dos núcleos "de tamaño medio" y dos o tres neutrones. Estos neutrones pueden provocar la fisión de otros átomos de uranio-235, que a su vez proporcionan más neutrones que pueden provocar la fisión de aún más núcleos, y así sucesivamente. Si esto ocurre, tenemos una **reacción en cadena** (vea la Figura 21.16). Por otro lado, si demasiados neutrones escapan del material en bruto sin interactuar con un núcleo, no se producirá ninguna reacción en cadena.

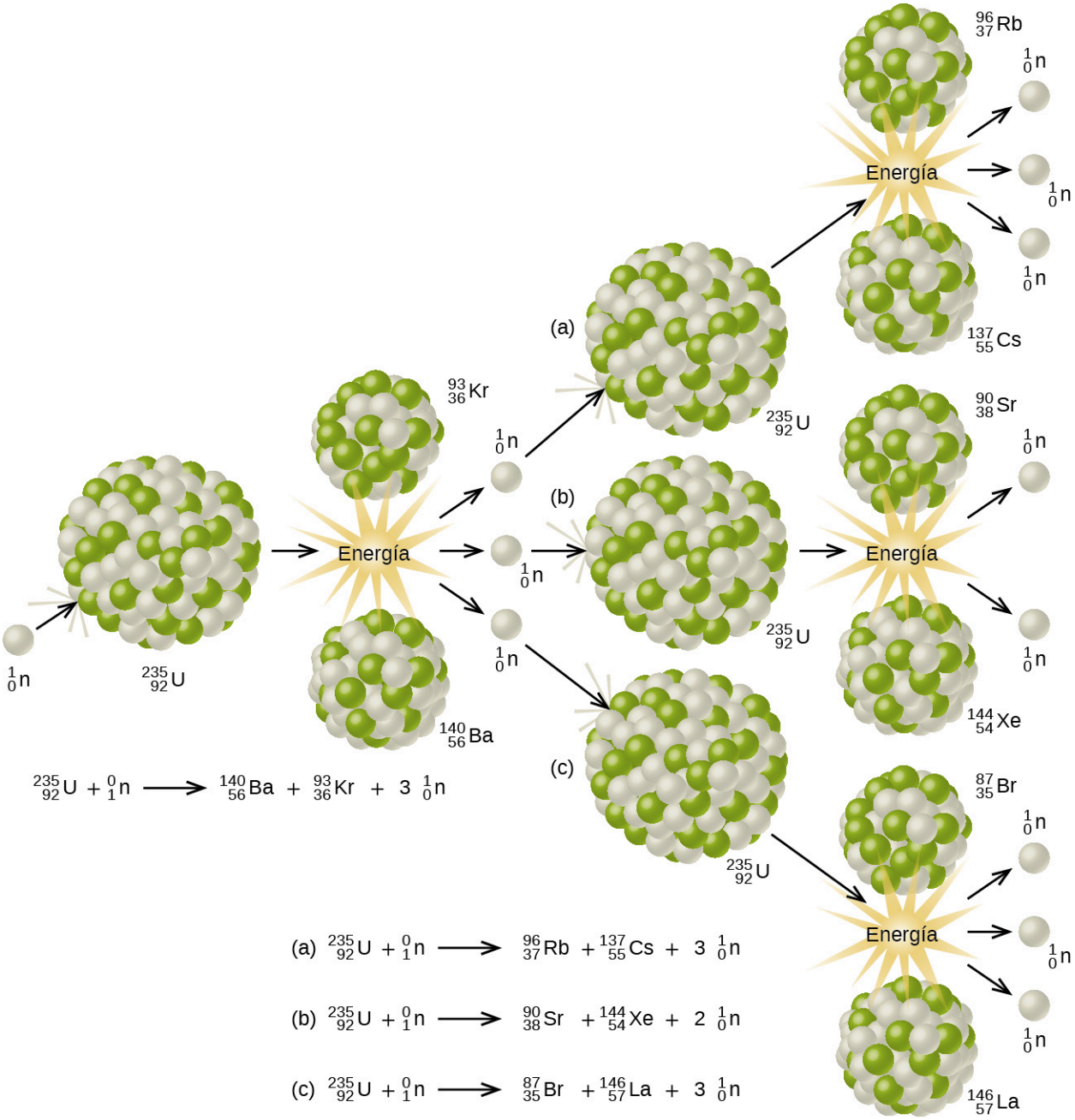


FIGURA 21.16 La fisión de un núcleo grande, como el U-235, produce dos o tres neutrones, cada uno de los cuales es capaz de provocar la fisión de otro núcleo mediante las reacciones indicadas. Si este proceso continúa, se produce una reacción nuclear en cadena.

Se dice que el material que puede mantener una reacción nuclear en cadena de fisión es **fisionable** o **fisible**. (Técnicamente, el material fisible puede sufrir fisión con neutrones de cualquier energía, mientras que el material fisible requiere neutrones de alta energía). La fisión nuclear se convierte en autosostenible cuando el número de neutrones producidos por la fisión es igual o superior al número de neutrones absorbidos por los núcleos en división

más el número que escapa a los alrededores. La cantidad de un material fisible que soportará una reacción en cadena autosostenida es una **masa crítica**. La cantidad de material fisible que no puede mantener una reacción en cadena es una **masa subcrítica**. La cantidad de material en la que hay una tasa de fisión creciente se conoce como **masa supercrítica**. La masa crítica depende del tipo de material: su pureza, la temperatura, la forma de la muestra y cómo se controlan las reacciones neutrónicas (Figura 21.17).

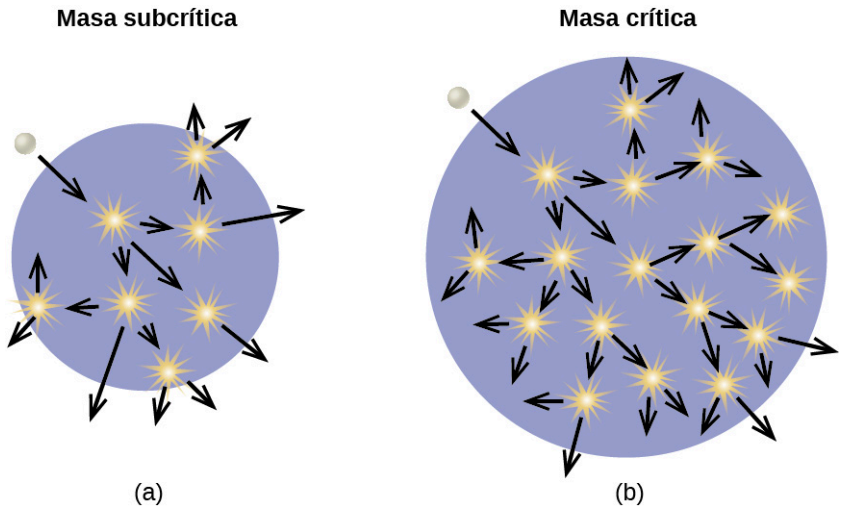


FIGURA 21.17 (a) En la masa subcrítica, el material fisionable es demasiado pequeño y deja escapar demasiados neutrones del material, por lo que no se produce una reacción en cadena. (b) En la masa crítica, un número suficientemente grande de neutrones en el material fisionable induce la fisión para crear una reacción en cadena.

Una bomba atómica (Figura 21.18) contiene varios kilos de material fisible, $^{235}_{92}\mathrm{U}$ o $^{239}_{94}\mathrm{Pu}$, una fuente de neutrones, y un dispositivo explosivo para comprimirla rápidamente en un pequeño volumen. Cuando el material fisible está en trozos pequeños, la proporción de neutrones que escapan a través de la superficie relativamente grande es grande, y no se produce ninguna reacción en cadena. Cuando los pequeños trozos de material fisible se juntan rápidamente para formar un cuerpo con una masa mayor que la masa crítica, el número relativo de neutrones que escapan disminuye, y se produce una reacción en cadena y una explosión.

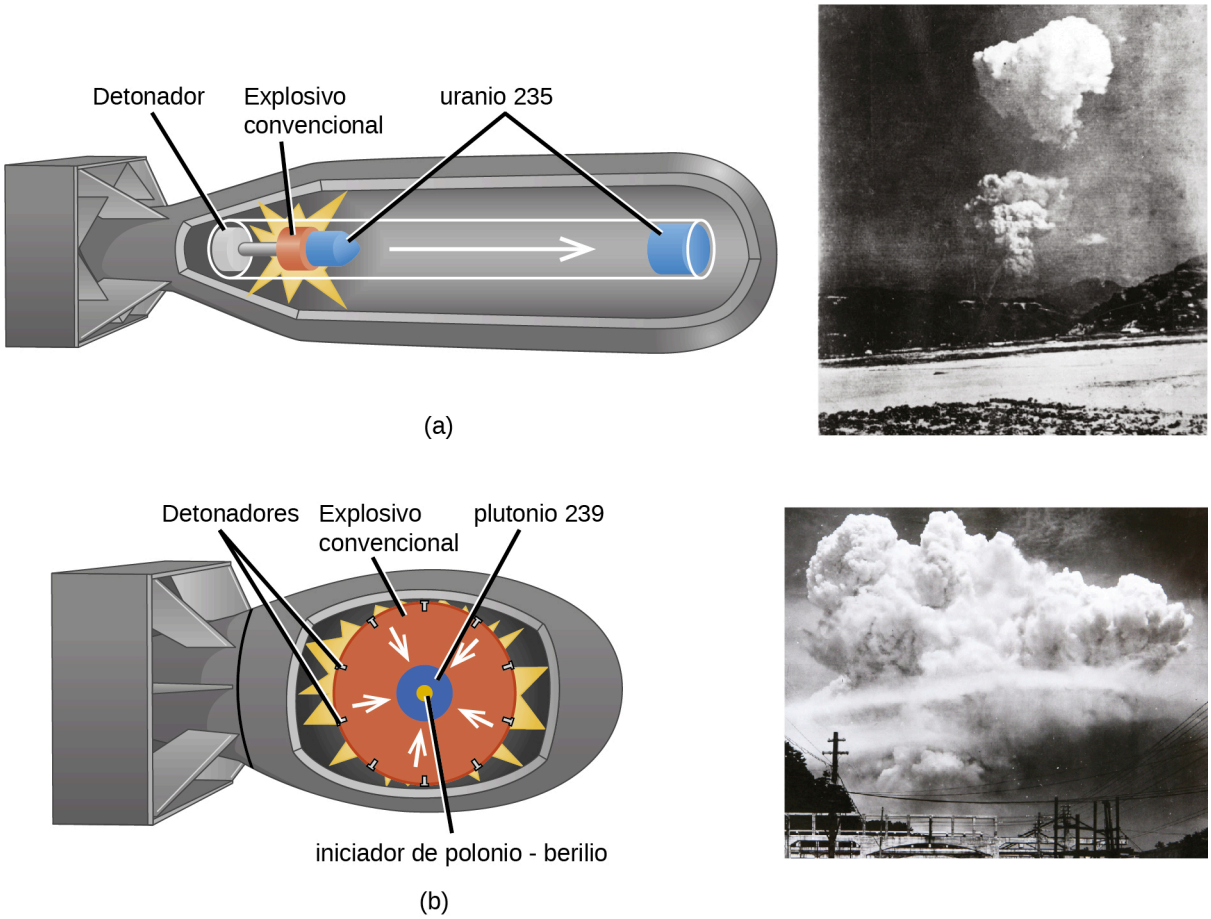


FIGURA 21.18 (a) La bomba de fisión nuclear que destruyó Hiroshima el 6 de agosto de 1945, consistía en dos masas subcríticas de U-235, en las que se utilizaron explosivos convencionales para disparar una de las masas subcríticas dentro de la otra, creando la masa crítica para la explosión nuclear. (b) La bomba de plutonio que destruyó Nagasaki el 9 de agosto de 1945, consistía en una esfera hueca de plutonio que fue rápidamente comprimida por explosivos convencionales. Esto condujo a una concentración de plutonio en el centro que era mayor que la masa crítica necesaria para la explosión nuclear.

Reactores de fisión

Las reacciones en cadena de materiales fisibles pueden controlarse y sostenerse sin ninguna explosión en un **reactor nuclear** (Figura 21.19). Todo reactor nuclear que produzca energía mediante la fisión de uranio o plutonio por bombardeo de neutrones deberá tener al menos cinco componentes: combustible nuclear formado por material fisionable, un moderador nuclear, refrigerante del reactor, varillas de control y un sistema de blindaje y contención. Más adelante hablaremos de estos componentes con más detalle. El reactor funciona al separar el material nuclear fisible de forma que no se pueda formar una masa crítica, controlando tanto el flujo como la absorción de neutrones para permitir el cierre de las reacciones de fisión. En un reactor nuclear utilizado para la producción de electricidad, la energía liberada por las reacciones de fisión queda atrapada como energía térmica y se utiliza para hervir agua y producir vapor. El vapor se utiliza para hacer girar una turbina, que acciona un generador para la producción de electricidad.

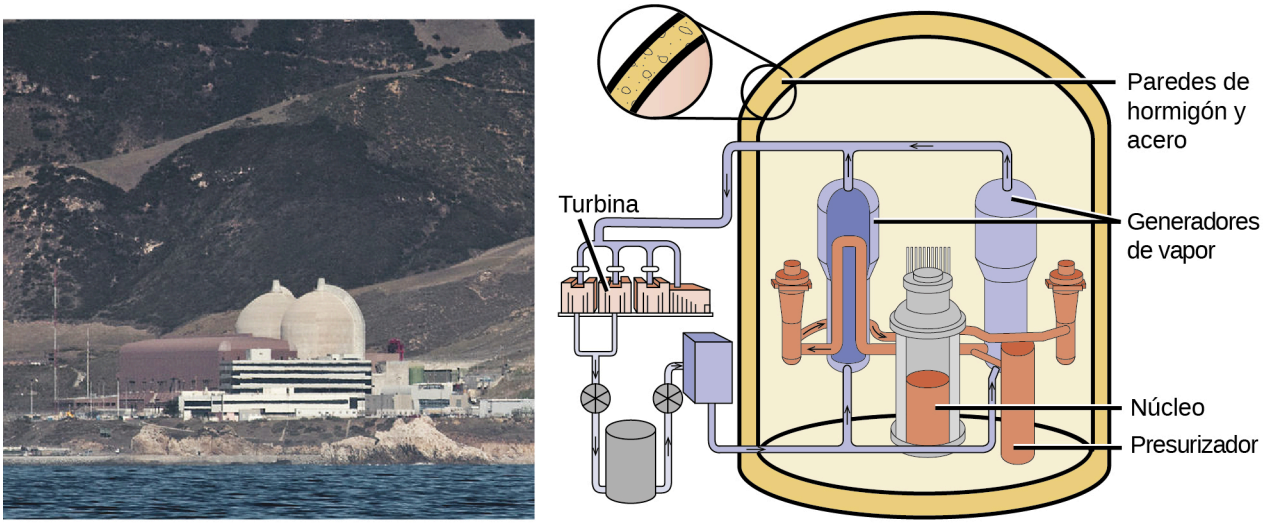


FIGURA 21.19 (a) La central nuclear Diablo Canyon, cerca de San Luis Obispo, es la única que funciona actualmente en California. Las cúpulas son las estructuras de contención de los reactores nucleares, y el edificio marrón alberga la turbina donde se genera la electricidad. El agua del mar se utiliza para la refrigeración. (b) Diablo Canyon utiliza un reactor de agua presurizada: uno de los pocos diseños de reactores de fisión que se utilizan en todo el mundo, para producir electricidad. La energía de las reacciones de fisión nuclear en el núcleo calienta el agua en un sistema cerrado y presurizado. El calor de este sistema produce vapor que acciona una turbina, que a su vez produce electricidad (créditos: a: modificación del trabajo de "Mike" Michael L. Baird; b: modificación del trabajo de la Comisión Reguladora Nuclear).

Combustibles nucleares

El **combustible nuclear** consiste en un isótopo fisible, como el uranio-235, que deberá estar presente en cantidad suficiente para proporcionar una reacción en cadena autosostenible. En los Estados Unidos, los minerales de uranio contienen entre un 0,05 y un 0,3 % del óxido de uranio U_3O_8; el uranio del mineral es aproximadamente un 99,3 % de U-238 no fisible y solo un 0,7 % de U-235 fisible. Los reactores nucleares requieren un combustible con una concentración de U-235 superior a la que se encuentra en la naturaleza; normalmente se enriquece para que tenga alrededor del 5 % de la masa de uranio como U-235. Con esta concentración, no es posible alcanzar la masa supercrítica necesaria para una explosión nuclear. El uranio puede enriquecerse por difusión gaseosa (el único método que se utiliza actualmente en los EE. UU.), mediante una centrifugadora de gas o por separación láser.

En la planta de enriquecimiento por difusión gaseosa donde se prepara el combustible U-235, el gas UF_6 (hexafluoruro de uranio) a baja presión se mueve a través de barreras que tienen agujeros apenas lo suficientemente grandes para que el UF_6 pase. Las moléculas de $^{235}UF_6$, un poco más ligeras, se difunden a través de la barrera con mayor rapidez que las moléculas de $^{238}UF_6$, más pesadas. Este proceso se repite a través de cientos de barreras, aumentando gradualmente la concentración de $^{235}UF_6$ hasta el nivel que necesita el reactor nuclear. La base de este proceso, la ley de Graham, se describe en el capítulo sobre los gases. El gas UF_6 enriquecido se recoge, se enfría hasta que se solidifica y se lleva a una instalación de fabricación donde se convierte en elementos combustibles. Cada elemento combustible está formado por varillas de combustible que contienen muchos gránulos de combustible de uranio enriquecido (normalmente UO_2) del tamaño de un dedal. Los reactores nucleares modernos pueden contener hasta 10 millones de gránulos de combustible. La cantidad de energía de cada uno de estos gránulos equivale a la de casi una tonelada de carbón o 150 galones de petróleo.

Moderadores nucleares

Los neutrones que producen las reacciones nucleares se mueven demasiado rápido para provocar la fisión (vea la Figura 21.17). Primero deberán frenarse para que los absorba el combustible y así producir reacciones nucleares adicionales. El **moderador nuclear** es una sustancia que ralentiza los neutrones hasta una velocidad lo suficientemente baja como para provocar la fisión. Los primeros reactores utilizaban grafito de gran pureza como moderador. Los reactores modernos de los EE. UU. utilizan exclusivamente agua pesada ($^2_1H_2O$) o agua ligera (H_2O ordinario), mientras que algunos reactores de otros países utilizan otros materiales, como dióxido de carbono, berilio o grafito.

Refrigerantes del reactor

El **refrigerante del reactor** nuclear se utiliza para transportar el calor producido por la reacción de fisión a una caldera y una turbina externas, donde se transforma en electricidad. A menudo se utilizan dos bucles de refrigerante superpuestos; esto contrarresta la transferencia de radiactividad del reactor al bucle de refrigerante primario. Todas las centrales nucleares de los EE. UU. utilizan agua como refrigerante. Otros refrigerantes son el sodio fundido, el plomo, una mezcla de plomo y bismuto o las sales fundidas.

Varillas de control

Los reactores nucleares utilizan **varillas de control** (Figura 21.20) para controlar la tasa de fisión del combustible nuclear al ajustar el número de neutrones lentos presentes para mantener la tasa de la reacción en cadena en un nivel seguro. Las varillas de control están hechas de boro, cadmio, hafnio u otros elementos capaces de absorber neutrones. El boro-10, por ejemplo, absorbe neutrones mediante una reacción que produce litio-7 y partículas alfa:

$$^{10}_{5}\mathrm{B} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$$

Cuando los conjuntos de varillas de control se insertan en el elemento de combustible del núcleo del reactor, absorben una mayor fracción de los neutrones lentos, con lo que se ralentiza el ritmo de la reacción de fisión y se reduce la potencia producida. Por el contrario, si se retiran las varillas de control, se absorben menos neutrones y aumentan la tasa de fisión y la producción de energía. En caso de emergencia, la reacción en cadena se corta al introducir completamente todas las varillas de control en el núcleo nuclear entre las varillas de combustible.

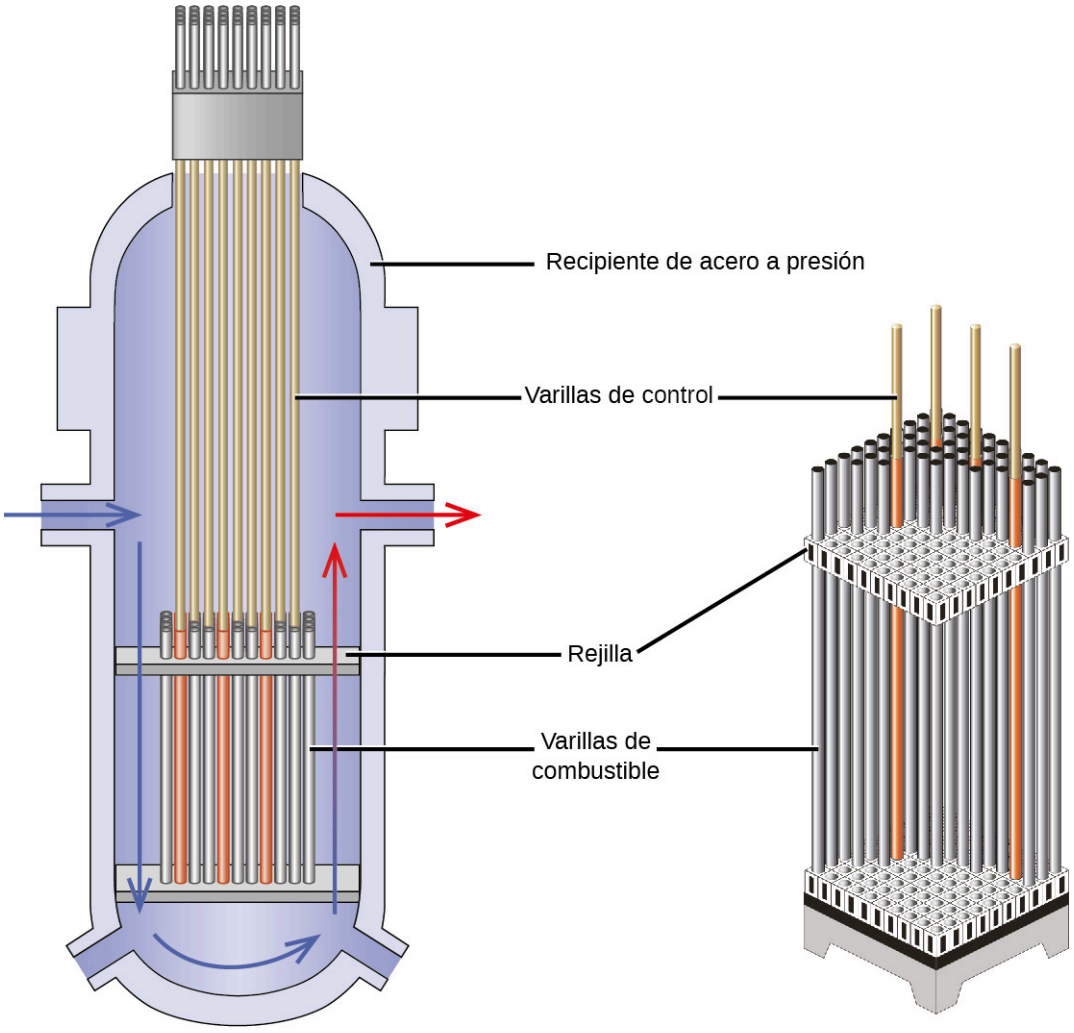


FIGURA 21.20 El núcleo del reactor nuclear mostrado en (a) contiene el ensamblaje de varillas de combustible y varillas de control que se

muestra en (b) (créditos: modificación del trabajo de E. Generalic, http://glossary.periodni.com/glossary.php?en=control+rod).

Sistema de blindaje y contención

Un reactor nuclear en funcionamiento genera neutrones y otras radiaciones. Incluso cuando está apagado, los productos de decaimiento son radiactivos. Además, un reactor en funcionamiento está térmicamente muy caliente, y las altas presiones resultan de la circulación de agua u otro refrigerante a través de este. Por lo tanto, el reactor deberá soportar altas temperaturas y presiones, así como proteger a los operarios de la radiación. Los reactores están equipados con un **sistema de contención** (o escudo) que consta de tres partes:

1. El recipiente del reactor, una carcasa de acero de entre 3 y 20 centímetros de espesor que, junto con el moderador, absorbe gran parte de la radiación producida por el reactor.
2. Un escudo principal de 1 a 3 metros de hormigón de alta densidad.
3. Un escudo para el personal, hecho de un material más ligero, que protege a los operarios de los rayos γ, así como de los rayos X.

Además, los reactores suelen estar cubiertos por una cúpula de acero u hormigón, diseñada para contener cualquier material radiactivo que pueda liberarse por un accidente del reactor.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Haga clic aquí para ver un video de 3 minutos (http://openstax.org/l/16nucreactors) del Instituto de Energía Nuclear sobre el funcionamiento de los reactores nucleares.

Las centrales nucleares están diseñadas de tal manera que no puedan formar ninguna masa supercrítica de material fisionable y, por ende, no puedan crear ninguna explosión nuclear. No obstante, como lo ha demostrado la historia, las fallas en los sistemas y las salvaguardias pueden provocar accidentes catastróficos, como explosiones químicas y fusiones nucleares (daños en el núcleo del reactor por recalentamiento). El siguiente artículo de "La química en la vida cotidiana" explora tres incidentes infames de fusión.

La química en la vida cotidiana

Accidentes nucleares

La importancia de la refrigeración y la contención se pone de manifiesto en los tres grandes accidentes ocurridos con los reactores de las centrales nucleares de los Estados Unidos (Three Mile Island), la antigua Unión Soviética (Chernóbil) y Japón (Fukushima).

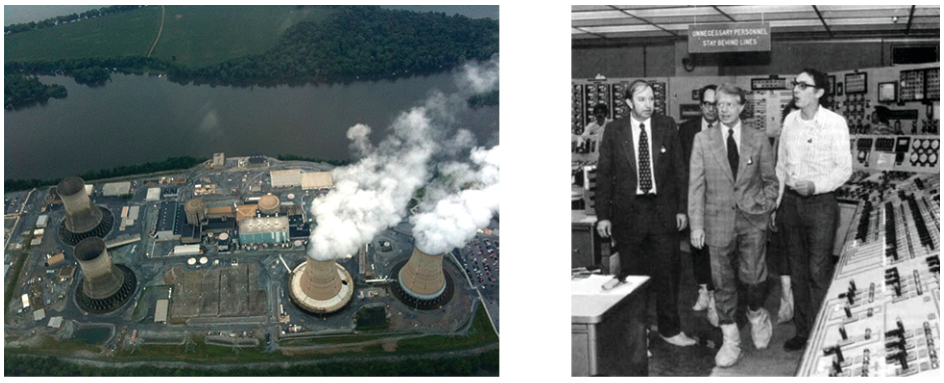
En marzo de 1979, el sistema de refrigeración del reactor de la Unidad 2 de la central nuclear de Three Mile Island, en Pensilvania, falló y el agua de refrigeración se derramó del reactor al suelo del edificio de contención. Después de que las bombas se detuvieran, los reactores se recalentaron debido al elevado calor de decaimiento radiactivo producido en los primeros días después de la parada del reactor nuclear. La temperatura del núcleo subió hasta al menos 2200 °C, y la parte superior comenzó a derretirse. Además, el revestimiento de aleación de circonio de las varillas de combustible comenzó a reaccionar con el vapor y produjo hidrógeno:

$$\mathrm{Zr}(s) + 2\mathrm{H_2O}(g) \longrightarrow \mathrm{ZrO_2}(s) + 2\mathrm{H_2}(g)$$

El hidrógeno se acumuló en el edificio de confinamiento y se temió que hubiera peligro de explosión de la mezcla de hidrógeno y aire en el edificio. En consecuencia, se expulsó del edificio gas hidrógeno y gases radiactivos (principalmente criptón y xenón). En una semana se restableció la circulación del agua de refrigeración y el núcleo comenzó a enfriarse. La planta estuvo cerrada durante casi 10 años durante el proceso de limpieza.

Aunque el vertido cero de material radiactivo es deseable, el vertido de criptón y xenón radiactivos, como ocurrió en la central de Three Mile Island, es uno de los más tolerables. Estos gases se dispersan fácilmente en la atmósfera y, por ende, no producen zonas altamente radiactivas. Además, son gases nobles y no se incorporan a la materia vegetal y animal en la cadena alimentaria. Efectivamente, ninguno de los elementos pesados del núcleo del reactor se liberó al medio ambiente, y no fue necesaria la limpieza de la zona fuera del

edificio de contención (Figura 21.21).



(a) (b)

FIGURA 21.21 (a) En esta foto de 2010 de Three Mile Island, se ven a la izquierda las estructuras restantes del reactor dañado de la Unidad 2, mientras que el reactor separado de la Unidad 1, que no resultó afectado en el accidente, sigue generando energía hasta el día de hoy (derecha). (b) El presidente Jimmy Carter visitó la sala de control de la Unidad 2 unos días después del accidente en 1979.

Otro gran accidente nuclear en el que se vio implicado un reactor ocurrió en abril de 1986, en la central nuclear de Chernóbil, en Ucrania, que aún formaba parte de la antigua Unión Soviética. Mientras funcionaba a baja potencia durante un experimento no autorizado con algunos de sus dispositivos de seguridad apagados, uno de los reactores de la central se desestabilizó. La reacción en cadena se volvió incontrolable y aumentó hasta un nivel muy superior al que el reactor estaba diseñado. La presión del vapor en el reactor se elevó entre 100 y 500 veces la presión de plena potencia y rompió el reactor. Debido a que el reactor no estaba encerrado en un edificio de contención, se expulsó una gran cantidad de material radiactivo. Adicionalmente, se liberaron más productos de fisión, ya que el moderador de grafito (carbono) del núcleo se encendió y ardió. El incendio fue controlado, pero más de 200 trabajadores de la planta y bomberos experimentaron una enfermedad aguda por radiación y al menos 32 murieron pronto por los efectos de la radiación. Se prevé que se produzcan unas 4.000 muertes más entre los trabajadores de emergencias y los antiguos residentes de Chernóbil por cáncer y leucemia inducidos por la radiación. Desde entonces, el reactor ha sido encapsulado en acero y hormigón: una estructura ahora en ruinas, conocida como el sarcófago. Casi 30 años después, aún persisten importantes problemas de radiación en la zona, y Chernóbil sigue siendo en gran medida un terreno baldío.

En 2011, un terremoto de 9,0 grados de magnitud y el consiguiente tsunami dañaron ostensiblemente la central nuclear de Fukushima Daiichi, en Japón. Los tres reactores que estaban en funcionamiento en ese momento se apagaron automáticamente, y los generadores de emergencia entraron en funcionamiento para alimentar los sistemas electrónicos y de refrigeración. Sin embargo, el tsunami inundó rápidamente los generadores de emergencia y cortó la alimentación de las bombas que hacían circular el agua de refrigeración a través de los reactores. El vapor a alta temperatura de los reactores reaccionó con la aleación de circonio para producir gas hidrógeno. El gas se escapó al edificio de contención y la mezcla de hidrógeno y aire explotó. Se liberó material radiactivo de los recipientes de contención como resultado de la ventilación deliberada para reducir la presión del hidrógeno, la descarga deliberada de agua refrigerante en el mar y eventos accidentales o descontrolados.

Una zona de evacuación alrededor de la planta dañada se extendía a más de 12,4 millas de distancia, y se estima que 200.000 personas fueron evacuadas de la zona. Las 48 centrales nucleares de Japón se cerraron posteriormente, y permanecían cerradas en diciembre de 2014. Desde la catástrofe, la opinión pública ha pasado de estar mayoritariamente a favor a estar mayoritariamente en contra de aumentar el uso de las centrales nucleares, mientras que la reanudación del programa de energía atómica de Japón sigue estancada (Figura 21.22).



FIGURA 21.22 (a) Tras el accidente, hubo que retirar los residuos contaminados, y (b) se estableció una zona de evacuación alrededor de la central en las zonas que recibieron fuertes dosis de lluvia radiactiva (créditos a: modificación del trabajo de "Live Action Hero"/Flickr).

La energía que genera un reactor alimentado con uranio enriquecido es el resultado de la fisión del uranio, así como de la fisión del plutonio que se produce durante el funcionamiento del reactor. Como se ha comentado anteriormente, el plutonio se forma a partir de la combinación de neutrones y el uranio del combustible. En cualquier reactor nuclear, apenas el 0,1 % de la masa del combustible se convierte en energía. El otro 99,9 % permanece en las varillas de combustible como productos de fisión y combustible no utilizado. Todos los productos de fisión absorben neutrones y, tras un periodo que se prolonga desde varios meses hasta varios años, según el reactor, los productos de fisión deberán eliminarse al cambiar las varillas de combustible. De lo contrario, la concentración de estos productos de fisión aumentaría y absorbería más neutrones hasta que el reactor no pudiera seguir funcionando.

Las varillas de combustible gastadas contienen una variedad de productos, que consisten en núcleos inestables cuyo número atómico oscila entre 25 y 60, algunos elementos transuránicos, incluidos el plutonio y el americio, e isótopos de uranio sin reaccionar. Los núcleos inestables y los isótopos transuránicos confieren al combustible gastado un nivel de radiactividad peligrosamente alto. Los isótopos de larga vida necesitan miles de años para decaer hasta un nivel seguro. El destino final del reactor nuclear como fuente importante de energía en los Estados Unidos depende probablemente de que se pueda desarrollar una técnica política y científicamente satisfactoria para procesar y almacenar los elementos de las varillas de combustible gastado.

ENLACE AL APRENDIZAJE

Explore la información en este enlace (http://openstax.org/l/16wastemgmt) para conocer los enfoques de la gestión de los residuos nucleares.

Fusión nuclear y reactores de fusión

El proceso de conversión de núcleos muy ligeros en núcleos más pesados también va acompañado de la conversión de masa en grandes cantidades de energía. Dicho proceso recibe el nombre de **fusión**. La principal fuente de energía del sol es una reacción de fusión neta en la que cuatro núcleos de hidrógeno se fusionan y producen un núcleo de helio y dos positrones. Se trata de una reacción neta de una serie de acontecimientos más complicados:

$$4\,{}^{1}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + 2\,{}^{0}_{+1}\mathrm{e}^{+}$$

Un núcleo de helio tiene una masa que es un 0,7 % menor que la de cuatro núcleos de hidrógeno; esta masa perdida se convierte en energía durante la fusión. Esta reacción produce alrededor de $3{,}6 \times 10^{11}$ kJ de energía por mol de ${}^{4}_{2}\mathrm{He}$ producido. Esto es algo mayor que la energía producida por la fisión nuclear de un mol de U-235 ($1{,}8 \times 10^{10}$ kJ), y más de 3 millones de veces mayor que la energía producida por la combustión (química) de un mol de octano (5471 kJ).

Se ha determinado que los núcleos de los isótopos pesados del hidrógeno, un deuterón, ${}^{2}_{1}\mathrm{H}$ y un tritón, ${}^{3}_{1}\mathrm{H}$, se

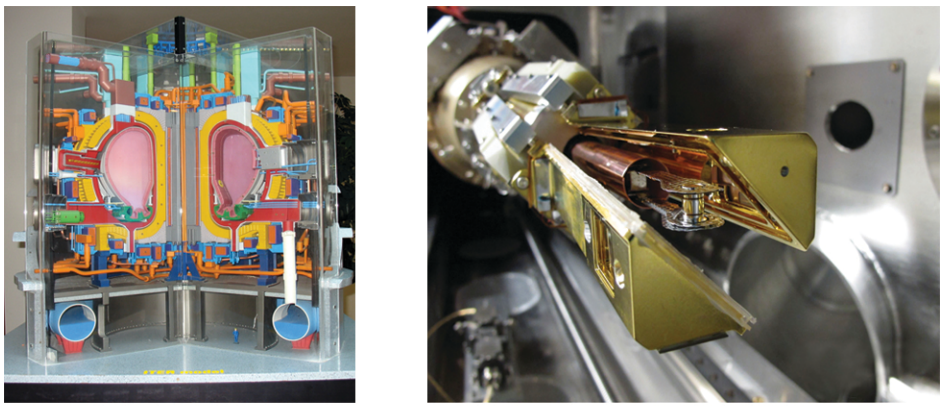
fusionan a temperaturas extremadamente altas (fusión termonuclear). Forman un núcleo de helio y un neutrón:

$$^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$$

Este cambio procede con una pérdida de masa de 0,0188 u, que corresponde a la liberación de $1{,}69 \times 10^{9}$ kilojulios por mol de $^{4}_{2}\mathrm{He}$ formado. La altísima temperatura es necesaria para que los núcleos tengan la suficiente energía cinética para superar las fortísimas fuerzas de repulsión resultantes de las cargas positivas de sus núcleos y puedan colisionar.

Las reacciones de fusión útiles requieren temperaturas muy elevadas para su iniciación: unos 15.000.000 K o más. A estas temperaturas, todas las moléculas se disocian en átomos y estos se ionizan, formando el plasma. Estas condiciones se dan en un número extremadamente grande de lugares en todo el universo: las estrellas se alimentan de la fusión. Los seres humanos ya han descubierto cómo crear temperaturas lo suficientemente altas como para lograr la fusión a gran escala en las armas termonucleares. Un arma termonuclear, como una bomba de hidrógeno, contiene una bomba de fisión nuclear que, al explotar, desprende suficiente energía para producir las altísimas temperaturas necesarias para que se produzca la fusión.

Otra forma mucho más beneficiosa de crear reacciones de fusión es en un reactor de **fusión**, un reactor nuclear en el que se controlan las reacciones de fusión de núcleos ligeros. Dado que ningún material sólido es estable a tan altas temperaturas, los dispositivos mecánicos no pueden contener el plasma en el que se producen las reacciones de fusión. Dos técnicas para contener el plasma a la densidad y temperatura necesarias para una reacción de fusión son actualmente objeto de intensos esfuerzos de investigación: la contención mediante un campo magnético y el uso de rayos láser enfocados (Figura 21.23). Varios proyectos de gran envergadura trabajan para alcanzar uno de los mayores objetivos de la ciencia: conseguir que el combustible de hidrógeno se encienda y produzca más energía que la suministrada para alcanzar las altísimas temperaturas y presiones que se requieren para la fusión. Al momento de redactar este artículo, no hay reactores de fusión autosostenibles en funcionamiento en el mundo, aunque se han llevado a cabo reacciones de fusión controladas a pequeña escala durante periodos muy breves.



(a) (b)

FIGURA 21.23 (a) Este modelo es del reactor experimental termonuclear internacional (International Thermonuclear Experimental Reactor, ITER). El ITER, que se construye en el sur de Francia y cuya finalización está prevista para 2027, será el mayor reactor experimental de fusión nuclear Tokamak en el mundo, con el objetivo de lograr una producción de energía sostenida a gran escala. (b) En 2012, la Planta Nacional de Ignición del Laboratorio Nacional Lawrence Livermore produjo brevemente más de 500.000.000.000 de vatios (500 teravatios, o 500 TW) de potencia máxima y suministró 1.850.000 julios (1,85 MJ) de energía, la mayor energía láser jamás producida y 1.000 veces el uso de energía de todos los Estados Unidos en un momento dado. Aunque solo duran unas mil millonésimas de segundo, los 192 láseres alcanzaron las condiciones necesarias para la ignición de la fusión nuclear. Esta imagen muestra el objetivo antes del disparo láser (créditos a: modificación del trabajo de Stephan Mosel).

21.5 Usos de los radioisótopos

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Enumerar las aplicaciones comunes de los isótopos radiactivos.

Los isótopos radiactivos tienen las mismas propiedades químicas que los isótopos estables del mismo elemento, pero emiten radiaciones que pueden detectarse. Si sustituimos uno o más átomos por radioisótopos en un compuesto, podemos rastrearlos por sus emisiones radiactivas. Este tipo de compuesto se denomina **trazador**

radiactivo (o **etiqueta radiactiva**). Los radioisótopos se utilizan para seguir las rutas de las reacciones bioquímicas o para determinar la distribución de una sustancia en un organismo. Asimismo, los trazadores radiactivos se utilizan en muchas aplicaciones médicas, tanto en el diagnóstico como en el tratamiento. Se emplean para medir el desgaste de los motores, analizar la formación geológica alrededor de los pozos de petróleo y mucho más.

Los radioinmunoensayos (RIA), por ejemplo, se basan en radioisótopos para detectar la presencia o la concentración de determinados antígenos. Esta técnica, desarrollada por Rosalyn Sussman Yalow y Solomon Berson en la década de 1950, es conocida por su extrema sensibilidad, lo que significa que puede detectar y medir cantidades muy pequeñas de una sustancia. Antes de su descubrimiento, la mayoría de las detecciones similares se basaban en cantidades suficientemente grandes para producir resultados visibles. Los RIA revolucionaron y ampliaron campos enteros de estudio, sobre todo la endocrinología, y se utilizan habitualmente en la detección de narcóticos, la detección en bancos de sangre, la detección precoz del cáncer, la medición de hormonas y el diagnóstico de alergias. Gracias a su importante contribución a la medicina, Yalow recibió el Premio Nobel, lo que la convirtió en la segunda mujer galardonada con este premio en el área de medicina.

Los radioisótopos han revolucionado la práctica médica (vea el Apéndice M), donde se utilizan ampliamente. En los Estados Unidos se realizan anualmente más de 10 millones de procedimientos y más de 100 millones de pruebas de medicina nuclear. Cuatro ejemplos típicos de trazadores radiactivos utilizados en medicina son el tecnecio-99 ($^{99}_{43}\mathrm{Tc}$), el talio-201 ($^{201}_{81}\mathrm{Tl}$), el yodo-131 ($^{131}_{53}\mathrm{I}$) y el sodio-24 ($^{24}_{11}\mathrm{Na}$). Los tejidos dañados del corazón, del hígado y de los pulmones absorben preferentemente ciertos compuestos de tecnecio-99. Tras su inyección, la localización del compuesto de tecnecio, y por tanto del tejido dañado, se determina con la detección de los rayos γ emitidos por el isótopo Tc-99. El talio-201 (Figura 21.24) se concentra en el tejido cardíaco sano, por lo que los dos isótopos, Tc-99 y Tl-201, se utilizan juntos para estudiar el tejido cardíaco. El yodo-131 se concentra en la glándula tiroides, el hígado y algunas partes del cerebro. Por consiguiente, se utiliza para controlar el bocio y tratar las afecciones tiroideas, como la enfermedad de Grave, así como los tumores hepáticos y cerebrales. Las soluciones salinas que contienen compuestos de sodio-24 se inyectan en el torrente sanguíneo para localizar las obstrucciones del flujo sanguíneo.

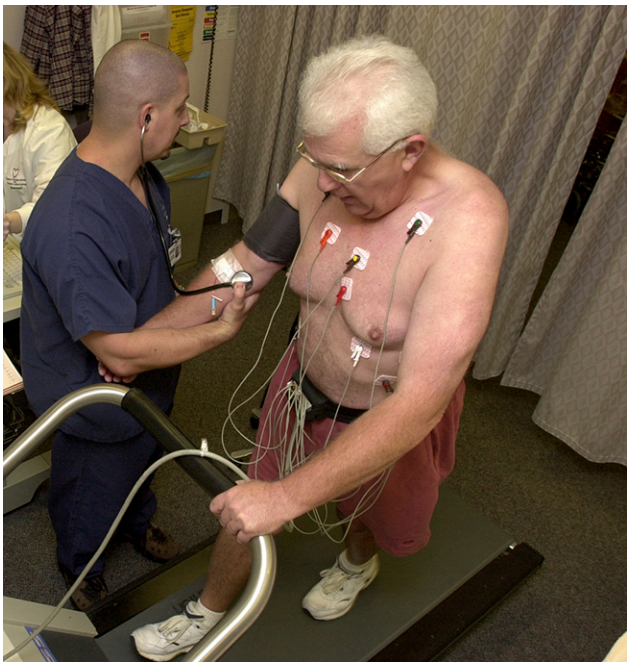


FIGURA 21.24 La administración de talio-201 a un paciente y la posterior realización de la prueba de esfuerzo ofrecen a los profesionales médicos la oportunidad de analizar visualmente la función del corazón y el flujo sanguíneo (créditos: modificación de la obra de "Blue0ctane"/Wikimedia Commons).

Los radioisótopos utilizados en medicina tienen semividas cortas; por ejemplo, el omnipresente Tc-99m tiene una semivida de 6,01 horas. Esto hace que el Tc-99m sea esencialmente imposible de almacenar y prohibitivamente caro de transportar, por lo que se fabrica in situ. Los hospitales y otras instalaciones médicas utilizan el Mo-99 (que se extrae principalmente de los productos de fisión del U-235) para generar Tc-99. El Mo-99 sufre un decaimiento β

con una semivida de 66 horas, y el Tc-99 se extrae entonces químicamente (Figura 21.25). El nucleido padre Mo-99 forma parte de un ion de molibdato, MoO_4^{2-}; cuando decae, forma el ion de pertecnetato, TcO_4^-. Estos dos iones solubles en agua se separan por cromatografía en columna, en la que el ion de molibdato de mayor carga se adsorbe en la alúmina de la columna, y el ion de pertecnetato de menor carga pasa por la columna en la solución. Unos cuantos microgramos de Mo-99 producen suficiente Tc-99 para realizar hasta 10.000 pruebas.

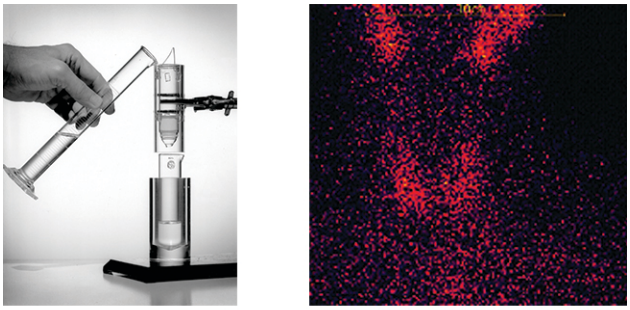


FIGURA 21.25 (a) El primer generador de Tc-99m (alrededor de 1958) se utiliza para separar el Tc-99 del Mo-99. El MoO_4^{2-} se retiene por la matriz en la columna, mientras que el TcO_4^- pasa y se recoge. (b) En esta exploración del cuello de un paciente con enfermedad de Grave se utilizó Tc-99. El escáner muestra la localización de altas concentraciones de Tc-99 (créditos: a: modificación del trabajo del Departamento de Energía; b: modificación del trabajo de "MBq"/Wikimedia Commons).

Los radioisótopos también se utilizan como tratamiento, normalmente en dosis más altas que como trazador. La **radioterapia** es el uso de radiación potente para dañar el ADN de las células cancerosas, lo que las mata o impide que se dividan (Figura 21.26). Un paciente con cáncer puede recibir **radioterapia de haz externo** administrada por una máquina fuera del cuerpo, o **radioterapia interna (braquiterapia)** a partir de una sustancia radiactiva que se introduce en el organismo. Tenga en cuenta que la **quimioterapia** es semejante a la radioterapia interna en el sentido de que el tratamiento oncológico se inyecta en el organismo, pero difiere en que la quimioterapia utiliza sustancias químicas en lugar de radiactivas para eliminar las células cancerosas.

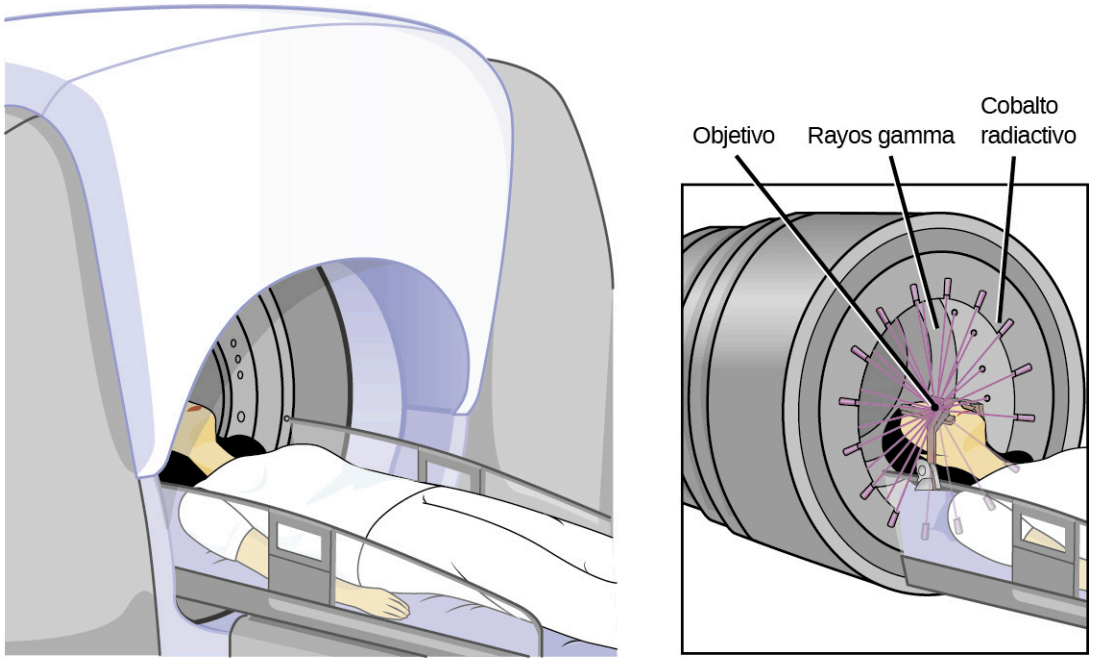


FIGURA 21.26 La viñeta en (a) muestra una máquina de cobalto-60 que se utiliza en el tratamiento oncológico. El diagrama en (b) muestra cómo el pórtico de la máquina de Co-60 gira a través de un arco, para enfocar la radiación en la región objetivo (tumor) y minimizar la cantidad de radiación que pasa por las zonas cercanas.

El cobalto-60 es un radioisótopo sintético que se produce por la activación neutrónica del Co-59, que luego sufre un decaimiento β para formar Ni-60, junto con la emisión de radiación γ. El proceso general es:

$$^{59}_{27}\text{Co} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{60}_{27}\text{Co} \longrightarrow ^{60}_{28}\text{Ni} + ^{0}_{-1}\beta + 2^{0}_{0}\gamma$$

El esquema general de decaimiento de esto se muestra gráficamente en la Figura 21.27.

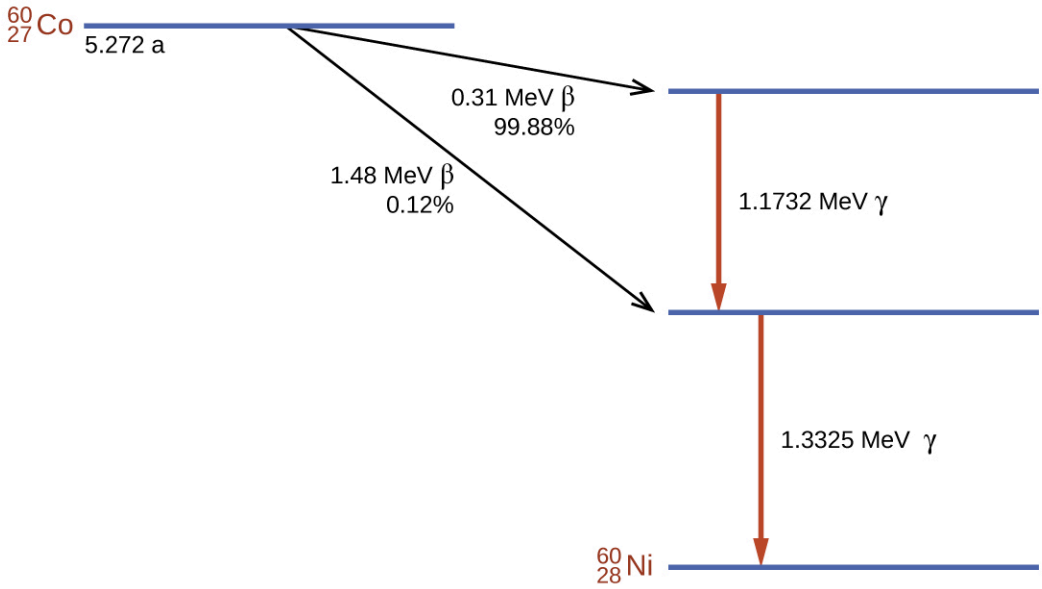


FIGURA 21.27 El Co-60 sufre una serie de decaimientos radiactivos. Las emisiones γ se utilizan en la radioterapia.

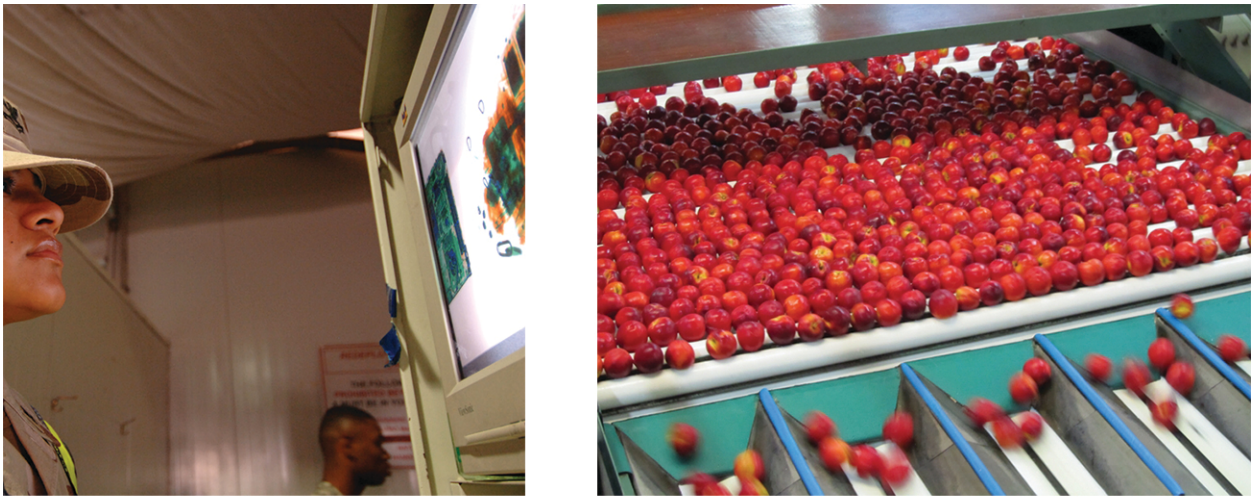
Los radioisótopos se utilizan de diversas maneras para estudiar los mecanismos de las reacciones químicas en plantas y animales. Entre ellos se encuentran el etiquetado de los fertilizantes en los estudios sobre la absorción de nutrientes por parte de las plantas y el crecimiento de los cultivos, las investigaciones sobre los procesos digestivos y de producción de leche en las vacas, y los estudios sobre el crecimiento y el metabolismo de los animales y de las plantas.

Por ejemplo, el radioisótopo C-14 se utilizó para dilucidar los detalles de la fotosíntesis. La reacción general es:

$$6CO_2(g) + 6H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g),$$

pero el proceso es mucho más complejo, ya que pasa por una serie de pasos en los que se producen diversos compuestos orgánicos. En los estudios sobre la vía de esta reacción, las plantas fueron expuestas a CO_2 con alta concentración de $^{14}_{6}\text{C}$. A intervalos regulares se analizaron las plantas para determinar qué compuestos orgánicos contenían carbono-14 y qué cantidad de cada compuesto estaba presente. A partir de la secuencia temporal en la que aparecieron los compuestos y la cantidad de cada uno de estos en determinados intervalos, los científicos aprendieron más sobre la vía de la reacción.

Las aplicaciones comerciales de los materiales radiactivos son igualmente diversas (Figura 21.28). Entre estas se encuentra la determinación del grosor de las películas y de las láminas metálicas delgadas aprovechando el poder de penetración de variados tipos de radiación. Los defectos en los metales que se emplean con fines estructurales se detectan con potentes rayos gama, provenientes del cobalto 60, parecido a la forma en que se utilizan los rayos X para examinar el cuerpo humano. En una forma de control de plagas, las moscas se controlan esterilizando a los machos con radiación γ para que las hembras que se reproduzcan con ellos no produzcan descendencia. Muchos alimentos se conservan mediante radiaciones que matan los microorganismos causantes de la descomposición de los alimentos.



(a) (b)

FIGURA 21.28 Entre los usos comerciales habituales de la radiación se encuentran: (a) la inspección por rayos X del equipaje en los aeropuertos y (b) la conservación de alimentos (créditos a: modificación de un trabajo del Departamento de Marina; créditos b: modificación de un trabajo del Departamento de Agricultura de EE. UU.).

El americio-241, un emisor α con semivida de 458 años, se utiliza en cantidades ínfimas en los detectores de humo de tipo ionizante (Figura 21.29). Las emisiones α de Am-241 ionizan el aire entre dos placas de electrodos en la cámara de ionización. Una batería suministra un potencial que provoca el movimiento de los iones, para generar una pequeña corriente eléctrica. Cuando el humo entra en la cámara, se impide el movimiento de los iones, lo que reduce la conductividad del aire. Esto provoca una caída ostensible en la corriente y acciona una alarma.

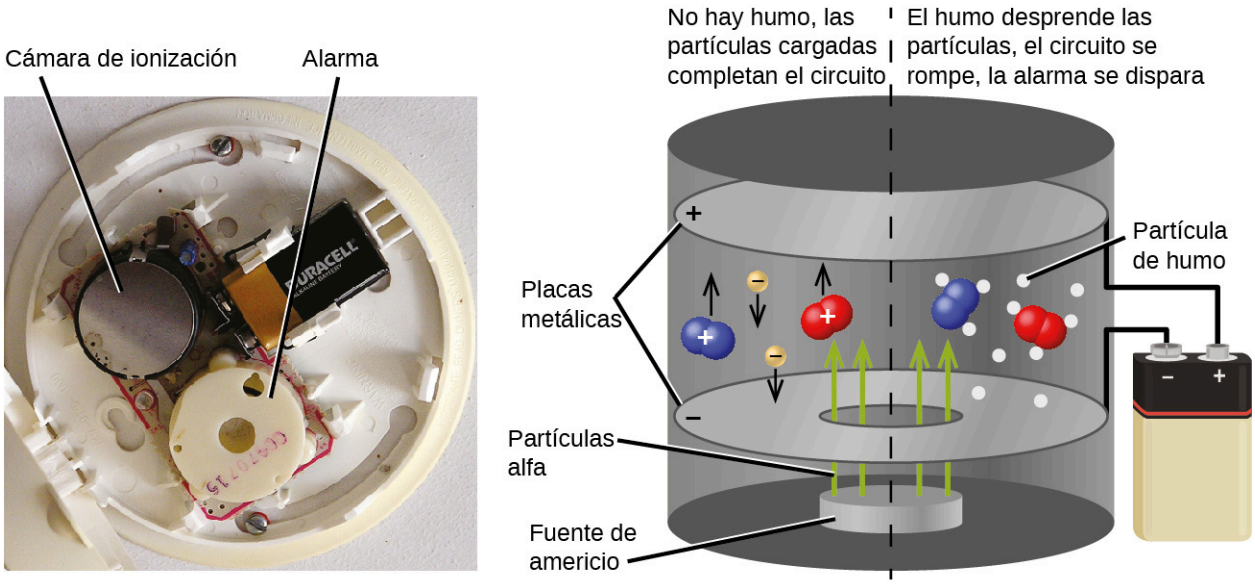


FIGURA 21.29 Dentro de un detector de humo, el Am-241 emite partículas α que ionizan el aire, para generar una pequeña corriente eléctrica. Durante un incendio, las partículas de humo impiden el flujo de iones, lo que reduce la corriente y se activa la alarma (créditos a: modificación del trabajo de "Muffet"/Wikimedia Commons).

21.6 Efectos biológicos de la radiación

OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al final de esta sección, podrá:

- Describir el impacto biológico de la radiación ionizante.
- Definir las unidades para medir la exposición a la radiación.
- Explicar el funcionamiento de las herramientas habituales para detectar la radiactividad.
- Enumerar las fuentes comunes de exposición a la radiación en los EE. UU.

El aumento del uso de radioisótopos ha dado lugar a una mayor preocupación por los efectos de estos materiales en los organismos biológicos (como en el caso del cuerpo humano). Todos los nucleidos radiactivos emiten partículas de alta energía u ondas electromagnéticas. Cuando esta radiación entra en contacto con las células vivas, puede causar calentamiento, romper los enlaces químicos o ionizar las moléculas. Los daños biológicos más graves se producen cuando estas emisiones radiactivas fragmentan o ionizan las moléculas. Por ejemplo, las partículas alfa y beta, emitidas en las reacciones de decaimiento nuclear, poseen energías mucho más altas que las energías de los enlaces químicos ordinarios. Cuando estas partículas golpean y penetran en la materia, producen iones y fragmentos moleculares que son extremadamente reactivos. El daño que esto provoca en las biomoléculas de los organismos vivos puede causar graves disfunciones en los procesos celulares normales, lo que pone a prueba los mecanismos de reparación del organismo y puede causar enfermedades y hasta la muerte (Figura 21.30).

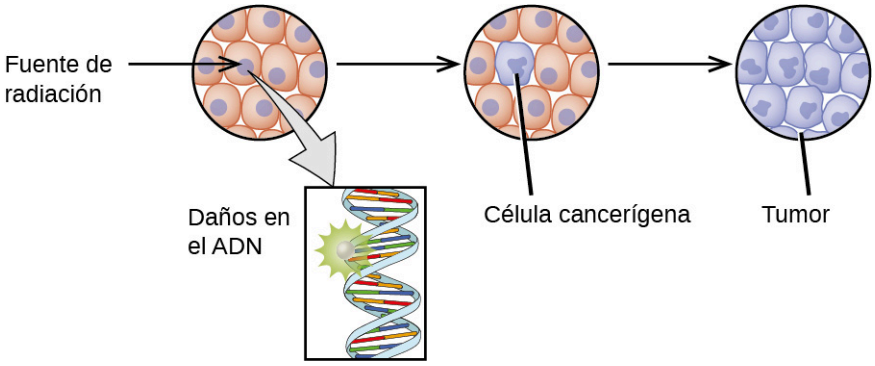


FIGURA 21.30 La radiación puede perjudicar el organismo biológico al dañar el ADN de las células. Si este daño no se repara adecuadamente, las células pueden dividirse de forma descontrolada y causar cáncer.

Radiación ionizante y no ionizante

Existe una gran diferencia en la magnitud de los efectos biológicos de la **radiación no ionizante** (por ejemplo, la luz y las microondas) y de la **radiación ionizante**, emisiones lo suficientemente energéticas como para desprender electrones de las moléculas (por ejemplo, las partículas α y β, los rayos γ, los rayos X y la radiación ultravioleta de alta energía) (Figura 21.31).

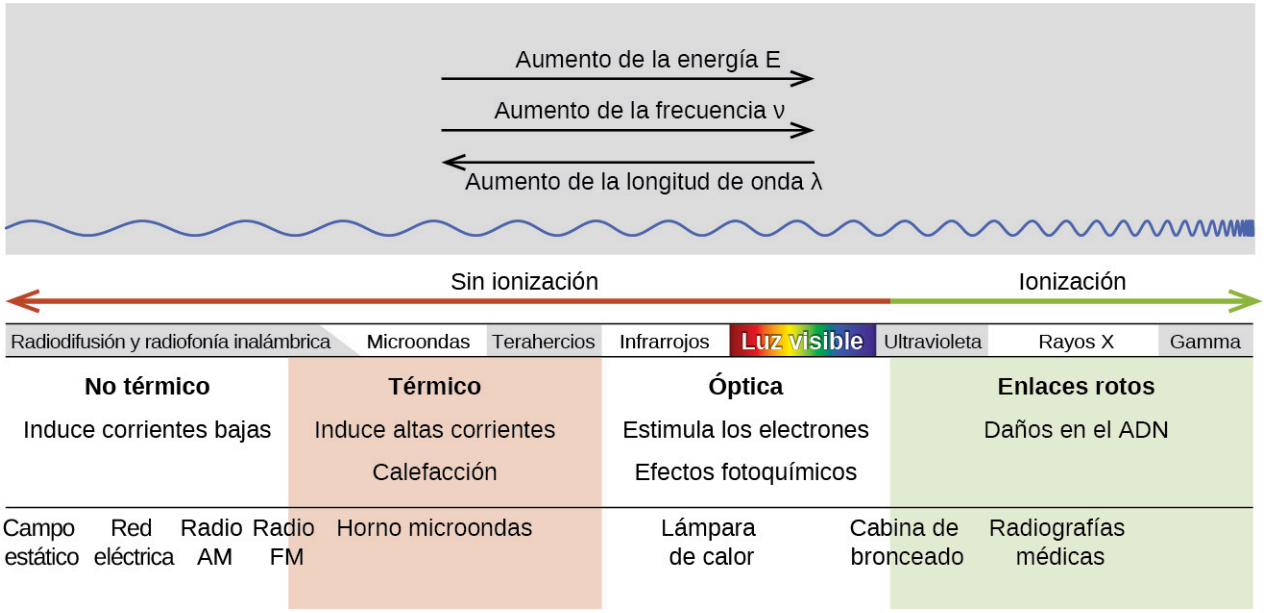
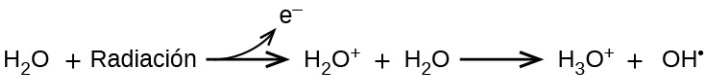


FIGURA 21.31 La radiación electromagnética de menor frecuencia y energía es no ionizante, y la de mayor frecuencia y energía es ionizante.

La energía que absorbe la radiación no ionizante acelera el movimiento de los átomos y las moléculas, lo que equivale a calentar la muestra. Aunque los organismos biológicos son sensibles al calor (como podemos saber por haber tocado una estufa caliente o haber pasado un día de playa al sol), es necesaria una gran cantidad de radiación no ionizante antes de que se alcancen niveles peligrosos. Sin embargo, la radiación ionizante puede causar daños

mucho más graves al romper los enlaces o eliminar los electrones de las moléculas biológicas, ya que altera su estructura y función. El daño también puede producirse de forma indirecta, al ionizar primero el H_2O (la molécula más abundante en los organismos vivos), que forma un ion de H_2O^+ que reacciona con el agua, para formar un ion hidronio y un radical hidroxilo.



Debido a que el radical hidroxilo tiene un electrón desapareado, es muy reactivo. (Este es el caso en cualquier sustancia con electrones desapareados, conocida como radical libre). Este radical hidroxilo puede reaccionar con todo tipo de moléculas biológicas (ADN, proteínas, enzimas, etc.), y causar daños a las moléculas y alterar los procesos fisiológicos. En la Figura 21.32 se muestran ejemplos de daños directos e indirectos.

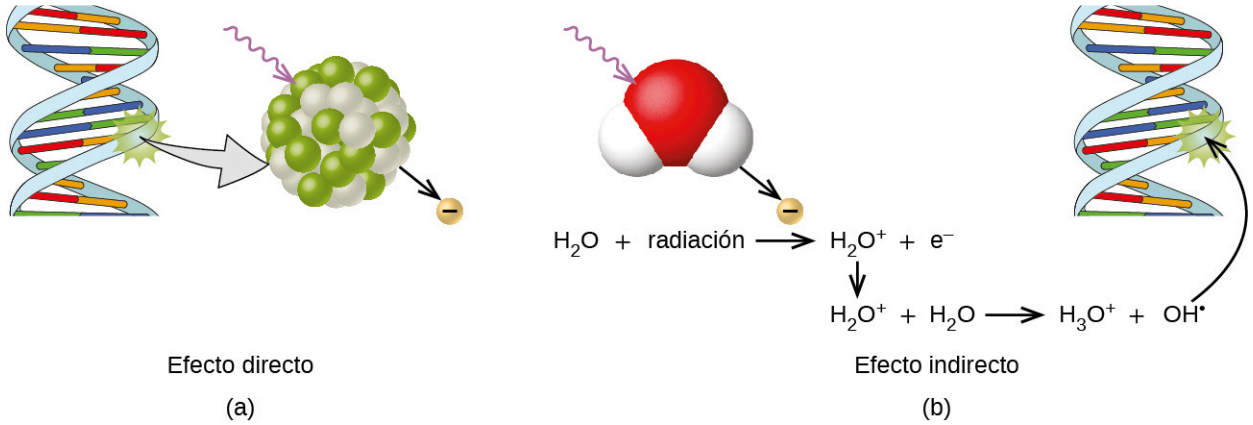


FIGURA 21.32 Las radiaciones ionizantes pueden (a) dañar directamente una biomolécula al ionizarla o romper sus enlaces, o (b) crear un ion $_2O^+$, que reacciona con el H_2O para formar un radical hidroxilo, que a su vez reacciona con la biomolécula, lo que causa daños indirectamente.

Efectos biológicos de la exposición a la radiación

La radiación puede dañar todo el cuerpo (daño somático) o los óvulos y el esperma (daño genético). Sus efectos son más pronunciados en las células que se reproducen rápidamente, como el revestimiento del estómago, los folículos pilosos, la médula ósea y los embriones. Por ello, las pacientes sometidas a radioterapia suelen sentir náuseas o malestar estomacal, perder el cabello, tener dolores en los huesos, etc., y por ello hay que tener especial cuidado al someterse a la radioterapia durante el embarazo.

Los diferentes tipos de radiación tienen diferentes capacidades para atravesar el material (Figura 21.33). Una barrera muy fina, como una o dos hojas de papel, o la capa superior de las células de la piel, suele detener las partículas alfa. Por este motivo, las fuentes de partículas alfa no son peligrosas si se encuentran fuera del cuerpo, pero son bastante peligrosas si se ingieren o inhalan (vea el artículo de Química en la vida cotidiana sobre la exposición al radón). Las partículas beta atraviesan una mano, o una fina capa de material como el papel o la madera, pero las detiene una fina capa de metal. La radiación gama es muy penetrante y puede atravesar una capa gruesa de la mayoría de los materiales. Algunas radiaciones gama de alta energía son capaces de atravesar algunos pies de hormigón. Algunos elementos densos y de alto número atómico (como el plomo) pueden atenuar eficazmente la radiación gama con material más fino y se utilizan para el blindaje. La capacidad de los distintos tipos de emisiones para provocar la ionización varía mucho, y algunas partículas casi no tienen tendencia a producir ionización. Las partículas alfa tienen aproximadamente el doble de poder ionizante que los neutrones rápidos, unas 10 veces más que las partículas β y unas 20 veces más que los rayos γ y los rayos X.

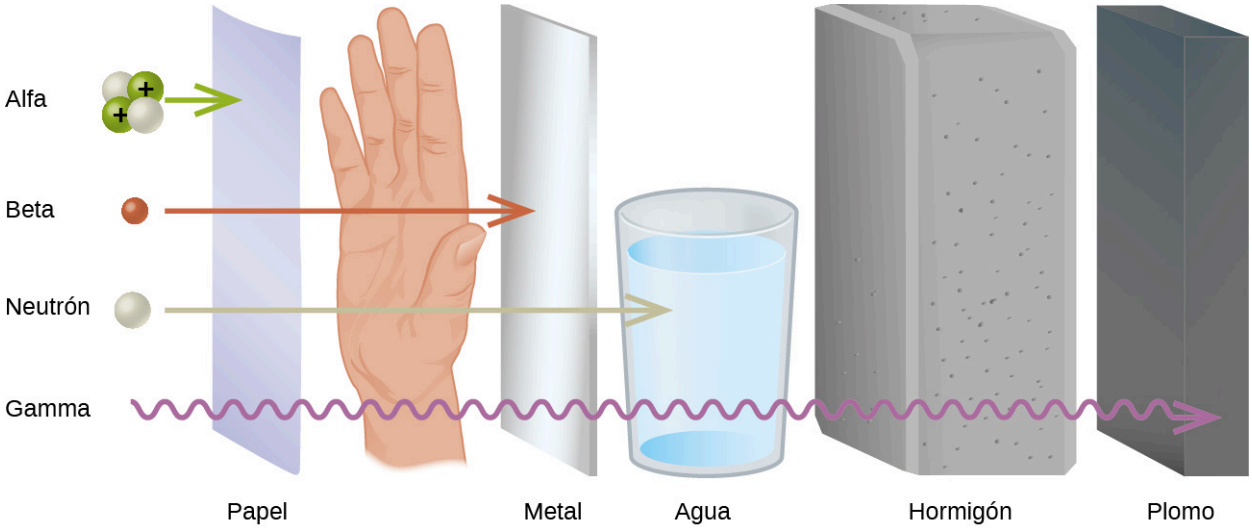


FIGURA 21.33 Se muestra la capacidad de los diferentes tipos de radiación para atravesar el material. De menor a mayor penetración, son alfa < beta < neutrón < gama.

La química en la vida cotidiana

Exposición al radón

Para muchas personas, una de las mayores fuentes de exposición a la radiación es el gas radón (Rn-222). El radón-222 es un emisor α con una vida media de 3,82 días. Es uno de los productos de la serie de decaimiento radiactivo del U-238 (Figura 21.9), que se encuentra en cantidades mínimas en el suelo y las rocas. El gas radón que se produce escapa lentamente del suelo y se filtra poco a poco en las casas y otras estructuras situadas por encima. Dado que es unas ocho veces más denso que el aire, el gas radón se acumula en los sótanos y los pisos inferiores, y se difunde lentamente por los edificios (Figura 21.34).

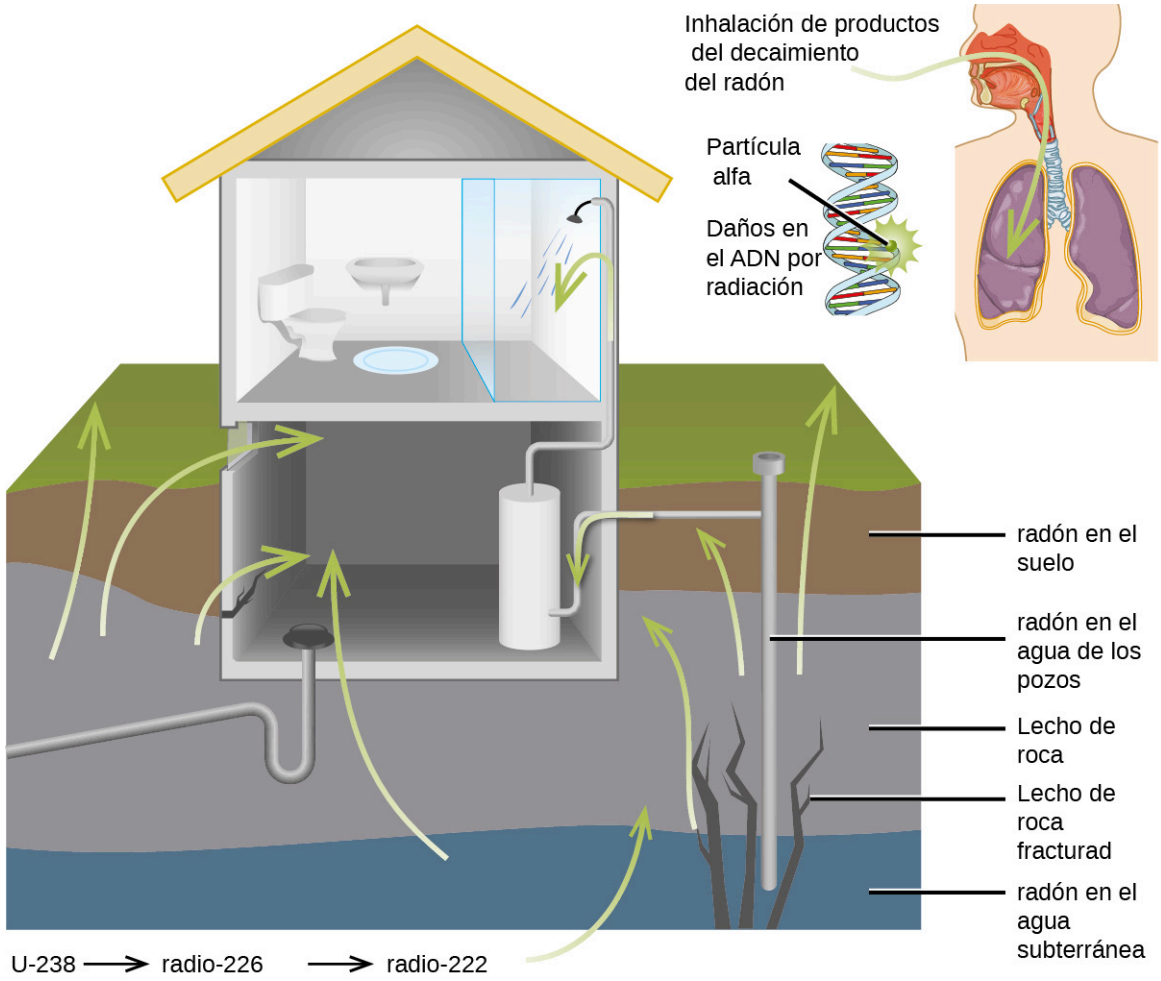
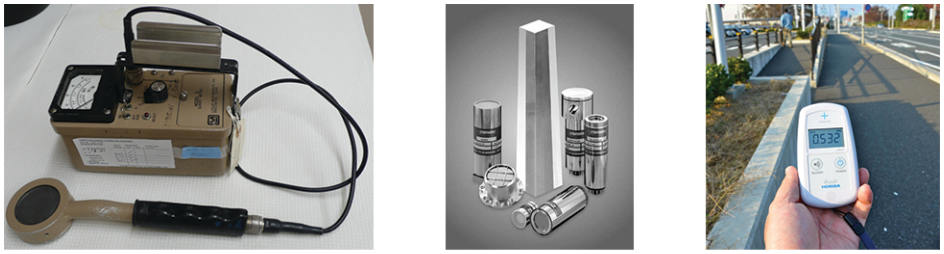


FIGURA 21.34 El radón-222 se filtra en las casas y otros edificios desde las rocas que contienen uranio-238, un emisor de radón. El radón entra a través de las grietas de los cimientos de hormigón y los suelos de los sótanos, los cimientos de piedra o de bloques de hormigón porosos y las aberturas de las tuberías de agua y gas.

El radón se encuentra en edificios de todo el país, en cantidades que dependen del lugar donde se viva. La concentración media de radón en el interior de las casas en los EE. UU. (1,25 pCi/L) es aproximadamente tres veces superior a los niveles encontrados en el aire exterior, y aproximadamente una de cada seis casas tiene niveles de radón lo suficientemente altos como para que se recomienden esfuerzos de remediación para reducir la concentración de radón. La exposición al radón aumenta el riesgo de contraer cáncer (especialmente de pulmón), y los niveles elevados de radón pueden ser tan perjudiciales para la salud como fumar un cartón de cigarrillos al día. El radón es la primera causa de cáncer de pulmón en los no fumadores y la segunda causa de cáncer de pulmón en general. Se cree que la exposición al radón causa más de 20.000 muertes al año en los EE. UU.

Medición de la exposición a la radiación

Para detectar y medir las radiaciones se utilizan diferentes dispositivos, como los contadores Geiger, los contadores de centelleo (centelladores) y los dosímetros de radiación (Figura 21.35). Probablemente el instrumento de radiación más conocido, el **contador Geiger** (también llamado contador Geiger-Müller) detecta y mide la radiación. La radiación provoca la ionización del gas en un tubo Geiger-Müller. La tasa de ionización es proporcional a la cantidad de radiación. El **contador de centelleo** contiene un centellador. Este consiste en un material que emite luz (luminiscencia) con el estímulo de la radiación ionizante y un sensor que convierte la luz en una señal eléctrica. Los **dosímetros de radiación** también miden la radiación ionizante y se utilizan para determinar la exposición personal a la radiación. Los tipos más utilizados son los dosímetros electrónicos, de lámina, termoluminiscentes y de fibra de cuarzo.



(a) (b) (c)

FIGURA 21.35 Para medir las radiaciones se utilizan dispositivos como: (a) los contadores Geiger, (b) los centelladores y (c) los dosímetros (créditos c: modificación del trabajo de "osaMu"/Wikimedia commons).

Se utiliza una variedad de unidades para medir diversos aspectos de la radiación (Figura 21.36). La unidad del sistema internacional (SI) para la tasa de decaimiento radiactivo es el **becquerel (Bq)**, donde 1 Bq = 1 decaimiento por segundo. El **curio (Ci)** y el **milicurio (mCi)** son unidades mucho mayores y se utilizan con frecuencia en medicina (1 curio = 1 Ci = $3{,}7 \times 10^{10}$ decaimientos por segundo). La unidad del SI para medir la dosis de radiación es el **gray (Gy)**, donde 1 Gy = 1 J de energía absorbida por kilogramo de tejido. En las aplicaciones médicas, se utiliza más a menudo la **dosis de radiación absorbida (rad)** (1 rad = 0,01 Gy; 1 rad da lugar a la absorción de 0,01 J/kg de tejido). La unidad del SI que mide el daño tisular causado por la radiación es el **sievert (Sv)**. Esto tiene en cuenta tanto la energía como los efectos biológicos del tipo de radiación implicado en la dosis de radiación. El **equivalente en roentgen para el hombre (rem)** es la unidad de daño por radiación que más se utiliza en medicina (100 rem = 1 Sv). Observe que las unidades de daño tisular (rem o Sv) incluyen la energía de la dosis de radiación (rad o Gy) junto con un factor biológico denominado **RBE** (de **eficacia biológica relativa** [relative biological effectiveness]) que es una medida aproximada del daño relativo que causa la radiación. Estos están relacionados por:

$$\text{número de rems} = \text{RBE} \times \text{número de rads}$$

donde RBE es aproximadamente 10 para la radiación α, 2(+) para protones y neutrones, y 1 para la radiación β y la radiación γ.

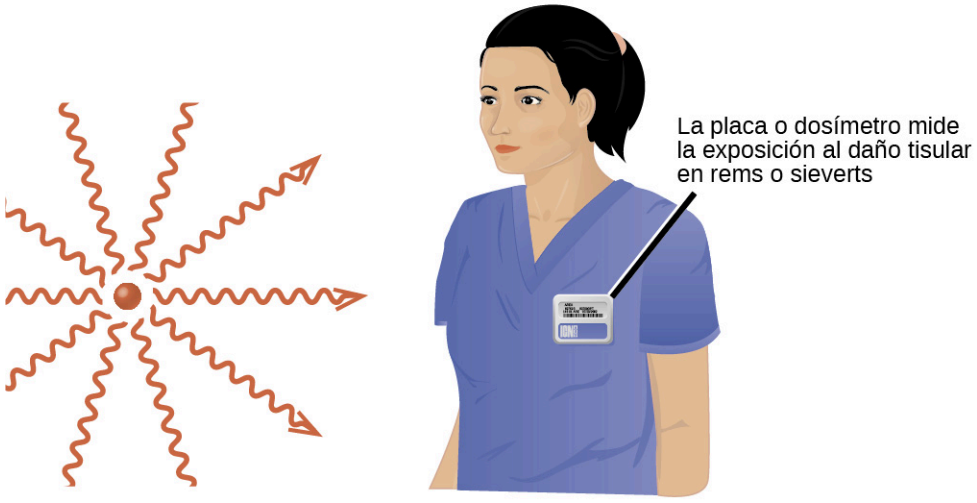


FIGURA 21.36 Se utilizan diferentes unidades para medir la tasa de emisión de una fuente radiactiva, la energía que se absorbe de la fuente y la cantidad de daño que produce la radiación absorbida.

Unidades de medida de la radiación

La Tabla 21.4 reseña las unidades que se utilizan para medir la radiación.

Unidades utilizadas para medir la radiación

Propósito de la medición	Unidad	Cantidad medida	Descripción
actividad de la fuente	becquerel (Bq)	decaimientos o emisiones radiactivas	cantidad de muestra que sufre 1 decaimiento/segundo
	curio (Ci)		cantidad de muestra que se somete a 3,7 $\times 10^{10}$ decaimientos/segundo
dosis absorbida	gray (Gy)	energía absorbida por kg de tejido	1 Gy = 1 J/kg de tejido
	dosis de radiación absorbida (rad)		1 rad = 0,01 J/kg de tejido
dosis biológicamente eficaz	sievert (Sv)	daño tisular	Sv = RBE × Gy
	equivalente roentgen para el hombre (rem)		Rem = RBE × rad

TABLA 21.4

EJEMPLO 21.8

Cantidad de radiación

El cobalto 60 ($t_{1/2}$ = 5,26 años [years, y]) se utiliza en la terapia contra el cáncer, ya que los rayos γ que emite pueden concentrarse en las zonas pequeñas donde se encuentra el cáncer. Se dispone de una muestra de 5,00 g de Co-60 para el tratamiento del cáncer.

(a) ¿Cuál es su actividad en Bq?

(b) ¿Cuál es su actividad en Ci?

Solución

La actividad viene dada por:

$$\text{Actividad} = \lambda N = \left(\frac{\ln 2}{t_{1/2}}\right) N = \left(\frac{\ln 2}{5{,}26\ \text{y}}\right) \times 5{,}00\ \text{g} = 0{,}659\ \frac{\text{g}}{\text{y}}\ \text{de Co-60 que decae}$$

Y para convertir esto en decaimientos por segundo:

$$0{,}659\ \frac{\text{g}}{\text{y}} \times \frac{1\ \text{y}}{365\ \text{d}} \times \frac{1\ \text{d}}{24\ \text{h}} \times \frac{1\ \text{h}}{3.600\ \text{s}} \times \frac{1\ \text{mol}}{59{,}9\ \text{g}} \times \frac{6{,}02 \times 10^{23}\ \text{átomos}}{1\ \text{mol}} \times \frac{1\ \text{decaimiento}}{1\ \text{átomo}}$$

$$= 2{,}10 \times 10^{14}\ \frac{\text{decaimiento}}{\text{s}}$$

(a) Dado que 1 Bq = $\frac{1\ \text{decaimiento}}{\text{s}}$, la actividad en becquerel (Bq) es:

$$2{,}10 \times 10^{14}\ \frac{\text{decaimiento}}{\text{s}} \times \left(\frac{1\ \text{Bq}}{1\ \frac{\text{decaimiento}}{\text{s}}}\right) = 2{,}10 \times 10^{14}\ \text{Bq}$$

(b) Dado que 1 Ci = $\frac{3{,}7 \times 10^{11}\ \text{decaimiento}}{\text{s}}$, la actividad en curios (Ci) es:

$$2{,}10 \times 10^{14}\ \frac{\text{decaimiento}}{\text{s}} \times \left(\frac{1\ \text{Ci}}{\frac{3{,}7 \times 10^{11}\ \text{decaimiento}}{\text{s}}} \right) = 5{,}7 \times 10^{2}\ \text{Ci}$$

Compruebe lo aprendido

El tritio es un isótopo radiactivo del hidrógeno ($t_{1/2}$ = 12,32 años) que tiene varios usos, como la iluminación autoalimentada, en la que los electrones emitidos en el decaimiento radiactivo del tritio hacen brillar el fósforo. Su núcleo contiene un protón y dos neutrones, y la masa atómica del tritio es de 3,016 u. ¿Cuál es la actividad de una muestra que contiene 1,00 mg de tritio (a) en Bq y (b) en Ci?

Respuesta:

(a) $3{,}56 \times 10^{11}$ Bq; (b) 0,962 Ci

Efectos en el cuerpo humano de la exposición prolongada a la radiación

Los efectos de la radiación dependen del tipo, la energía y la ubicación de la fuente de radiación, así como de la duración de la exposición. Como se muestra en la Figura 21.37, la persona media está expuesta a la radiación de fondo, incluidos los rayos cósmicos del sol y el radón del uranio en el suelo (vea el artículo de Química en la vida cotidiana sobre la exposición al radón), la radiación de la exposición médica, incluidos la exploración por TAC, las pruebas de radioisótopos, los rayos X, etc., y pequeñas cantidades de radiación de otras actividades humanas, como los vuelos de aviones (que son bombardeados por un mayor número de rayos cósmicos en la atmósfera superior), la radiactividad de los productos de consumo y una variedad de radionúclidos que entran en nuestro cuerpo cuando respiramos (por ejemplo, el carbono-14) o a través de la cadena alimentaria (por ejemplo, el potasio-40, el estroncio-90 y el yodo-131).

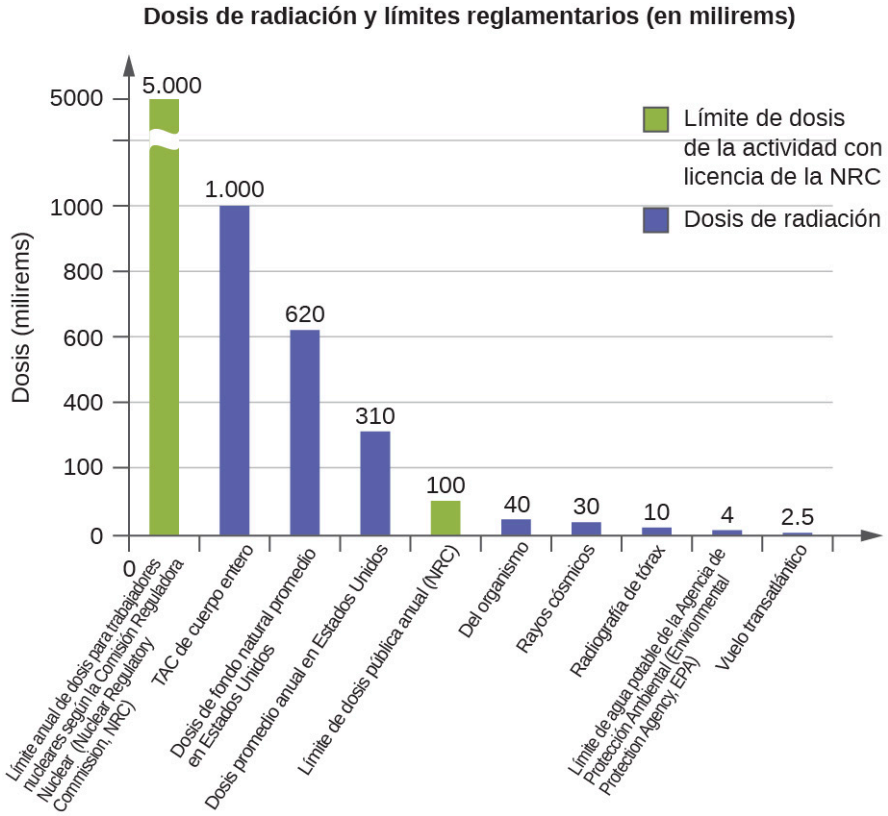


FIGURA 21.37 La exposición total anual a la radiación para una persona en los EE. UU. es de unos 620 mrem. Las distintas fuentes y sus cantidades relativas se muestran en este gráfico de barras (fuente: Comisión Reguladora Nuclear de los EE. UU.).

Una dosis repentina y de corta duración de una gran cantidad de radiación puede causar una amplia gama de

efectos sobre la salud, desde cambios en la química de la sangre hasta la muerte. La exposición a corto plazo a decenas de rems de radiación probablemente causará síntomas o enfermedades muy notables; se estima que una dosis de unos 500 rems tiene una probabilidad del 50 % de causar la muerte de la víctima en los 30 días siguientes a la exposición. La exposición a las emisiones radiactivas tiene un efecto acumulativo en el organismo a lo largo de la vida de una persona, lo que constituye otra razón por la que es importante evitar cualquier exposición innecesaria a la radiación. Los efectos sobre la salud de la exposición a corto plazo a la radiación se muestran en la Tabla 21.5.

Efectos de la radiación en la salud[2]

Exposición (rem)	Efectos en la salud	Tiempo de manifestación (sin tratamiento)
5–10	cambios en la química de la sangre	—
50	náuseas	horas
55	fatiga	—
70	vómitos	—
75	caída del cabello	2 a 3 semanas
90	diarrea	—
100	hemorragia	—
400	posible muerte	en un plazo de 2 meses
1.000	destrucción del revestimiento intestinal	—
	hemorragia interna	—
	muerte	1 a 2 semanas
2.000	lesiones en el sistema nervioso central	—
	pérdida de la conciencia	minutos
	muerte	de horas a días

TABLA 21.5

Es imposible evitar cierta exposición a las radiaciones ionizantes. Estamos expuestos constantemente a la radiación espontánea de diversas fuentes naturales, como la radiación cósmica, las rocas, los procedimientos médicos, los bienes de consumo e incluso nuestros propios átomos. Podemos minimizar nuestra exposición al bloquear o protegernos de la radiación, alejarnos de la fuente y limitar el tiempo de exposición.

2 Fuente: Agencia de Protección Medioambiental de los EE. UU.

Términos clave

acelerador de partículas dispositivo que utiliza campos eléctricos y magnéticos para aumentar la energía cinética de los núcleos utilizados en las reacciones de transmutación

antimateria partículas con la misma masa, pero con propiedades opuestas (como la carga) a las partículas ordinarias

banda de estabilidad (también llamada cinturón de estabilidad, zona de estabilidad o valle de estabilidad) región del gráfico del número de protones frente al número de neutrones que contiene nucleidos estables (no radiactivos)

becquerel (Bq) Unidad del SI para la tasa de desintegración radiactiva; 1 Bq = 1 decaimiento/s

captura de electrones combinación de un electrón del núcleo con un protón para producir un neutrón dentro del núcleo

combustible nuclear isótopo fisible que está presente en cantidades suficientes para proporcionar una reacción en cadena autosostenida en un reactor nuclear

contador de centelleo instrumento que utiliza un centellador (un material que emite luz con el estímulo de la radiación ionizante) para detectar y medir la radiación

contador Geiger instrumento que detecta y mide la radiación a través de la ionización producida en un tubo Geiger-Müller

curio (Ci) unidad más grande para la tasa de desintegración radiactiva; se utiliza frecuentemente en medicina; 1 Ci = $3{,}7 \times 10^{10}$ decaimientos/s

datación por radiocarbono medio extremadamente exacto para datar objetos de 30.000 a 50.000 años de antigüedad, que se derivaron de materia que alguna vez estuvo viva; se obtiene al calcular el cociente de ${}^{14}_{6}\mathrm{C}$: ${}^{12}_{6}\mathrm{C}$ en el objeto frente al cociente de ${}^{14}_{6}\mathrm{C}$: ${}^{12}_{6}\mathrm{C}$ en la atmósfera actual

datación radiométrica uso de radioisótopos y sus propiedades para datar la formación de objetos como artefactos arqueológicos, antiguos organismos vivos o formaciones geológicas

decaimiento alfa (α) pérdida de una partícula alfa durante el decaimiento radiactivo

decaimiento beta (β) decaimiento de un neutrón en un protón, que permanece en el núcleo, y un electrón, que se emite como partícula beta

decaimiento radiactivo decaimiento espontáneo de un nucleido inestable en otro nucleido

defecto de masa diferencia entre la masa de un átomo y la masa sumada de sus partículas subatómicas constituyentes (o la masa "perdida" cuando los nucleones se unen para formar un núcleo)

dosímetro de radiación dispositivo que mide la radiación ionizante y que sirve para determinar la exposición personal a la radiación

dosis de radiación absorbida (rad) unidad del SI para medir la dosis de radiación; se utiliza frecuentemente en aplicaciones médicas; 1 rad = 0,01 Gy

ecuación de equivalencia entre masa y energía la relación de Albert Einstein que demuestra que la masa y la energía son equivalentes

eficacia biológica relativa (EBR) medida del daño relativo que causa la radiación

electrón-voltio (eV) unidad de medida de las energías de enlace nuclear, donde 1 eV es la cantidad de energía debida al movimiento de un electrón a través de una diferencia de potencial eléctrico de 1 voltio

elemento transuránico elemento con un número atómico superior a 92; estos elementos no se dan en la naturaleza

emisión de positrones (también llamada decaimiento β^+) conversión de un protón en un neutrón, que permanece en el núcleo, y un positrón que se emite

emisión gama (γ) decaimiento de un nucleido estimulado, acompañada de la emisión de un rayo gama

energía de enlace nuclear energía que se pierde cuando los nucleones de un átomo se unen (o la energía necesaria para romper un núcleo en sus protones y neutrones constituyentes)

energía de enlace por nucleón energía total de enlace del núcleo dividida entre el número de nucleones en el núcleo

equivalente roentgen hombre (rem) unidad de daño por radiación; se utiliza frecuentemente en medicina; 100 rem = 1 Sv

fisión división de un núcleo más pesado en dos o más núcleos más ligeros, generalmente acompañada de la conversión de masa en grandes cantidades de energía

fisionable (o fisible) capacidad de un material de mantener una reacción de fisión nuclear

fuerza nuclear fuerte fuerza de atracción entre nucleones que mantiene unido un núcleo

fusión combinación de núcleos muy ligeros en núcleos más pesados, acompañada de la conversión de masa en grandes cantidades de energía

gray (Gy) unidad del SI para medir la dosis de

radiación; 1 Gy = 1 J absorbido/kg de tejido

masa crítica cantidad de material fisionable que soportará una reacción en cadena autosostenida (fisión nuclear)

masa subcrítica cantidad de material fisionable, incapaz de soportar una reacción en cadena; menos de una masa crítica

masa supercrítica cantidad de material en el que hay una tasa creciente de fisión

milicurio (mCi) unidad más grande para la tasa de decaimiento radiactivo; se utiliza frecuentemente en medicina; 1 Ci = $3{,}7 \times 10^{10}$ decaimientos/s

moderador nuclear sustancia que frena los neutrones a una velocidad lo suficientemente baja como para provocar la fisión

nucleido hija nucleido producido por el decaimiento radiactivo de otro nucleido; puede ser estable o decaer aún más

nucleido padre nucleido inestable que se transforma espontáneamente en otro nucleido (hija)

nucleidos núcleo de un isótopo en particular

nucleón término conjunto para los protones y neutrones de un núcleo

número mágico núcleos con números específicos de nucleones que están dentro de la banda de estabilidad

partícula alfa (α o ${}^{4}_{2}\mathrm{He}$ o ${}^{4}_{2}\alpha$) núcleo de helio de alta energía; un átomo de helio que ha perdido dos electrones y contiene dos protones y dos neutrones

partícula beta (β o ${}^{0}_{-1}\mathrm{e}$ o ${}^{0}_{-1}\beta$) electrón de alta energía

positrón (${}^{0}_{+1}\beta$ **o** ${}^{0}_{+1}\mathrm{e}$) antipartícula del electrón; tiene propiedades idénticas a las del electrón, excepto que tiene la carga opuesta (positiva)

química nuclear estudio de la estructura de los núcleos atómicos y de los procesos que la modifican

quimioterapia semejante a la radioterapia interna, con la diferencia de que se introducen en el cuerpo sustancias químicas en lugar de radiactivas para eliminar las células cancerosas

radiación ionizante radiación que hace que una molécula pierda un electrón y forme un ion

radiación no ionizante radiación que acelera el movimiento de átomos y moléculas; equivale a calentar una muestra, pero no es lo suficientemente energética como para provocar la ionización de las moléculas

radiactividad fenómeno que presenta un nucleón inestable que se transforma espontáneamente en un nucleón más estable; se dice que un nucleón inestable es radiactivo

radioisótopo isótopo inestable que se convierte en otro isótopo más estable

radioterapia radiación de alta energía para dañar el ADN de las células cancerosas, lo que las mata o impide que se dividan

radioterapia de haz externo radiación administrada por una máquina fuera del cuerpo

radioterapia interna (también llamada braquiterapia) radiación proveniente de una sustancia radiactiva que se introduce en el organismo para eliminar las células cancerosas

rayos gama (γ o ${}^{0}_{0}\gamma$) radiación electromagnética de alta energía y longitud de onda corta que presenta la dualidad onda-partícula

reacción de transmutación bombardeo de un tipo de núcleos con otros núcleos o neutrones

reacción en cadena fisión repetida que se produce cuando los neutrones liberados en la fisión bombardean otros átomos

reacción nuclear cambio en un núcleo que da lugar a cambios en el número atómico, el número de masa o el estado energético

reactor de fusión reactor nuclear en el que se controlan las reacciones de fusión de los núcleos ligeros

reactor nuclear entorno que produce energía a través de la fisión nuclear en el que la reacción en cadena se controla y sostiene sin explosión

refrigerante del reactor conjunto utilizado para transportar el calor producido por la fisión en un reactor a una caldera y una turbina externas donde se transforma en electricidad

semivida ($t_{1/2}$) tiempo necesario para que decaiga la mitad de los átomos de una muestra radiactiva

serie de decaimiento radiactivo cadenas de decaimientos sucesivos (decaimientos radiactivos) que finalmente conducen a un producto final estable

sievert (Sv) unidad del SI que mide el daño tisular causado por la radiación; tiene en cuenta la energía y los efectos biológicos de la radiación

sistema de contención (también llamado escudo) estructura de materiales en tres partes que protege el exterior de un reactor de fisión nuclear y a los operarios de las altas temperaturas, presiones y niveles de radiación dentro del reactor

transmutación nuclear conversión de un nucleido en otro nucleido

trazador radioactivo (también llamado etiqueta radiactiva) radioisótopo que se utiliza para rastrear o seguir una sustancia a través de sus emisiones radiactivas

varilla de control material insertado en el ensamblaje de varillas de combustible que absorbe

los neutrones y que puede subir o bajar para ajustar la velocidad de una reacción de fisión

Ecuaciones clave

$E = mc^2$

tasa de decaimiento = λN

$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}$

rem = RBE × rad

Sv = RBE × Gy

Resumen

21.1 Estructura y estabilidad nuclear

Un núcleo atómico está formado por protones y neutrones, llamados conjuntamente nucleones. Aunque los protones se repelen entre sí, el núcleo se mantiene unido por una fuerza de corto alcance, pero muy potente, llamada fuerza nuclear fuerte. Un núcleo tiene menos masa que la masa total de los nucleones que lo componen. Esta masa “faltante" es el defecto de masa, que se ha convertido en la energía de enlace que mantiene unido el núcleo según la ecuación de equivalencia entre masa y energía de Einstein, $E = mc^2$. De los muchos nucleidos que existen, apenas un escaso número es estable. Los nucleidos con un número par de protones o neutrones, o aquellos con un número mágico de nucleones, son especialmente propensos a ser estables. Estos nucleidos estables ocupan una banda estrecha de estabilidad en un gráfico de número de protones frente al número de neutrones. La energía de enlace por nucleón es mayor para los elementos con números de masa cercanos a 56; estos son los núcleos más estables.

21.2 Ecuaciones nucleares

Los núcleos pueden sufrir reacciones que cambian su número de protones, su número de neutrones o su estado energético. En las reacciones nucleares intervienen muchas partículas diferentes. Las más comunes son los protones, los neutrones, los positrones (electrones con carga positiva), las partículas alfa (α) (núcleos de helio de alta energía), las partículas beta (β) (electrones de alta energía) y los rayos gama (γ) (que componen la radiación electromagnética de alta energía). Al igual que las reacciones químicas, las reacciones nucleares están siempre balanceadas. Cuando se produce una reacción nuclear, ni la masa total (número) ni la carga total cambian.

21.3 Decaimiento radiactivo

Los núcleos que tienen cocientes n:p inestables sufren un decaimiento radiactivo espontáneo. Los tipos más comunes de radiactividad son el decaimiento α, el decaimiento β, la emisión γ, la emisión de positrones y la captura de electrones. En las reacciones nucleares también intervienen los rayos γ. Además, algunos núcleos decaen por captura de electrones. Cada uno de estos modos de decaimiento conduce a la formación de un nuevo núcleo con un cociente n:p más estable. Algunas sustancias sufren series de decaimiento radiactivo, ya que pasan por varios decaimientos antes de terminar en un isótopo estable. Todos los procesos de decaimiento nuclear siguen una cinética de primer orden, y cada radioisótopo tiene su propia semivida, el tiempo necesario para que la mitad de sus átomos decaiga. Debido a las grandes diferencias de estabilidad entre los núclidos, existe una gama muy amplia de semividas en las sustancias radiactivas. Muchas de estas sustancias tienen aplicaciones útiles en el diagnóstico y el tratamiento médico, en la determinación de la edad de los objetos arqueológicos y geológicos, y más.

21.4 Transmutación y energía nuclear

Es posible producir nuevos átomos con el bombardeo de otros átomos con núcleos o partículas de alta velocidad. Los productos de estas reacciones de transmutación pueden ser estables o radiactivos. Se han producido de este modo varios elementos artificiales, como el tecnecio, la astatina y los elementos transuránicos.

La energía nuclear, así como las detonaciones de armas nucleares, pueden generarse mediante la fisión (reacciones en las que un núcleo pesado se divide en dos o más núcleos más ligeros y varios neutrones). Dado que los neutrones inducen reacciones de fisión adicionales al combinarse con otros núcleos pesados, se produciría una reacción en cadena. La energía útil se obtiene si el proceso de fisión se lleva a cabo en un reactor nuclear. La conversión de núcleos ligeros en núcleos más pesados (fusión) también genera energía. En la actualidad, esta energía no se ha contenido adecuadamente y es demasiado cara como para ser

viable para la producción de energía comercial.

21.5 Usos de los radioisótopos

Los compuestos conocidos como trazadores radiactivos se emplean para seguir reacciones, rastrear la distribución de una sustancia, diagnosticar y tratar enfermedades y mucho más. Otras sustancias radiactivas sirven para controlar las plagas, visualizar las estructuras, proporcionar avisos de incendio y en infinidad de aplicaciones. En los Estados Unidos se realizan cada año cientos de millones de pruebas y procedimientos de medicina nuclear con una gran variedad de radioisótopos de semividas relativamente cortas. La mayoría de estos radioisótopos tienen semividas relativamente cortas; algunas son lo suficientemente cortas como para que el radioisótopo tenga que fabricarse in situ en las instalaciones médicas. La radioterapia consiste en radiación de alta energía para eliminar las células cancerosas al dañar su ADN. La radiación para este tratamiento se administra de forma externa o interna.

21.6 Efectos biológicos de la radiación

Estamos expuestos constantemente a las radiaciones procedentes de diversas fuentes naturales y producidas por el hombre. Esta radiación puede afectar a los organismos vivos. La radiación ionizante es la más perjudicial, ya que puede ionizar las moléculas o romper los enlaces químicos, lo que daña la molécula y provoca mal funcionamiento en los procesos celulares. También puede crear radicales hidroxilos reactivos que dañan las moléculas biológicas y alteran los procesos fisiológicos. La radiación puede causar daños somáticos o genéticos, y es más perjudicial para las células que se reproducen rápidamente. Los tipos de radiación difieren en su capacidad de penetrar en el material y dañar el tejido: las partículas alfa son las menos penetrantes, aunque potencialmente más dañinas; los rayos gamma son los más penetrantes.

Para detectar y medir la radiación y controlar la exposición se utilizan diversos dispositivos, como contadores Geiger, centelladores y dosímetros. Utilizamos varias unidades para medir la radiación: becquerel o curios para la tasa de decaimiento radiactivo; gray o rads para la energía absorbida, y rems o sieverts para los efectos biológicos de la radiación. La exposición a la radiación causa una amplia gama de efectos sobre la salud, que van desde leves hasta graves, e incluso la muerte. Podemos minimizar los efectos de la radiación si nos protegemos con materiales densos como el plomo, nos alejamos de la fuente y limitamos el tiempo de exposición.

Ejercicios

21.1 Estructura y estabilidad nuclear

1. Escriba los siguientes isótopos en forma de guion (por ejemplo, "carbono-14").
(a) $^{24}_{11}\text{Na}$
(b) $^{29}_{13}\text{Al}$
(c) $^{73}_{36}\text{Kr}$
(d) $^{194}_{77}\text{Ir}$

2. Escriba los siguientes isótopos en notación de nucleidos (por ejemplo $"^{14}_{6}\text{C}"$)
(a) oxígeno-14
(b) cobre-70
c) tantalio-175
(d) francio-217

3. En los siguientes isótopos, complete la información que falta para realizar la notación
(a) $^{34}_{14}\text{X}$
(b) $^{36}_{\text{X}}\text{P}$
(c) $^{57}_{\text{X}}\text{Mn}$
(d) $^{121}_{56}\text{X}$

4. Para cada uno de los isótopos en el Ejercicio 21.1, determine el número de protones, neutrones y electrones en un átomo neutro del isótopo.

5. Escriba la notación del nucleido, incluso la carga, si procede, para los átomos con las siguientes características:
(a) 25 protones, 20 neutrones, 24 electrones
(b) 45 protones, 24 neutrones, 43 electrones
(c) 53 protones, 89 neutrones, 54 electrones
(d) 97 protones, 146 neutrones, 97 electrones

6. Calcule la densidad del núcleo $^{24}_{12}\mathrm{Mg}$ en g/mL, suponiendo que tiene el diámetro nuclear típico de 1×10^{-13} y tiene forma esférica.

7. ¿Cuáles son las dos diferencias principales entre las reacciones nucleares y los cambios químicos ordinarios?

8. La masa atómica de $^{23}_{11}\mathrm{Na}$ es 22,9898 u.
(a) Calcule su energía de enlace por cada átomo en millones de electronvoltios.
(b) Calcule su energía de enlace por nucleón.

9. ¿Cuál de los siguientes núcleos se encuentra dentro de la banda de estabilidad que se indica en la Figura 21.2?
(a) cloro-37
(b) calcio-40
(c) ^{204}Bi
(d) ^{56}Fe
(e) ^{206}Pb
(f) ^{211}Pb
(g) ^{222}Rn
(h) carbono-14

10. ¿Cuál de los siguientes núcleos se encuentra dentro de la banda de estabilidad que se indica en la Figura 21.2?
(a) argón-40
(b) oxígeno-16
(c) ^{122}Ba
(d) ^{58}Ni
(e) ^{205}Tl
(f) ^{210}Tl
g) ^{226}Ra
(h) magnesio-24

21.2 Ecuaciones nucleares

11. Describa brevemente o defina cada uno de los siguientes elementos:
(a) nucleón
(b) partícula α
(c) partícula β
(d) positrón
(e) rayo γ
(f) nucleido
(g) número de masa
(h) número atómico

12. ¿Cuáles de las distintas partículas (α, β, etc.) que se producen en una reacción nuclear son realmente núcleos?

13. Complete cada una de las siguientes ecuaciones añadiendo las especies que faltan:
(a) $^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow \, ? \, + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$
(b) $^{239}_{94}\mathrm{Pu} + ? \longrightarrow {}^{242}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$
(c) $^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow \, ? + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$
(d) $^{235}_{92}\mathrm{U} \longrightarrow \, ? + {}^{135}_{55}\mathrm{Cs} + 4{}^{1}_{0}\mathrm{n}$

14. Complete cada una de las siguientes ecuaciones:
(a) $^{7}_{3}\mathrm{Li} + \, ? \, \longrightarrow 2{}^{4}_{2}\mathrm{He}$
(b) $^{14}_{6}\mathrm{C} \longrightarrow {}^{14}_{7}\mathrm{N} + \, ?$
(c) $^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow \, ? + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$
(d) $^{250}_{96}\mathrm{Cm} \longrightarrow \, ? + {}^{98}_{38}\mathrm{Sr} + 4{}^{1}_{0}\mathrm{n}$

15. Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones nucleares:
(a) la producción de ^{17}O a partir de ^{14}N por bombardeo de partículas α
(b) la producción de ^{14}C a partir de ^{14}N por bombardeo de neutrones
(c) la producción de ^{233}Th a partir de ^{232}Th por bombardeo de neutrones
(d) la producción de ^{239}U a partir de ^{238}U por bombardeo de $^{2}_{1}\mathrm{H}$

16. El tecnecio-99 se prepara a partir del ^{98}Mo. El molibdeno-98 se combina con un neutrón para generar molibdeno-99, un isótopo inestable que emite una partícula β para dar una forma excitada de tecnecio-99, representada como ^{99}Tc*. Este núcleo excitado se relaja al estado fundamental, representado como ^{99}Tc, al emitir un rayo γ. El estado fundamental del ^{99}Tc emite entonces una partícula β. Escriba las ecuaciones de cada una de estas reacciones nucleares.

17. La masa atómica de $^{19}_{9}\mathrm{F}$ es 18,99840 u.
(a) Calcule su energía de enlace por cada átomo en millones de electronvoltios.
(b) Calcule su energía de enlace por nucleón.

18. En la reacción $^{14}_{6}\mathrm{C} \longrightarrow {}^{14}_{7}\mathrm{N} + ?$, si 100,0 g de carbono reaccionan, ¿qué volumen de nitrógeno gaseoso (N_2) se produce a 273K y 1 atm?

21.3 Decaimiento radiactivo

19. ¿Cuáles son los tipos de radiación que emiten los núcleos de los elementos radiactivos?

20. ¿Qué cambios operan en el número atómico y la masa de un núcleo durante cada una de las siguientes situaciones de decaimiento?
(a) se emite una partícula α
(b) se emite una partícula β
(c) se emite radiación γ
(d) se emite un positrón
(e) se captura un electrón

21. ¿Cuál es el cambio en el núcleo que resulta de las siguientes situaciones de decaimiento?
(a) emisión de una partícula β
(b) emisión de una partícula β^{+}
(c) captura de un electrón

22. Muchos nucleidos con números atómicos superiores a 83 decaen mediante procesos como la emisión de electrones. Explique la observación de que las emisiones de estos nucleidos inestables también incluyen normalmente partículas α.

23. ¿Por qué la captura de electrones va acompañada de la emisión de rayos X?

24. Explique, en términos de la Figura 21.2, de qué manera los nucleidos pesados inestables (número atómico > 83) se desintegran para formar nucleidos más estables: (a) si están por debajo de la banda de estabilidad, y (b) si están por encima de la banda de estabilidad.

25. ¿Cuál de los siguientes núcleos es más probable que decaiga por emisión de positrones? Explique su elección.
(a) cromo-53
(b) manganeso-51
(c) hierro-59

26. Los siguientes núcleos no se encuentran en la banda de estabilidad. ¿Cómo está previsto que decaigan? Explique su respuesta.
(a) $^{34}_{15}\mathrm{P}$
(b) $^{239}_{92}\mathrm{U}$
(c) $^{38}_{20}\mathrm{Ca}$
(d) $^{3}_{1}\mathrm{H}$
(e) $^{245}_{94}\mathrm{Pu}$

27. Los siguientes núcleos no se encuentran en la banda de estabilidad. ¿Cómo está previsto que decaigan?
(a) $^{28}_{15}\mathrm{P}$
(b) $^{235}_{92}\mathrm{U}$
(c) $^{37}_{20}\mathrm{Ca}$
(d) $^{9}_{3}\mathrm{Li}$
(e) $^{245}_{96}\mathrm{Cm}$

28. Prediga por cuáles modo(s) de decaimiento radiactivo espontáneo procedería cada uno de los siguientes isótopos inestables:
(a) $^{6}_{2}\mathrm{He}$
(b) $^{60}_{30}\mathrm{Zn}$
(c) $^{235}_{91}\mathrm{Pa}$
(d) $^{241}_{94}\mathrm{Np}$
(e) $^{18}\mathrm{F}$
(f) $^{129}\mathrm{Ba}$
(g) $^{237}\mathrm{Pu}$

29. Escriba una reacción nuclear para cada paso en la formación de $^{218}_{84}\mathrm{Po}$ a partir de $^{238}_{98}\mathrm{U}$, que procede por una serie de reacciones de decaimiento que implican la emisión escalonada de partículas α, β, β, α, α, α, en ese orden.

30. Escriba una reacción nuclear para cada paso en la formación de $^{208}_{82}\mathrm{Pb}$ a partir de $^{228}_{90}\mathrm{Th}$, que procede por una serie de reacciones de decaimiento que implican la emisión escalonada de partículas α, α, α, β, β, α, en ese orden.

31. Defina el término semivida y ejemplifique.

32. Una muestra de $1{,}00 \times 10^{-6}$ g de nobelio, $^{254}_{102}\mathrm{No}$, tiene una semivida de 55 segundos tras su formación. ¿Cuál es el porcentaje de $^{254}_{102}\mathrm{No}$ que queda en los siguientes momentos?
(a) 5,0 min después de formarse
(b) 1,0 h después de formarse

33. El $^{239}\mathrm{Pu}$ es un subproducto de los residuos nucleares, con una semivida de 24.000 años. ¿Qué fracción del $^{239}\mathrm{Pu}$ presente hoy estará presente en 1.000 años?

34. El isótopo $^{208}\mathrm{Tl}$ sufre un decaimiento β con una semivida de 3,1 minutos.
(a) ¿Cuál isótopo se produce por el decaimiento?
(b) ¿Cuánto tiempo tardará en decaer el 99,0 % de una muestra de $^{208}\mathrm{Tl}$ puro?
(c) ¿Qué porcentaje de una muestra de $^{208}\mathrm{Tl}$ puro permanece sin decaer después de 1,0 h?

35. Si 1,000 g de $^{226}_{88}\mathrm{Ra}$ genera 0,0001 mL del gas $^{222}_{86}\mathrm{Rn}$ a una temperatura y presión estándar (Standard Temperature and Pressure, STP) en 24 h, ¿cuál es la semivida del $^{226}\mathrm{Ra}$ en años?

36. El isótopo $^{90}_{38}\mathrm{Sr}$ es una de las especies extremadamente peligrosas en los residuos de la generación de energía nuclear. El estroncio en una muestra de 0,500 g disminuye a 0,393 g en 10,0 años. Calcule la semivida.

37. El tecnecio-99 se utiliza a menudo para evaluar las lesiones en el corazón, el hígado y los pulmones, ya que los tejidos afectados absorben ciertos compuestos de tecnecio. Tiene una semivida de 6,0 h. Calcule la constante de velocidad para el decaimiento de $^{99}_{43}\mathrm{Tc}$.

38. ¿Cuál es la edad de una piel de primate momificada que contiene un 8,25 % de la cantidad original de $^{14}\mathrm{C}$?

39. Una muestra de roca contenía 8,23 mg de rubidio-87 y 0,47 mg de estroncio-87.
(a) Calcule la edad de la roca si la semivida del decaimiento del rubidio por emisión β es de $4{,}7 \times 10^{10}$ a.
(b) Si algo de $^{87}_{38}\mathrm{Sr}$ estuviera inicialmente presente en la roca, ¿la roca sería más nueva, más antigua o tendría la misma edad que la calculada en (a)? Explique su respuesta.

40. Una investigación de laboratorio señala que una muestra de mineral de uranio contiene 5,37 mg de $^{238}_{92}\mathrm{U}$ y 2,52 mg de $^{206}_{82}\mathrm{Pb}$. Calcule la edad del mineral. La semivida de $^{238}_{92}\mathrm{U}$ es $4{,}5 \times 10^{9}$ años.

41. Glenn Seaborg y sus colaboradores detectaron el plutonio en cantidades mínimas en los depósitos naturales de uranio en 1941. Ellos postularon que la fuente de este $^{239}\mathrm{Pu}$ era la captura de neutrones por núcleos de $^{238}\mathrm{U}$. ¿Por qué es improbable que este plutonio haya quedado atrapado en el momento en que se formó el sistema solar hace $4{,}7 \times 10^{9}$ años?

42. Un átomo de $^{7}_{4}\mathrm{Be}$ (masa = 7,0169 u) decae en un átomo $^{7}_{3}\mathrm{Li}$ (masa = 7,0160 u) por captura de electrones. ¿Cuánta energía (en millones de electronvoltios, MeV) se produce en esta reacción?

43. Un átomo de $^{8}_{5}\mathrm{B}$ (masa = 8,0246 u) decae en un átomo $^{8}_{4}\mathrm{B}$ (masa = 8,0053 u) por pérdida de una partícula β^+ (masa = 0,00055 u) o por captura de electrones. ¿Cuánta energía (en millones de electronvoltios) se genera en esta reacción?

44. Se presume que isótopos como el ^{26}Al (semivida: $7{,}2 \times 10^5$ años) estuvieron presentes en nuestro sistema solar cuando se formó. Desde entonces, no obstante, han decaído, por lo que ahora reciben el nombre de nucleidos extintos.
(a) El ^{26}Al decae por emisión β^+ o captura de electrones. Escriba las ecuaciones de estas dos transformaciones nucleares.
(b) La Tierra se formó hace alrededor de $4{,}7 \times 10^9$ (4.700 millones) de años. ¿Qué edad tenía la Tierra cuando el 99,999999 % del ^{26}Al que estaba presente originalmente había decaído?

45. Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones nucleares:
(a) el bismuto-212 decae en polonio-212
(b) el berilio-8 y un positrón se producen por el decaimiento de un núcleo inestable
(c) el neptunio-239 se forma a partir de la reacción del uranio-238 con un neutrón y luego se convierte espontáneamente en plutonio-239
(d) el estroncio-90 decae en itrio-90

46. Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones nucleares:
(a) el mercurio-180 decae en platino-176
(b) el circonio-90 y un electrón se producen por el decaimiento de un núcleo inestable
(c) el torio-232 decae y produce una partícula alfa y un núcleo de radio-228, que decae en actinio-228 por decaimiento beta
(d) el neón-19 decae en flúor-19

21.4 Transmutación y energía nuclear

47. Escriba la ecuación nuclear balanceada para la producción de los siguientes elementos transuránicos:
(a) el berkelio-244, formado por la reacción de Am-241 y He-4
(b) el fermio-254, formado por la reacción del Pu-239 con un gran número de neutrones
(c) el laurencio-257, formado por la reacción de Cf-250 y B-11
(d) el dubnio-260, formado por la reacción de Cf-249 y N-15

48. ¿En qué se diferencia la fisión nuclear de la fusión nuclear? ¿Por qué ambos procesos son exotérmicos?

49. Tanto la fusión como la fisión son reacciones nucleares. ¿Por qué se requiere una temperatura muy alta para la fusión, pero no para la fisión?

50. Cite las condiciones necesarias para que se produzca una reacción nuclear en cadena. Explique cómo se puede controlar para generar energía, pero no para desencadenar una explosión.

51. Describa los componentes de un reactor nuclear.

52. En la práctica habitual, tanto el moderador como las varillas de control son necesarios para hacer funcionar una reacción nuclear en cadena de forma segura con el fin de generar energía. Cite la función de cada uno y explique por qué ambos son necesarios.

53. Describa cómo la energía potencial del uranio se convierte en energía eléctrica en una central nuclear.

54. La masa de un átomo de hidrógeno ($^{1}_{1}\mathrm{H}$) es de 1,007825 u; el de un átomo de tritio ($^{3}_{1}\mathrm{H}$) es de 3,01605 u; y el de una partícula α es de 4,00150 u. ¿Cuánta energía en kilojulios por mol de $^{4}_{2}\mathrm{He}$ producido se libera en la siguiente reacción de fusión: $^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He}$?

21.5 Usos de los radioisótopos

55. ¿Cómo se utiliza un nucleido radiactivo para demostrar que el equilibrio:
$\mathrm{AgCl}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Ag}^+(aq) + \mathrm{Cl}^-(aq)$
es dinámico?

56. El tecnecio-99m tiene una semivida de 6,01 horas. Si es seguro que un paciente al que se le inyecta tecnecio-99m salga del hospital una vez que el 75 % de la dosis decae, ¿cuándo se le permite salir?

57. El yodo que penetra en el organismo se almacena en la glándula tiroidea, desde donde se libera para controlar el crecimiento y el metabolismo. La tiroides se visualiza si se inyecta yodo-131 en el organismo. En dosis mayores, el I-133 también se utiliza para tratar el cáncer de tiroides. El I-131 tiene una semivida de 8,70 días y decae por emisión β^-.
(a) Escriba una ecuación para el decaimiento.
b) ¿Cuánto tiempo tarda en decaer el 95,0 % de una dosis de I-131?

21.6 Efectos biológicos de la radiación

58. Si un hospital almacenara radioisótopos, ¿cuál es la contención mínima necesaria para protegerse de los siguientes elementos?:
(a) cobalto-60 (un fuerte emisor γ utilizado para la irradiación)
(b) molibdeno-99 (emisor beta utilizado para producir tecnecio-99 para la obtención de imágenes)

59. Según lo que se sabe sobre el método principal de decaimiento del radón-222, ¿por qué es tan peligrosa su inhalación?

60. Dados ejemplares de uranio-232 ($t_{1/2}$ = 68,9 años) y uranio-233($t_{1/2}$ = 159.200 años) de igual masa, ¿cuál tendría mayor actividad y por qué?

61. Un científico estudia una muestra de 2,234 g de torio-229 ($t_{1/2}$ = 7340 años) en un laboratorio.
(a) ¿Cuál es su actividad en Bq?
(b) ¿Cuál es su actividad en Ci?

62. Dados ejemplares de neón-24 ($t_{1/2}$ = 3,38 min) y bismuto-211($t_{1/2}$ = 2,14 min) de igual masa, ¿cuál tendría mayor actividad y por qué?

APÉNDICE A

La tabla periódica

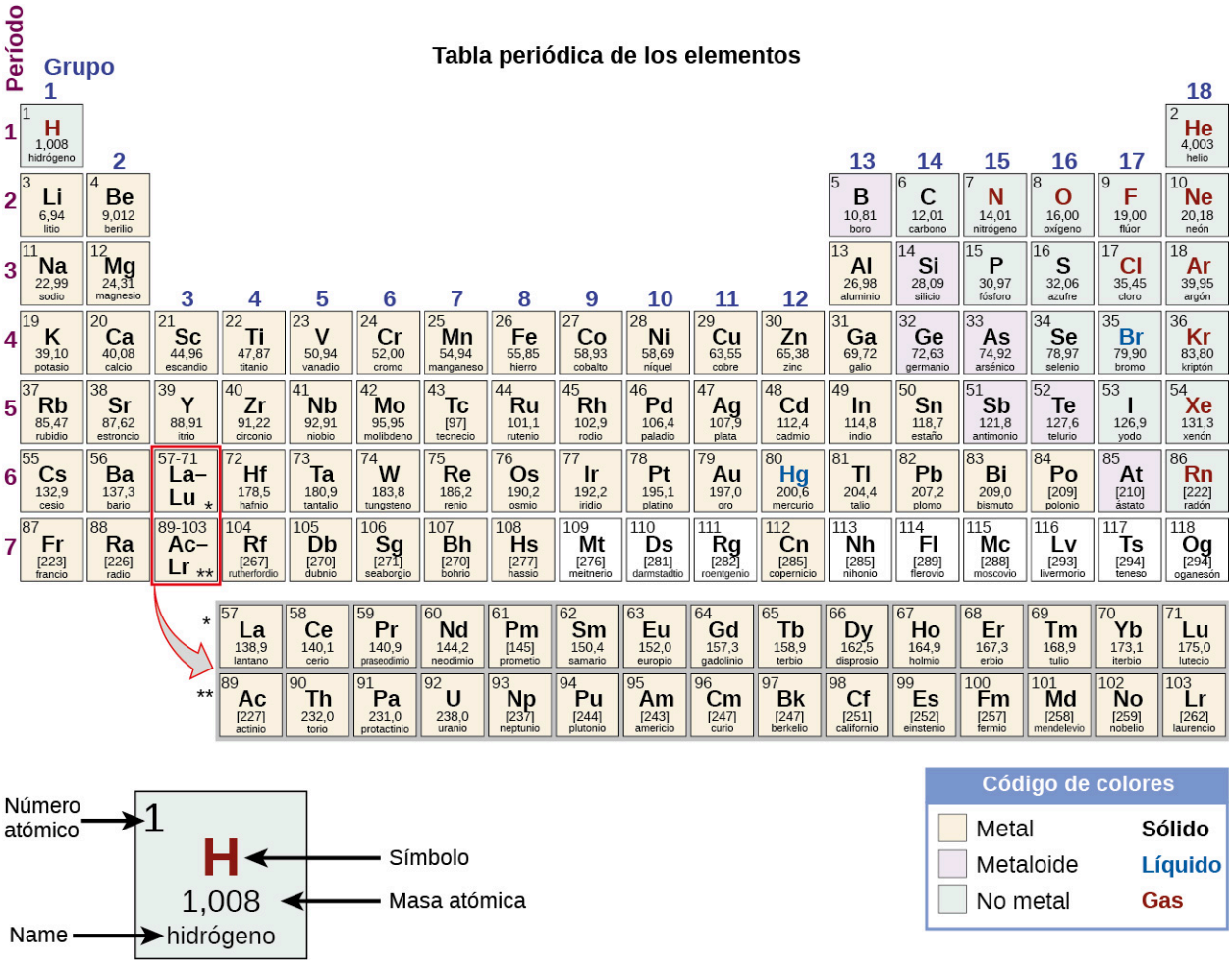


FIGURA A1

APÉNDICE B

Matemáticas esenciales

Aritmética exponencial

La notación exponencial se utiliza para expresar números muy grandes y muy pequeños como producto de dos números. El primer número del producto, el *término de dígitos*, es un número no inferior a 1 y no igual o superior a 10. El segundo número del producto, el *término exponencial*, se escribe como 10 con un exponente. Algunos ejemplos de notación exponencial son:

$$\begin{aligned} 1.000 &= 1 \times 10^{3} \\ 100 &= 1 \times 10^{2} \\ 10 &= 1 \times 10^{1} \\ 1 &= 1 \times 10^{0} \\ 0{,}1 &= 1 \times 10^{-1} \\ 0{,}001 &= 1 \times 10^{-3} \\ 2.386 &= 2{,}386 \times 1.000 = 2{,}386 \times 10^{3} \\ 0{,}123 &= 1{,}23 \times 0{,}1 = 1{,}23 \times 10^{-1} \end{aligned}$$

La potencia (exponente) de 10 es igual al número de posiciones que se desplaza el decimal para dar el número de dígitos. El método exponencial es una notación especialmente útil para números muy grandes y muy pequeños. Por ejemplo, 1.230.000.000 = $1{,}23 \times 10^{9}$, y 0,00000000036 = $3{,}6 \times 10^{-10}$.

Suma de exponenciales

Convierta todos los números a la misma potencia de 10, sume los términos de dígitos de los números y, si procede, vuelva a convertir el término de dígitos en un número entre 1 y 10, al ajustar el término exponencial.

EJEMPLO B1

Sumar exponenciales

Sume $5{,}00 \times 10^{-5}$ y $3{,}00 \times 10^{-3}$.

Solución

$$\begin{aligned} 3{,}00 \times 10^{-3} &= 300 \times 10^{-5} \\ (5{,}00 \times 10^{-5}) + (300 \times 10^{-5}) &= 305 \times 10^{-5} = 3{,}05 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

Resta de exponenciales

Convierta todos los números a la misma potencia de 10, tome la diferencia de los términos de dígitos y, si procede, vuelva a convertir el término de dígitos en un número entre 1 y 10, al ajustar el término exponencial.

EJEMPLO B2

Restar exponenciales

Reste $4{,}0 \times 10^{-7}$ de $5{,}0 \times 10^{-6}$.

Solución

$$4{,}0 \times 10^{-7} = 0{,}40 \times 10^{-6}$$
$$(5{,}0 \times 10^{-6}) - (0{,}40 \times 10^{-6}) = 4{,}6 \times 10^{-6}$$

Multiplicación de exponenciales

Multiplique los términos de dígitos de la forma habitual y sume los exponentes de los términos exponenciales.

EJEMPLO B3

Multiplicar exponenciales

Multiplique $4{,}2 \times 10^{-8}$ por $2{,}0 \times 10^{3}$.

Solución

$$(4{,}2 \times 10^{-8}) \times (2{,}0 \times 10^{3}) = (4{,}2 \times 2{,}0) \times 10^{(-8)+(+3)} = 8{,}4 \times 10^{-5}$$

División de exponenciales

Divida el término de dígitos del numerador entre el término de dígitos del denominador y reste los exponentes de los términos exponenciales.

EJEMPLO B4

Dividir exponenciales

Divida $3{,}6 \times 10^{-5}$ entre $6{,}0 \times 10^{-4}$.

Solución

$$\frac{3{,}6 \times 10^{-5}}{6{,}0 \times 10^{-4}} = \left(\frac{3{,}6}{6{,}0}\right) \times 10^{(-5)-(-4)} = 0{,}60 \times 10^{-1} = 6{,}0 \times 10^{-2}$$

Elevación al cuadrado de exponenciales

Eleve al cuadrado el término de dígitos de la forma habitual y multiplique el exponente del término exponencial por 2.

EJEMPLO B5

Elevar al cuadrado exponenciales

Eleve al cuadrado el número $4{,}0 \times 10^{-6}$.

Solución

$$(4{,}0 \times 10^{-6})^{2} = 4 \times 4 \times 10^{2 \times (-6)} = 16 \times 10^{-12} = 1{,}6 \times 10^{-11}$$

Elevación al cubo de exponenciales

Eleve al cubo el término de dígitos de la forma habitual y multiplique el exponente del término exponencial por 3.

EJEMPLO B6

Elevar al cubo exponenciales

Eleve al cubo el número 2×10^4.

Solución

$$(2 \times 10^4)^3 = 2 \times 2 \times 2 \times 10^{3 \times 4} = 8 \times 10^{12}$$

Sacar raíces cuadradas de exponenciales

Si es necesario, disminuya o aumente el término exponencial para que la potencia de 10 pueda dividirse uniformemente entre 2. Saque la raíz cuadrada del término de dígitos y divida el término exponencial entre 2.

EJEMPLO B7

Hallar la raíz cuadrada de exponenciales

Calcule la raíz cuadrada de $1{,}6 \times 10^{-7}$.

Solución

$$1{,}6 \times 10^{-7} = 16 \times 10^{-8}$$

$$\sqrt{16 \times 10^{-8}} = \sqrt{16} \times \sqrt{10^{-8}} = \sqrt{16} \times 10^{-\frac{8}{2}} = 4{,}0 \times 10^{-4}$$

Cifras significativas

Un apicultor informa que tiene 525.341 abejas. Las tres últimas cifras del número son obviamente inexactas, ya que durante el tiempo que el cuidador estuvo contando las abejas, algunas de ellas murieron y otras eclosionaron; esto dificulta bastante determinar el número exacto de abejas. Habría sido más razonable que el apicultor hubiera informado la cifra 525.000. Es decir, las tres últimas cifras son despreciables, a no ser que se utilicen para fijar la posición del punto decimal. Sus valores exactos no tienen ningún significado útil en esta situación. Al informar de las cantidades, utilice solo tantas cifras significativas como lo amerite la exactitud de la medición.

La importancia de las cifras significativas radica en su aplicación al cálculo fundamental. En la suma y la resta debe haber tantas cifras a la derecha del decimal como la del menor de los números utilizados en el cálculo (indicado con subrayado en el siguiente ejemplo).

EJEMPLO B8

Suma y resta con cifras significativas

Sume 4,383 g y 0,0023 g.

Solución

$$\begin{array}{r} 4{,}383\ \text{g} \\ 0{,}0023\ \text{g} \\ \hline 4{,}385\ \text{g} \end{array}$$

En la multiplicación y en la división, el producto o el cociente no debería contener más dígitos que los del factor que contenga el menor número de cifras significativas.

EJEMPLO B9

Multiplicación y división con cifras significativas

Multiplique 0,6238 por 6,6.

Solución

$$0{,}6238 \times 6.6 = 4.1$$

Al redondear los números, aumente la cifra retenida en 1 si va seguida de un número mayor que 5 ("redondear hacia arriba"). No cambie el dígito retenido si los dígitos que siguen son menores de 5 ("redondear hacia abajo"). Si la cifra retenida va seguida de 5, se redondea hacia arriba si la cifra retenida es impar, o hacia abajo si es par (tras el redondeo, la cifra retenida será siempre par).

El uso de logaritmos y números exponenciales

El logaritmo común de un número (log) es la potencia a la que hay que elevar 10 para que sea igual a ese número. Por ejemplo, el logaritmo común de 100 es 2, porque 10 debe elevarse a la segunda potencia para ser igual a 100. A continuación, otros ejemplos.

Logaritmos y números exponenciales

Número	Número expresado exponencialmente	Logaritmo común
1.000	10^3	3
10	10^1	1
1	10^0	0
0,1	10^{-1}	-1
0,001	10^{-3}	-3

TABLA B1

¿Cuál es el logaritmo común de 60? Dado que 60 se encuentra entre 10 y 100, que tienen logaritmos de 1 y 2, respectivamente, el logaritmo de 60 es 1,7782; es decir:

$$60 = 10^{10,7782}$$

El logaritmo común de un número menor que 1 tiene un valor negativo. El logaritmo de 0,03918 es −1,4069, o

$$0{,}03918 = 10^{-1,4069} = \frac{1}{10^{1,4069}}$$

Para obtener el logaritmo común de un número, utilice el botón *log* en su calculadora. Para calcular un número a partir de su logaritmo, tome el inverso del logaritmo o calcule 10^x (donde x es el logaritmo del número).

El logaritmo natural de un número (ln) es la potencia a la que hay que elevar *e* para que sea igual al número; *e* es la constante 2,7182818. Por ejemplo, el logaritmo natural de 10 es 2,303; es decir:

$$10 = e^{20,303} = 20{,}7182818^{20,303}$$

Para obtener el logaritmo natural de un número, utilice el botón *ln* en su calculadora. Para calcular un número a partir de su logaritmo natural, introduzca el logaritmo natural y tome la inversa ln del logaritmo natural o calcule e^x (donde *x* es el logaritmo natural del número).

Los logaritmos son exponentes; por lo tanto, las operaciones con logaritmos siguen las mismas reglas que las operaciones con exponentes.

1. El logaritmo de un producto de dos números es la suma de los logaritmos de los dos números.

$$\log xy = \log x + \log y, \text{ y } \ln xy = \ln x + \ln y$$

2. El logaritmo del resultante de la división de dos números es la diferencia entre los logaritmos de los dos números.

$$\log \frac{x}{y} = \log x - \log y, \text{ y } \ln \frac{x}{y} = \ln x - \ln y$$

3. El logaritmo de un número elevado a un exponente es el producto del exponente y el logaritmo del número.

$$\log x^n = n\log x \text{ y } \ln x^n = n\ln x$$

La solución de las ecuaciones cuadráticas

Las funciones matemáticas de esta forma se conocen como polinomios de segundo orden o, más comúnmente, funciones cuadráticas.

$$ax^2 + bx + c = 0$$

La solución o las raíces de cualquier ecuación cuadrática se calculan mediante la siguiente fórmula:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

EJEMPLO B10

Resolución de ecuaciones cuadráticas

Resuelva la ecuación cuadrática $3x^2 + 13x - 10 = 0$.

Solución

Sustituyendo los valores $a = 3$, $b = 13$, $c = -10$ en la fórmula, obtenemos:

$$x = \frac{-13 \pm \sqrt{(13)^2 - 4 \times 3 \times (-10)}}{2 \times 3}$$

$$x = \frac{-13 \pm \sqrt{169 + 120}}{6} = \frac{-13 \pm \sqrt{289}}{6} = \frac{-13 \pm 17}{6}$$

Por consiguiente, las dos raíces son:

$$x = \frac{-13 + 17}{6} = \frac{2}{3} \text{ y } x = \frac{-13 - 17}{6} = -5$$

Las ecuaciones cuadráticas construidas a partir de datos físicos siempre tienen raíces reales, y de estas raíces reales, a menudo son relevantes únicamente las que tienen valores positivos.

Gráficos bidimensionales (*x*-*y*)

La relación entre dos propiedades cualquiera de un sistema se representa mediante un gráfico bidimensional de datos. Los gráficos de este tipo tienen dos ejes: uno horizontal, que corresponde a la variable independiente, o la variable cuyo valor se controla (*x*), y uno vertical, que corresponde a la variable dependiente o la variable cuyo valor se observa o mide (*(y*).

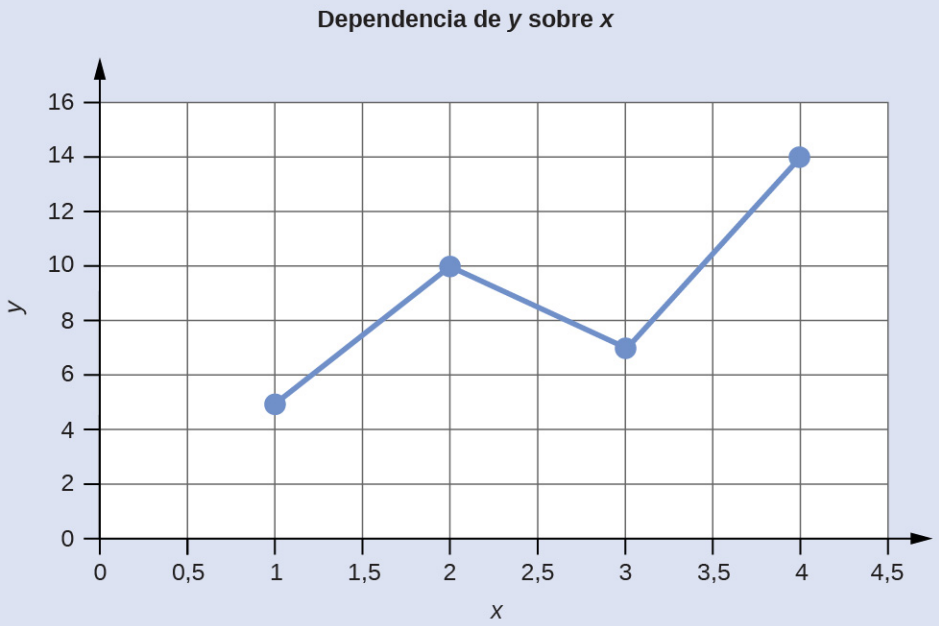
Cuando el valor de *y* cambia en función de *x* (es decir, a diferentes valores de *x* corresponden diferentes valores de *y*), se puede trazar o dibujar un gráfico de este cambio. El gráfico se genera con valores específicos para los pares de datos (*x*,*y*)

EJEMPLO B11

Gráfico de la dependencia de *y* con respecto a *x*

x	*y*
1	5
2	10
3	7
4	14

Esta tabla contiene los siguientes puntos: (1,5), (2,10), (3,7) y (4,14). Cada uno de estos puntos puede representarse en un gráfico y conectarse para obtener una representación gráfica de la dependencia de *y* con respecto a *x*.



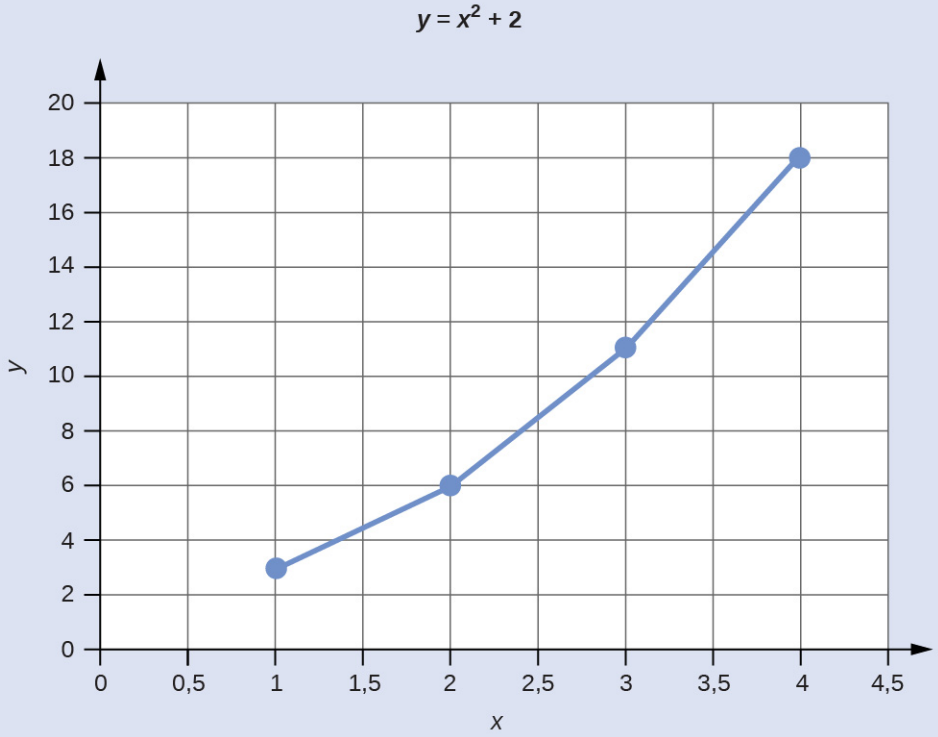
Si se conoce la función que describe la dependencia de *y* con respecto a *x*, puede utilizarse para calcular los pares de datos x,y que posteriormente pueden representarse gráficamente.

EJEMPLO B12

Trazado de pares de datos

Si sabemos que $y = x^2 + 2$, podemos elaborar una tabla con unos cuantos valores de (x,y) y luego trazar la línea a partir de los datos que se indican allí.

x	$y = x^2 + 2$
1	3
2	6
3	11
4	18



APÉNDICE C

Unidades y factores de conversión

Unidades de longitud

metro (m)	= 39,37 pulgadas (in) = 1,094 yardas (yd)
centímetro (cm)	= 0,01 m (exacto, definición)
milímetro (mm)	= 0,001 m (exacto, definición)
kilómetro (km)	= 1.000 m (exacto, definición)
angstrom (Å)	= 10^{-8} cm (exacto, definición) = 10^{-10} m (exacto, definición)
yarda (yd)	= 0,9144 m
pulgada (in)	= 2,54 cm (exacto, definición)
milla (EE. UU.)	= 1,60934 km

TABLA C1

Unidades de volumen

litro (L)	= 0,001 m^3 (exacto, definición) = 1.000 cm^3 (exacto, definición) = 1,057 (EE. UU.) cuartos de galón
mililitro (mL)	= 0,001 L (exacto, definición) = 1 cm^3 (exacto, definición)
microlitro (μL)	= 10^{-6} L (exacto, definición) = 10^{-3} cm^3 (exacto, definición)
cuarto de galón líquido (EE. UU.)	= 32 (EE. UU.) onzas líquidas (exacto, definición) = 0,25 (EE. UU.) galón (exacto, definición) = 0,9463 L
cuarto de galón seco	= 1,1012 L
pie cúbico (EE. UU.)	= 28,316 L

TABLA C2

Unidades de masa

gramo (g)	= 0,001 kg (exacto, definición)
miligramo (mg)	= 0,001 g (exacto, definición)
kilogramo (kg)	= 1.000 g (exacto, definición) = 2,205 lb
tonelada (métrica)	= 1.000 kg (exacto, definición) = 2.204,62 lb
onza (oz)	= 28,35 g
libra (lb)	= 0,4535924 kg
tonelada (corta)	= 2.000 lb (exacto, definición) = 907,185 kg
tonelada (larga)	= 2240 lb (exacto, definición) = 1,016 tonelada métrica

TABLA C3

Unidades de energía

4,184 julios (J)	= 1 caloría termoquímica (cal)
1 caloría termoquímica (cal)	= $4{,}184 \times 10^{7}$ erg
erg	= 10^{-7} J (exacto, definición)
electrón-voltio (eV)	= $1{,}60218 \times 10^{-19}$ J = 23,061 kcal mol^{-1}
atmósfera litro	= 24,217 cal = 101,325 J (exacto, definición)
caloría nutricional (Cal)	= 1.000 cal (exacto, definición) = 4.184 J
Unidad térmica británica (British Thermal Unit, BTU)	= 1054,804 J[1]

TABLA C4

1 La BTU es la cantidad de energía necesaria para calentar una libra de agua por un grado Fahrenheit. Por lo tanto, la relación exacta de la BTU con los julios y otras unidades de energía depende de la temperatura a la que se mida. 59 °F (15 °C) es la temperatura de referencia que más se utiliza para la definición de la BTU en los Estados Unidos. A esta temperatura, el factor de conversión es el que se proporciona en esta tabla.

Unidades de presión

torr	= 1 mm Hg (exacto, definición)
pascal (Pa)	= N m^{-2} (exacto, definición) = kg m^{-1} s^{-2} (exacto, definición)
atmósfera (atm)	= 760 mm Hg (exacto, definición) = 760 torr (exacto, definición) = 101.325 N^{-2} (exacto, definición) = 101.325 Pa (exacto, definición)
bar	= 10^5 Pa (exacto, definición) = 10^5 kg m^{-1} s^{-2} (exacto, definición)

TABLA C5

APÉNDICE D

Constantes físicas fundamentales

Constantes físicas fundamentales

Nombre y símbolo	Valor
unidad de masa atómica (uma o u)	$1{,}6605402 \times 10^{-27}$ kg
Número de Avogadro	$6{,}02214076 \times 10^{23}$ mol^{-1}
constante de Boltzmann (k)	$1{,}380649 \times 10^{-23}$ J K^{-1}
cociente carga-masa del electrón (e/m_e)	$1{,}75881962 \times 10^{11}$ C kg^{-1}
unidad fundamental de carga (e)	$1{,}602176634 \times 10^{-19}$ C
masa en reposo del electrón (m_e)	$9{,}1093897 \times 10^{-31}$ kg
constante de Faraday (F)	$9{,}6485309 \times 10^{4}$ C mol^{-1}
constante del gas (R)	$8{,}205784 \times 10^{-2}$ L atm mol^{-1} K^{-1} = 8,314510 J mol^{-1} K^{-1}
volumen molar de un gas ideal, 1 atm, 0 °C	22,41409 L mol^{-1}
volumen molar de un gas ideal, 1 bar, 0 °C	22,71108 L mol^{-1}
masa en reposo del neutrón (m_n)	$1{,}6749274 \times 10^{-27}$ kg
constante de Planck (h)	$6{,}62607015 \times 10^{-34}$ J s
masa en reposo del protón (m_p)	$1{,}6726231 \times 10^{-27}$ kg
constante de Rydberg (R)	$1{,}0973731534 \times 10^{7}$ m^{-1} = $2{,}1798736 \times 10^{-18}$ J
velocidad de la luz (en el vacío) (c)	$2{,}99792458 \times 10^{8}$ m s^{-1}

TABLA D1

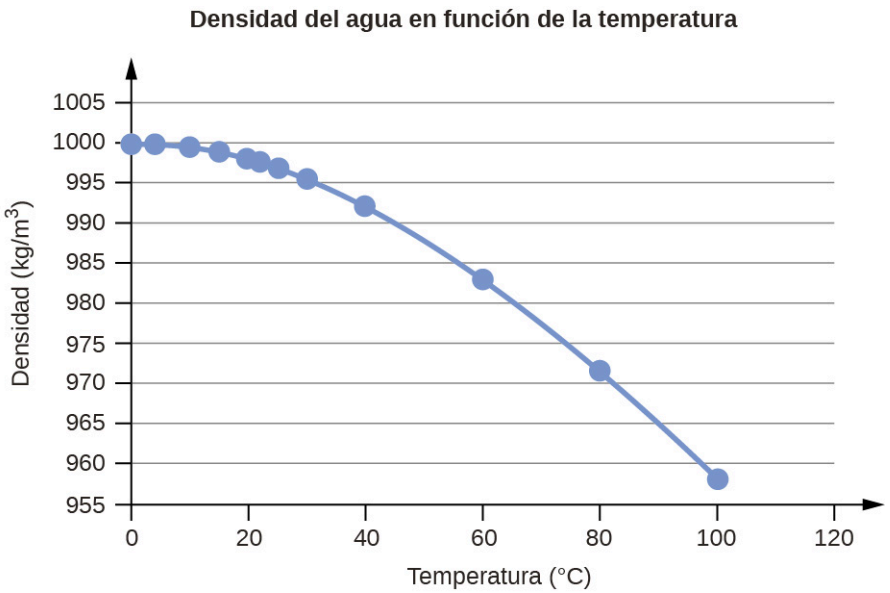
APÉNDICE E

Propiedades del agua

Densidad del agua (g/mL) a diferentes temperaturas (°C)

Temperatura	Densidad (g/mL)
0	0,9998395
4	0,9999720 (densidad máxima)
10	0,9997026
15	0,9991026
20	0,9982071
22	0,9977735
25	0,9970479
30	0,9956502
40	0,9922
60	0,9832
80	0,9718
100	0,9584

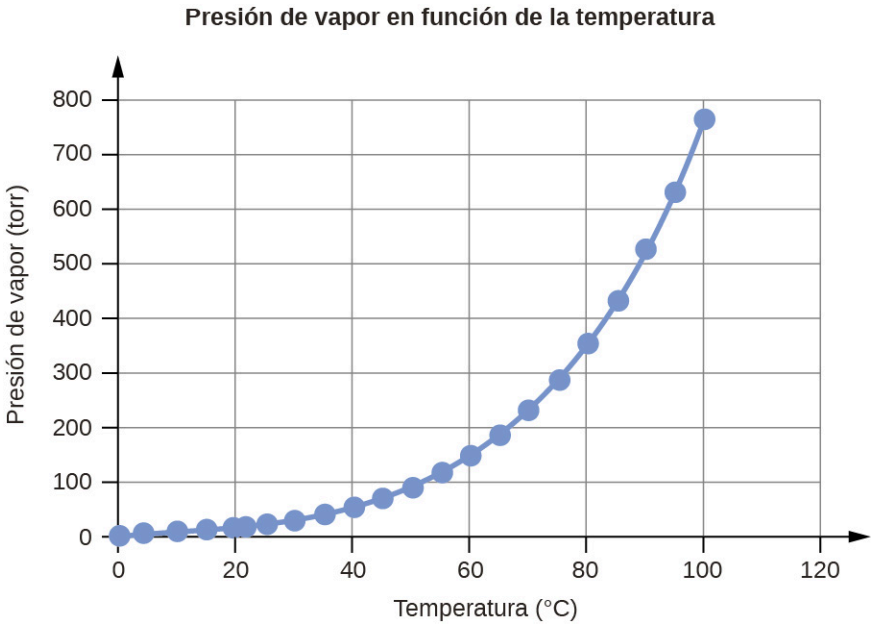
TABLA E1



Presión de vapor de agua a diferentes temperaturas (°C)

Temperatura	Presión de vapor (torr)	Presión de vapor (Pa)
0	4,6	613,2812
4	6,1	813,2642
10	9,2	1.226,562
15	12,8	1.706,522
20	17,5	2.333,135
22	19,8	2.639,776
25	23,8	3.173,064
30	31,8	4.239,64
35	42,2	5.626,188
40	55,3	7.372,707
45	71,9	9.585,852
50	92,5	12.332,29
55	118,0	15.732
60	149,4	19.918,31
65	187,5	24.997,88
70	233,7	31.157,35
75	289,1	38.543,39
80	355,1	47.342,64
85	433,6	57.808,42
90	525,8	70.100,71
95	633,9	84.512,82
100	760,0	101.324,7

TABLA E2



K_w y pK_w del agua a diferentes temperaturas (°C).

Temperatura	K_w 10^{-14}	pK_w[1]
0	0,112	14,95
5	0,182	14,74
10	0,288	14,54
15	0,465	14,33
20	0,671	14,17
25	0,991	14,00
30	1,432	13,84
35	2,042	13,69
40	2,851	13,55
45	3,917	13,41
50	5,297	13,28
55	7,080	13,15
60	9,311	13,03

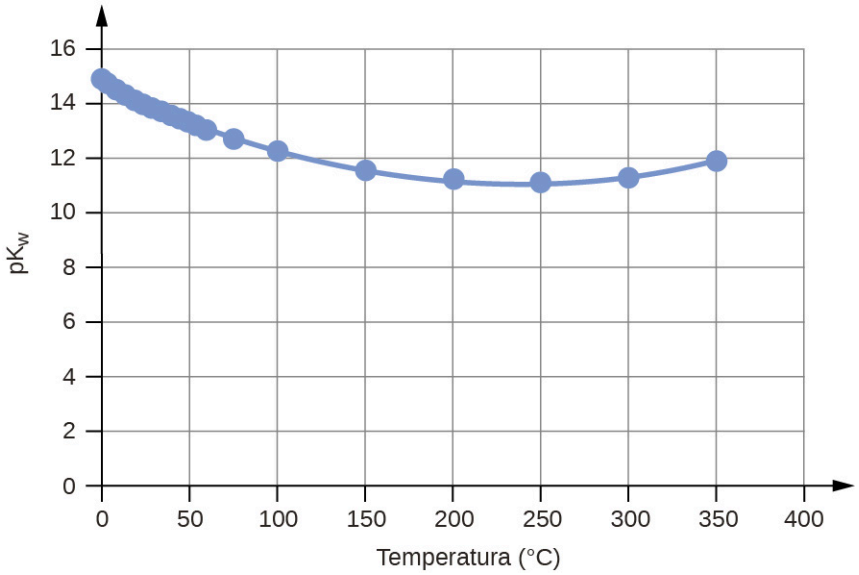
TABLA E3

1 $pK_w = -\log_{10}(K_w)$

Temperatura	K_w 10^{-14}	pK_w [1]
75	19,95	12,70
100	56,23	12,25

TABLA E3

Pk_w del agua en función de la temperatura



Capacidad calorífica específica del agua

$C°(H_2O(l)) = 4{,}184\ J \bullet g^{-1} \bullet °C^{-1}$
$C°(H_2O(s)) = 1{,}864\ J \bullet K^{-1} \bullet g^{-1}$
$C°(H_2O(g)) = 2{,}093\ J \bullet K^{-1} \bullet g^{-1}$

TABLA E4

Temperaturas estándar de fusión y ebullición del agua y entalpías de las transiciones

	Temperatura (K)	ΔH (kJ/mol)
fusión	273,15	6,088
ebullición	373,15	40,656 (44,016 a 298 K)

TABLA E5

Constantes crioscópicas (descenso crioscópico) y ebullioscópicas (aumento del punto de ebullición) del agua

$K_f = 1{,}86°C \cdot kg \cdot mol^{-1}$ (constante crioscópica)
$K_b = 0{,}51°C \cdot kg \cdot mol^{-1}$ (constante ebullioscópica)

TABLA E6

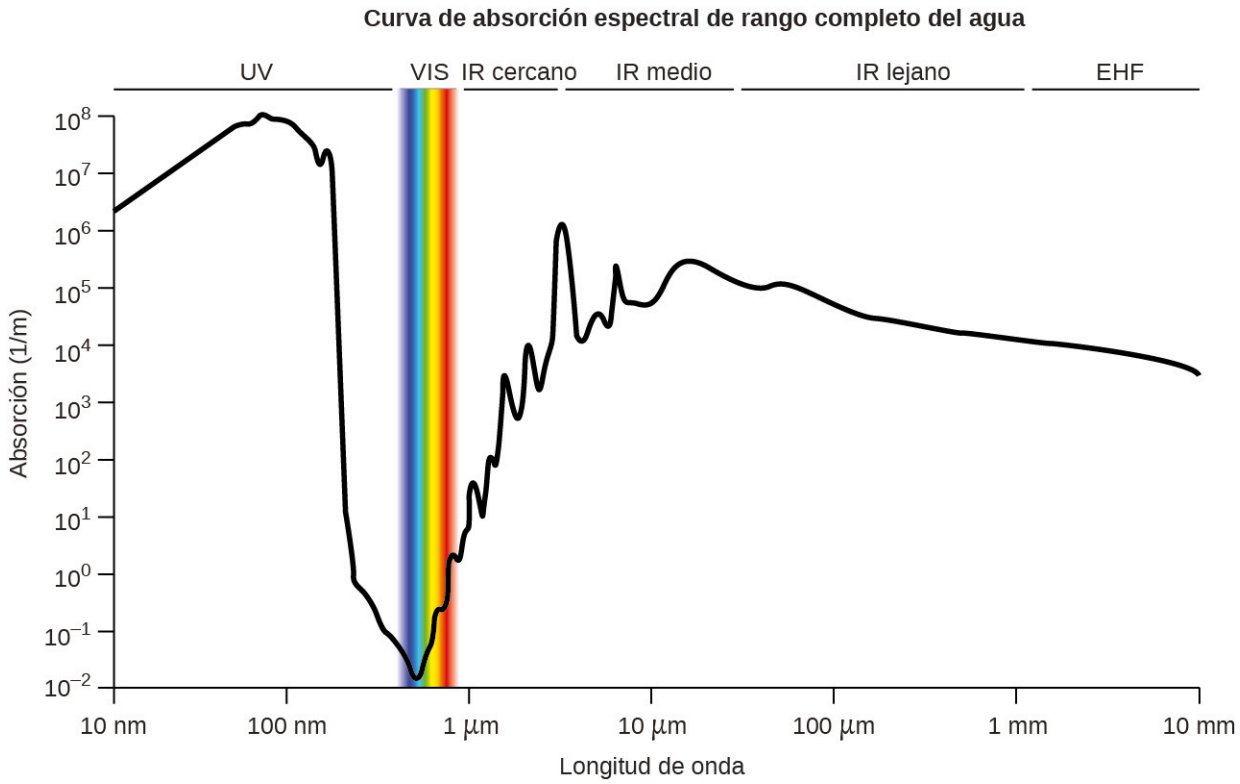


FIGURA E1 El gráfico muestra el grado de absorción de la luz en función de la longitud de onda para el agua. La absorción se indica en metros recíprocos y corresponde a la inversa de la distancia que recorre la luz a través del agua antes de que su intensidad disminuya en 1/*e* (~37 %).

APÉNDICE F

Composición de los ácidos y las bases comerciales

Composición de los ácidos y las bases comerciales

Ácido o base[1]	Densidad (g/mL)[2]	Porcentaje por masa	Molaridad
ácido acético, glacial	1,05	99,5 %	17,4
amoníaco acuoso[3]	0,90	28%	14,8
ácido clorhídrico	1,18	36 %	11,6
ácido nítrico	1,42	71 %	16,0
ácido perclórico	1,67	70%	11,65
ácido fosfórico	1,70	85%	14,7
hidróxido de sodio	1,53	50%	19,1
ácido sulfúrico	1,84	96 %	18,0

TABLA F1

1 Los ácidos y las bases están disponibles en el mercado en forma de soluciones acuosas. En esta tabla se enumeran las propiedades (densidades y concentraciones) de las soluciones ácidas y básicas más comunes. Se proporcionan valores nominales en los casos en que el fabricante cita una gama de concentraciones y densidades.

2 Esta columna contiene los datos de la gravedad específica. En el caso de esta tabla, la gravedad específica es el cociente entre la densidad de una sustancia y la densidad del agua pura en las mismas condiciones. La gravedad específica se cita a menudo en las etiquetas comerciales.

3 Esta solución se designa a veces "hidróxido de amonio", aunque este término no es químicamente exacto.

APÉNDICE G

Propiedades termodinámicas estándar de determinadas sustancias

Propiedades termodinámicas estándar de determinadas sustancias

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol^{-1})	ΔG_f° (kJ mol^{-1})	S° (J K^{-1} mol^{-1})
aluminio			
Al(*s*)	0	0	28,3
Al(*g*)	324,4	285,7	164,54
$Al^{3+}(aq)$	–531	–485	–321,7
$Al_2O_3(s)$	–1.676	–1.582	50,92
$AlF_3(s)$	–1.510,4	–1.425	66,5
$AlCl_3(s)$	-704,2	-628,8	110,67
$AlCl_3 \cdot 6H_2O(s)$	–2.691,57	–2.269,40	376,56
$Al_2S_3(s)$	-724,0	-492,4	116,9
$Al_2(SO_4)_3(s)$	–3.445,06	–3.506,61	239,32
antimonio			
Sb(*s*)	0	0	45,69
Sb(*g*)	262,34	222,17	180,16
$Sb_4O_6(s)$	–1.440,55	–1.268,17	220,92
$SbCl_3(g)$	-313,8	-301,2	337,80
$SbCl_5(g)$	-394,34	-334,29	401,94
Sb_2S_3(s)	-174,89	-173,64	182,00
$SbCl_3$(s)	-382,17	-323,72	184,10
SbOCl(s)	-374,0	—	—
arsénico			

TABLA G1

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol^{-1})	ΔG_f° (kJ mol^{-1})	S° (J K^{-1} mol^{-1})
As(*s*)	0	0	35,1
As(*g*)	302,5	261,0	174,21
As_4(*g*)	143,9	92,4	314
As_4O_6(*s*)	–1.313,94	–1.152,52	214,22
As_2O_5(*s*)	-924,87	-782,41	105,44
$AsCl_3$(*g*)	-261,50	-248,95	327,06
As_2S_3(*s*)	-169,03	-168,62	163,59
AsH_3(*g*)	66,44	68,93	222,78
H_3AsO_4(*s*)	-906,3	—	—
bario			
Ba(*s*)	0	0	62,5
Ba(*g*)	180	146	170,24
Ba^{2+}(*aq*)	-537,6	-560,8	9,6
BaO(*s*)	-548,0	-520,3	72,1
$BaCl_2$(*s*)	-855,0	-806,7	123,7
$BaSO_4$(*s*)	–1.473,2	–1.362,3	132,2
berilio			
Be(*s*)	0	0	9,50
Be(*g*)	324,3	286,6	136,27
BeO(*s*)	-609,4	-580,1	13,8
bismuto			
Bi(*s*)	0	0	56,74
Bi(*g*)	207,1	168,2	187,00
Bi_2O_3(*s*)	-573,88	-493,7	151,5

TABLA G1

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol^{-1})	ΔG_f° (kJ mol^{-1})	S° (J K^{-1} mol^{-1})
$BiCl_3(s)$	-379,07	-315,06	176,98
$Bi_2S_3(s)$	-143,1	-140,6	200,4
boro			
$B(s)$	0	0	5,86
$B(g)$	565,0	521,0	153,4
$B_2O_3(s)$	–1.273,5	–1.194,3	53,97
$B_2H_6(g)$	36,4	87,6	232,1
$H_3BO_3(s)$	–1.094,33	-968,92	88,83
$BF_3(g)$	–1.136,0	–1.119,4	254,4
$BCl_3(g)$	-403,8	-388,7	290,1
$B_3N_3H_6(l)$	-540,99	-392,79	199,58
$HBO_2(s)$	-794,25	-723,41	37,66
bromo			
$Br_2(l)$	0	0	152,23
$Br_2(g)$	30,91	3,142	245,5
$Br(g)$	111,88	82,429	175,0
$Br^-(aq)$	-120,9	-102,82	80,71
$BrF_3(g)$	-255,60	-229,45	292,42
$HBr(g)$	-36,3	-53,43	198,7
cadmio			
$Cd(s)$	0	0	51,76
$Cd(g)$	112,01	77,41	167,75
$Cd^{2+}(aq)$	-75,90	-77,61	-73,2
$CdO(s)$	-258,2	-228,4	54,8

TABLA G1

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol^{-1})	ΔG_f° (kJ mol^{-1})	S° (J K^{-1} mol^{-1})
$CdCl_2(s)$	-391,5	-343,9	115,3
$CdSO_4(s)$	-933,3	-822,7	123,0
$CdS(s)$	-161,9	-156,5	64,9
calcio			
$Ca(s)$	0	0	41,6
$Ca(g)$	178,2	144,3	154,88
$Ca^{2+}(aq)$	-542,96	-553,04	-55,2
$CaO(s)$	-634,9	-603,3	38,1
$Ca(OH)_2(s)$	-985,2	-897,5	83,4
$CaSO_4$(s)	–1.434,5	–1.322,0	106,5
$CaSO_4 \cdot 2H_2O(s)$	–2.022,63	–1.797,45	194,14
$CaCO_3(s)$ (calcita)	–1.220,0	–1.081,4	110,0
$CaSO_3 \cdot H_2O(s)$	–1.752,68	–1.555,19	184,10
carbono			
$C(s)$ (grafito)	0	0	5,740
$C(s)$ (diamante)	1,89	2,90	2,38
$C(g)$	716,681	671,2	158,1
$CO(g)$	-110,52	-137,15	197,7
$CO_2(g)$	-393,51	-394,36	213,8
$CO_3^{2-}(aq)$	-677,1	-527,8	-56,9
$CH_4(g)$	-74,6	-50,5	186,3
$CH_3OH(l)$	-239,2	-166,6	126,8
$CH_3OH(g)$	-201,0	-162,3	239,9
$CCl_4(l)$	-128,2	-62,5	214,4

TABLA G1

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol^{-1})	ΔG_f° (kJ mol^{-1})	S° (J K^{-1} mol^{-1})
$CCl_4(g)$	-95,7	-58,2	309,7
$CHCl_3(l)$	-134,1	-73,7	201,7
$CHCl_3(g)$	-103,14	-70,34	295,71
$CS_2(l)$	89,70	65,27	151,34
$CS_2(g)$	116,9	66,8	238,0
$C_2H_2(g)$	227,4	209,2	200,9
$C_2H_4(g)$	52,4	68,4	219,3
$C_2H_6(g)$	-84,0	-32,0	229,2
$CH_3CO_2H(l)$	-484,3	-389,9	159,8
$CH_3CO_2H(g)$	-434,84	-376,69	282,50
$C_2H_5OH(l)$	-277,6	-174,8	160,7
$C_2H_5OH(g)$	-234,8	-167,9	281,6
$HCO_3^-(aq)$	-691,11	-587,06	95
$C_3H_8(g)$	-103,8	-23,4	270,3
$C_6H_6(g)$	82,927	129,66	269,2
$C_6H_6(l)$	49,1	124,50	173,4
$CH_2Cl_2(l)$	-124,2	-63,2	177,8
$CH_2Cl_2(g)$	-95,4	-65,90	270,2
$CH_3Cl(g)$	-81,9	-60,2	234,6
$C_2H_5Cl(l)$	-136,52	-59,31	190,79
$C_2H_5Cl(g)$	-112,17	-60,39	276,00
$C_2N_2(g)$	308,98	297,36	241,90
$HCN(l)$	108,9	125,0	112,8
$HCN(g)$	135,5	124,7	201,8

TABLA G1

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol^{-1})	ΔG_f° (kJ mol^{-1})	S° (J K^{-1} mol^{-1})
cesio			
$Cs^+(aq)$	–248	-282,0	133
cloro			
$Cl_2(g)$	0	0	223,1
$Cl(g)$	121,3	105,70	165,2
$Cl^-(aq)$	-167,2	-131,2	56,5
$ClF(g)$	-54,48	-55,94	217,78
$ClF_3(g)$	-158,99	-118,83	281,50
$Cl_2O(g)$	80,3	97,9	266,2
$Cl_2O_7(l)$	238,1	—	—
$Cl_2O_7(g)$	272,0	—	—
$HCl(g)$	-92,307	-95,299	186,9
$HClO_4(l)$	-40,58	—	—
cromo			
$Cr(s)$	0	0	23,77
$Cr(g)$	396,6	351,8	174,50
$CrO_4^{2-}(aq)$	-881,2	-727,8	50,21
$Cr_2O_7^{2-}(aq)$	-1490,3	-1301,1	261,9
$Cr_2O_3(s)$	-1139,7	-1058,1	81,2
$CrO_3(s)$	-589,5	—	—
$(NH_4)_2Cr_2O_7(s)$	-1806,7	—	—
cobalto			
$Co(s)$	0	0	30,0
$Co^{2+}(aq)$	-67,4	-51,5	-155

TABLA G1

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol^{-1})	ΔG_f° (kJ mol^{-1})	S° (J K^{-1} mol^{-1})
$Co^{3+}(aq)$	92	134	-305,0
$CoO(s)$	-237,9	-214,2	52,97
$Co_3O_4(s)$	-910,02	-794,98	114,22
$Co(NO_3)_2(s)$	-420,5	—	—
cobre			
$Cu(s)$	0	0	33,15
$Cu(g)$	338,32	298,58	166,38
$Cu^+(aq)$	51,9	50,2	-26
$Cu^{2+}(aq)$	64,77	65,49	-99,6
$CuO(s)$	-157,3	-129,7	42,63
$Cu_2O(s)$	-168,6	-146,0	93,14
$CuS(s)$	-53,1	-53,6	66,5
$Cu_2S(s)$	-79,5	-86,2	120,9
$CuSO_4(s)$	-771,36	-662,2	109,2
$Cu(NO_3)_2(s)$	-302,9	—	—
flúor			
$F_2(g)$	0	0	202,8
$F(g)$	79,4	62,3	158,8
$F^-(aq)$	-332,6	-278,8	-13,8
$F_2O(g)$	24,7	41,9	247,43
$HF(g)$	-273,3	-275,4	173,8
hidrógeno			
$H_2(g)$	0	0	130,7
$H(g)$	217,97	203,26	114,7

TABLA G1

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol^{-1})	ΔG_f° (kJ mol^{-1})	S° (J K^{-1} mol^{-1})
$H^+(aq)$	0	0	0
$OH^-(aq)$	-230,0	-157,2	-10,75
$H_3O^+(aq)$	-285,8		69,91
$H_2O(l)$	-285,83	-237,1	70,0
$H_2O(g)$	-241,82	-228,59	188,8
$H_2O_2(l)$	-187,78	-120,35	109,6
$H_2O_2(g)$	-136,3	-105,6	232,7
$HF(g)$	-273,3	-275,4	173,8
$HCl(g)$	-92,307	-95,299	186,9
$HBr(g)$	-36,3	-53,43	198,7
$HI(g)$	26,48	1,70	206,59
$H_2S(g)$	-20,6	–33,4	205,8
$H_2Se(g)$	29,7	15,9	219,0
HNO_3	-206,64	—	—
yodo			
$I_2(s)$	0	0	116,14
$I_2(g)$	62,438	19,3	260,7
$I(g)$	106,84	70,2	180,8
$I^-(aq)$	-55,19	-51,57	11,13
$IF(g)$	95,65	-118,49	236,06
$ICl(g)$	17,78	-5,44	247,44
$IBr(g)$	40,84	3,72	258,66
$IF_7(g)$	-943,91	-818,39	346,44
$HI(g)$	26,48	1,70	206,59

TABLA G1

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol^{-1})	ΔG_f° (kJ mol^{-1})	S° (J K^{-1} mol^{-1})
hierro			
Fe(*s*)	0	0	27,3
Fe(*g*)	416,3	370,7	180,5
Fe^{2+}(*aq*)	-89,1	-78,90	-137,7
Fe^{3+}(*aq*)	-48,5	-4,7	-315,9
Fe_2O_3(*s*)	-824,2	-742,2	87,40
Fe_3O_4(*s*)	-1118,4	-1015,4	146,4
$Fe(CO)_5$(*l*)	-774,04	-705,42	338,07
$Fe(CO)_5$(*g*)	-733,87	-697,26	445,18
$FeCl_2$(*s*)	-341,79	-302,30	117,95
$FeCl_3$(*s*)	-399,49	-334,00	142,3
FeO(*s*)	-272,0	-255,2	60,75
$Fe(OH)_2$(*s*)	-569,0	-486,5	88.
$Fe(OH)_3$(*s*)	-823,0	-696,5	106,7
FeS(*s*)	-100,0	-100,4	60,29
Fe_3C(*s*)	25,10	20,08	104,60
plomo			
Pb(*s*)	0	0	64,81
Pb(*g*)	195,2	162.	175,4
Pb^{2+}(*aq*)	-1,7	-24,43	10,5
PbO(*s*) (amarillo)	-217,32	-187,89	68,70
PbO(*s*) (rojo)	-218,99	-188,93	66,5
$Pb(OH)_2$(*s*)	-515,9	—	—
PbS(*s*)	-100,4	-98,7	91,2

TABLA G1

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol^{-1})	ΔG_f° (kJ mol^{-1})	S° (J K^{-1} mol^{-1})
$Pb(NO_3)_2(s)$	-451,9	—	—
$PbO_2(s)$	-277,4	-217,3	68,6
$PbCl_2(s)$	-359,4	-314,1	136,0
litio			
$Li(s)$	0	0	29,1
$Li(g)$	159,3	126,6	138,8
$Li^+(aq)$	-278,5	-293,3	13,4
$LiH(s)$	-90,5	-68,3	20,0
$Li(OH)(s)$	-487,5	-441,5	42,8
$LiF(s)$	-616,0	-587,5	35,7
$Li_2CO_3(s)$	-1216,04	-1132,19	90,17
magnesio			
$Mg^{2+}(aq)$	-466,9	-454,8	-138,1
manganeso			
$Mn(s)$	0	0	32,0
$Mn(g)$	280,7	238,5	173,7
$Mn^{2+}(aq)$	-220,8	-228,1	-73,6
$MnO(s)$	-385,2	-362,9	59,71
$MnO_2(s)$	-520,03	-465,1	53,05
$Mn_2O_3(s)$	-958,97	-881,15	110,46
$Mn_3O_4(s)$	-1378,83	-1283,23	155,64
$MnO_4^-(aq)$	-541,4	-447,2	191,2
$MnO_4^{2-}(aq)$	-653,0	-500,7	59
mercurio			

TABLA G1

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol^{-1})	ΔG_f° (kJ mol^{-1})	S° (J K^{-1} mol^{-1})
Hg(*l*)	0	0	75,9
Hg(*g*)	61,4	31,8	175,0
Hg^{2+}(*aq*)		164,8	
Hg^{2+}(*aq*)	172,4	153,9	84,5
HgO(*s*) (rojo)	-90,83	-58,5	70,29
HgO(*s*) (amarillo)	-90,46	-58,43	71,13
$HgCl_2$(*s*)	-224,3	-178,6	146,0
Hg_2Cl_2(*s*)	-265,4	-210,7	191,6
HgS(*s*) (rojo)	-58,16	-50,6	82,4
HgS(*s*) (negro)	-53,56	-47,70	88,28
$HgSO_4$(*s*)	-707,51	-594,13	0,00
níquel			
Ni^{2+}(*aq*)	-64,0	-46,4	-159
nitrógeno			
N_2(*g*)	0	0	191,6
N(*g*)	472,704	455,5	153,3
NO(*g*)	90,25	87,6	210,8
NO_2(*g*)	33,2	51,30	240,1
N_2O(*g*)	81,6	103,7	220,0
N_2O_3(*g*)	83,72	139,41	312,17
NO_3^-(*aq*)	-205,0	-108,7	146,4
N_2O_4(*g*)	11,1	99,8	304,4
N_2O_5(*g*)	11,3	115,1	355,7
NH_3(*g*)	-45,9	-16,5	192,8

TABLA G1

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol^{-1})	ΔG_f° (kJ mol^{-1})	S° (J K^{-1} mol^{-1})
$NH_4^+(aq)$	-132,5	-79,31	113,4
$N_2H_4(l)$	50,63	149,43	121,21
$N_2H_4(g)$	95,4	159,4	238,5
$NH_4NO_3(s)$	-365,56	-183,87	151,08
$NH_4Cl(s)$	-314,43	-202,87	94,6
$NH_4Br(s)$	-270,8	-175,2	113,0
$NH_4I(s)$	-201,4	-112,5	117,0
$NH_4NO_2(s)$	-256,5	—	—
$HNO_3(l)$	-174,1	-80,7	155,6
$HNO_3(g)$	-133,9	-73,5	266,9
$HNO_3(aq)$	-207,4	-110,5	146
oxígeno			
$O_2(g)$	0	0	205,2
$O(g)$	249,17	231,7	161,1
$O_3(g)$	142,7	163,2	238,9
fósforo			
$P_4(s)$	0	0	164,4
$P_4(g)$	58,91	24,4	280,0
$P(g)$	314,64	278,25	163,19
$PH_3(g)$	5,4	13,5	210,2
$PCl_3(g)$	-287,0	-267,8	311,78
$PCl_5(g)$	-374,9	-305,0	364,4
$P_4O_6(s)$	-1640,1	—	—
$P_4O_{10}(s)$	-2984,0	-2697,0	228,86

TABLA G1

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol^{-1})	ΔG_f° (kJ mol^{-1})	S° (J K^{-1} mol^{-1})
$PO_4^{3-}(aq)$	-1277	-1019	–222
$HPO_3(s)$	-948,5	—	—
$HPO_4^{2-}(aq)$	-1292,1	-1089,3	–33
$H_2PO_4^{2-}(aq)$	-1296,3	-1130,4	90,4
$H_3PO_2(s)$	-604,6	—	—
$H_3PO_3(s)$	-964,4	—	—
$H_3PO_4(s)$	-1279,0	-1119,1	110,50
$H_3PO_4(l)$	-1266,9	-1124,3	110,5
$H_4P_2O_7(s)$	-2241,0	—	—
$POCl_3(l)$	-597,1	-520,8	222,5
$POCl_3(g)$	-558,5	-512,9	325,5
potasio			
$K(s)$	0	0	64,7
$K(g)$	89,0	60,5	160,3
$K^+(aq)$	-252,4	-283,3	102,5
$KF(s)$	-576,27	-537,75	66,57
$KCl(s)$	-436,5	-408,5	82,6
rubidio			
$Rb^+(aq)$	–246	-282,2	124
silicio			
$Si(s)$	0	0	18,8
$Si(g)$	450,0	405,5	168,0
$SiO_2(s)$	-910,7	-856,3	41,5
$SiH_4(g)$	34,3	56,9	204,6

TABLA G1

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol^{-1})	ΔG_f° (kJ mol^{-1})	S° (J K^{-1} mol^{-1})
$H_2SiO_3(s)$	-1188,67	-1092,44	133,89
$H_4SiO_4(s)$	-1481,14	-1333,02	192,46
$SiF_4(g)$	-1615,0	-1572,8	282,8
$SiCl_4(l)$	-687,0	-619,8	239,7
$SiCl_4(g)$	-662,75	-622,58	330,62
SiC(*s, beta cúbico*)	-73,22	-70,71	16,61
SiC(*s, alfa hexagonal*)	-71,55	-69,04	16,48
plata			
Ag(*s*)	0	0	42,55
Ag(*g*)	284,9	246,0	172,89
$Ag^+(aq)$	105,6	77,11	72,68
$Ag_2O(s)$	-31,05	-11,20	121,3
AgCl(*s*)	-127,0	-109,8	96,3
$Ag_2S(s)$	-32,6	-40,7	144,0
sodio			
Na(*s*)	0	0	51,3
Na(*g*)	107,5	77,0	153,7
$Na^+(aq)$	-240,1	-261,9	59
$Na_2O(s)$	-414,2	-375,5	75,1
NaCl(*s*)	-411,2	-384,1	72,1
estroncio			
$Sr^{2+}(aq)$	-545,8	-557,3	-32,6
azufre			
$S_8(s)$ (rómbico)	0	0	256,8

TABLA G1

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol^{-1})	ΔG_f° (kJ mol^{-1})	S° (J K^{-1} mol^{-1})
S(*g*)	278,81	238,25	167,82
S^{2-}(*aq*)	41,8	83,7	22
SO_2(*g*)	-296,83	-300,1	248,2
SO_3(*g*)	-395,72	-371,06	256,76
SO_4^{2-}(*aq*)	-909,3	-744,5	20,1
$S_2O_3^{2-}$(*aq*)	-648,5	-522,5	67
H_2S(*g*)	-20,6	–33,4	205,8
HS^-(*aq*)	-17,7	12,6	61,1
H_2SO_4(*l*)	-813,989	-690,00	156,90
HSO_4^{2-}(*aq*)	-885,75	-752,87	126,9
$H_2S_2O_7$(*s*)	-1273,6	—	—
SF_4(*g*)	-728,43	-684,84	291,12
SF_6(*g*)	-1220,5	-1116,5	291,5
SCl_2(*l*)	–50	—	—
SCl_2(*g*)	-19,7	—	—
S_2Cl_2(*l*)	-59,4	—	—
S_2Cl_2(*g*)	-19,50	-29,25	319,45
$SOCl_2$(*g*)	-212,55	-198,32	309,66
$SOCl_2$(*l*)	-245,6	—	—
SO_2Cl_2(*l*)	-394,1	—	—
SO_2Cl_2(g)	-354,80	-310,45	311,83
estaño			
Sn(*s*)	0	0	51,2
Sn(*g*)	301,2	266,2	168,5

TABLA G1

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol^{-1})	ΔG_f° (kJ mol^{-1})	S° (J K^{-1} mol^{-1})
SnO(*s*)	-285,8	-256,9	56,5
SnO_2(*s*)	-577,6	-515,8	49,0
$SnCl_4$(*l*)	-511,3	-440,1	258,6
$SnCl_4$(*g*)	-471,5	-432,2	365,8
titanio			
Ti(*s*)	0	0	30,7
Ti(*g*)	473,0	428,4	180,3
TiO_2(*s*)	-944,0	-888,8	50,6
$TiCl_4$(*l*)	-804,2	-737,2	252,4
$TiCl_4$(*g*)	-763,2	-726,3	353,2
tungsteno			
W(*s*)	0	0	32,6
W(*g*)	849,4	807,1	174,0
WO_3(*s*)	-842,9	-764,0	75,9
zinc			
Zn(*s*)	0	0	41,6
Zn(*g*)	130,73	95,14	160,98
Zn^{2+}(*aq*)	-153,9	-147,1	-112,1
ZnO(*s*)	-350,5	-320,5	43,7
$ZnCl_2$(*s*)	-415,1	-369,43	111,5
ZnS(*s*)	-206,0	-201,3	57,7
$ZnSO_4$(*s*)	-982,8	-871,5	110,5
$ZnCO_3$(*s*)	-812,78	-731,57	82,42
complejos			

TABLA G1

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol^{-1})	ΔG_f° (kJ mol^{-1})	S° (J K^{-1} mol^{-1})
$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3$, *cis*	-898,7	—	—
$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3$, *trans*	-896,2	—	—
$NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$	-837,6	—	—
$[Co(NH_3)_6][Co(NH_3)_2(NO_2)_4]_3$	-2733,0	—	—
$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, *cis*	-874,9	—	—
$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, *trans*	-877,4	—	—
$[Co(en)_2(NO_2)_2]NO_3$, *cis*	-689,5	—	—
$[Co(en)_2Cl_2]Cl$, *cis*	-681,2	—	—
$[Co(en)_2Cl_2]Cl$, *trans*	-677,4	—	—
$[Co(en)_3](ClO_4)_3$	-762,7	—	—
$[Co(en)_3]Br_2$	-595,8	—	—
$[Co(en)_3]I_2$	-475,3	—	—
$[Co(en)_3]I_3$	-519,2	—	—
$[Co(NH_3)_6](ClO_4)_3$	-1034,7	-221,1	615
$[Co(NH_3)_5NO_2](NO_3)_2$	-1088,7	-412,9	331
$[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$	-1282,0	-524,5	448
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	-1017,1	-582,5	366,1
$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$	-725,5	—	—
$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$	-994,1	—	—
$[Ni(NH_3)_6]Br_2$	-923,8	—	—
$[Ni(NH_3)_6]I_2$	-808,3	—	—

TABLA G1

APÉNDICE H

Constantes de ionización de los ácidos débiles

Constantes de ionización de los ácidos débiles

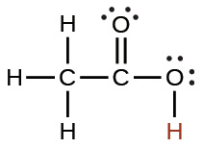
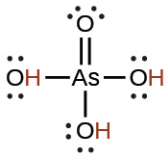
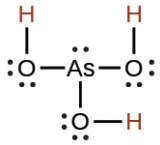
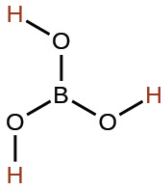
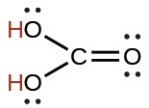
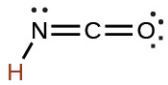
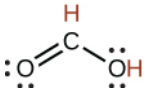
Ácido	Fórmula	K_a a 25 °C	Estructura de Lewis
acético	$CH_3CO_2\mathbf{H}$	$1{,}8 \times 10^{-5}$	
arsénico	$\mathbf{H_3}AsO_4$	$5{,}5 \times 10^{-3}$	
	$H_2AsO_4^-$	$1{,}7 \times 10^{-7}$	
	$HAsO_4^{2-}$	$3{,}0 \times 10^{-12}$	
arsénico	$\mathbf{H_3}AsO_3$	$5{,}1\times 10^{-10}$	
bórico	$\mathbf{H_3}BO_3$	$5{,}4 \times 10^{-10}$	
carbónico	$\mathbf{H_2}CO_3$	$4{,}3 \times 10^{-7}$	
	HCO_3^-	$4{,}7 \times 10^{-11}$	
ciánico	**H**CNO	2×10^{-4}	
fórmico	$HCO_2\mathbf{H}$	$1{,}8 \times 10^{-4}$	

TABLA H1

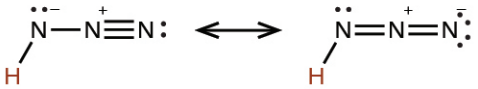
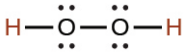
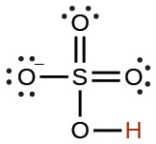
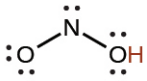
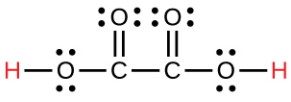
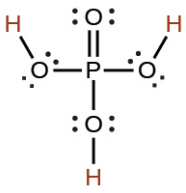
Ácido	Fórmula	K_a a 25 °C	Estructura de Lewis
hidrazoico	**H**N_3	$2,5 \times 10^{-5}$	
hidrociánico	**H**CN	$4,9 \times 10^{-10}$	
hidrofluórico	**H**F	$6,4 \times 10^{-4}$	
peróxido de hidrógeno	$\mathbf{H_2}O_2$	$2,4 \times 10^{-12}$	
seleniuro de hidrógeno	$\mathbf{H_2}$Se	$1,29 \times 10^{-4}$	
	HSe^-	1×10^{-12}	
ion sulfato de hidrógeno	HSO_4^-	$1,2 \times 10^{-2}$	
sulfuro de hidrógeno	$\mathbf{H_2}S$	$8,9 \times 10^{-8}$	
	HS^-	$1,0 \times 10^{-19}$	
telururo de hidrógeno	$\mathbf{H_2}$Te	$2,3 \times 10^{-3}$	
	HTe^-	$1,6 \times 10^{-11}$	
hipobromoso	**H**BrO	$2,8 \times 10^{-9}$	
hipocloroso	**H**ClO	$2,9 \times 10^{-8}$	
nitroso	**H**NO_2	$4,6 \times 10^{-4}$	
oxálico	$\mathbf{H_2}C_2O_4$	$6,0 \times 10^{-2}$	
	$HC_2O_4^-$	$6,1 \times 10^{-5}$	
fosfórico	$\mathbf{H_3}PO_4$	$7,5 \times 10^{-3}$	
	$H_2PO_4^-$	$6,2 \times 10^{-8}$	
	HPO_4^{2-}	$4,2 \times 10^{-13}$	

TABLA H1

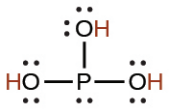
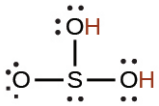
Ácido	Fórmula	K_a a 25 °C	Estructura de Lewis
fósforo	$\mathbf{H_3PO_3}$	5×10^{-2}	
	$H_2PO_3^-$	$2{,}0 \times 10^{-7}$	
sulfuroso	$\mathbf{H_2SO_3}$	$1{,}6 \times 10^{-2}$	
	HSO_3^-	$6{,}4 \times 10^{-8}$	

TABLA H1

APÉNDICE I

Constantes de ionización de las bases débiles

Constantes de ionización de las bases débiles

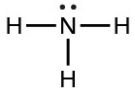
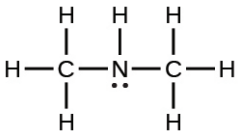
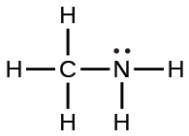
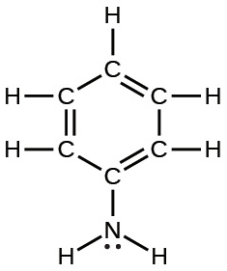
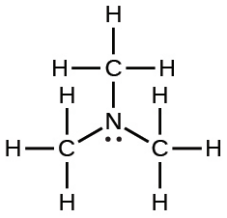
Base	Estructura de Lewis	K_b a 25 °C
amoníaco		$1{,}8 \times 10^{-5}$
dimetilamina		$5{,}9 \times 10^{-4}$
metilamina		$4{,}4 \times 10^{-4}$
fenilamina (anilina)		$4{,}3 \times 10^{-10}$
trimetilamina		$6{,}3 \times 10^{-5}$

TABLA I1

APÉNDICE J

Productos de solubilidad

Productos de solubilidad

Sustancia	K_{sp} a 25 °C
aluminio	
$Al(OH)_3$	2×10^{-32}
bario	
$BaCO_3$	$1{,}6 \times 10^{-9}$
$BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$	$1{,}1 \times 10^{-7}$
$BaSO_4$	$2{,}3 \times 10^{-8}$
$BaCrO_4$	$8{,}5 \times 10^{-11}$
BaF_2	$2{,}4 \times 10^{-5}$
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	$5{,}0 \times 10^{-3}$
$Ba_3(PO_4)_2$	6×10^{-39}
$Ba_3(AsO_4)_2$	$1{,}1 \times 10^{-13}$
bismuto	
$BiO(OH)$	4×10^{-10}
$BiOCl$	$1{,}8 \times 10^{-31}$
Bi_2S_3	1×10^{-97}
cadmio	
$Cd(OH)_2$	$5{,}9 \times 10^{-15}$
CdS	$1{,}0 \times 10^{-28}$
$CdCO_3$	$5{,}2 \times 10^{-12}$
calcio	
$Ca(OH)_2$	$1{,}3 \times 10^{-6}$

TABLA J1

Sustancia	K_{sp} a 25 °C
$CaCO_3$	$8,7 \times 10^{-9}$
$CaSO4 \cdot 2H_2O$	$6,1 \times 10^{-5}$
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	$1,96 \times 10^{-8}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$1,3 \times 10^{-32}$
$CaHPO_4$	7×10^{-7}
CaF_2	$4,0 \times 10^{-11}$
cromo	
$Cr(OH)_3$	$6,7 \times 10^{-31}$
cobalto	
$Co(OH)_2$	$2,5 \times 10^{-16}$
$CoS(\alpha)$	5×10^{-22}
$CoS(\beta)$	3×10^{-26}
$CoCO_3$	$1,4 \times 10^{-13}$
$Co(OH)_3$	$2,5 \times 10^{-43}$
cobre	
CuCl	$1,2 \times 10^{-6}$
CuBr	$6,27 \times 10^{-9}$
CuI	$1,27 \times 10^{-12}$
CuSCN	$1,6 \times 10^{-11}$
Cu_2S	$2,5 \times 10^{-48}$
$Cu(OH)_2$	$2,2 \times 10^{-20}$
CuS	$8,5 \times 10^{-45}$
$CuCO_3$	$2,5 \times 10^{-10}$
hierro	

TABLA J1

Sustancia	K_{sp} a 25 °C
$Fe(OH)_2$	$1{,}8 \times 10^{-15}$
$FeCO_3$	$2{,}1 \times 10^{-11}$
FeS	$3{,}7 \times 10^{-19}$
$Fe(OH)_3$	4×10^{-38}
plomo	
$Pb(OH)_2$	$1{,}2 \times 10^{-15}$
PbF_2	4×10^{-8}
$PbCl_2$	$1{,}6 \times 10^{-5}$
$PbBr_2$	$4{,}6 \times 10^{-6}$
PbI_2	$1{,}4 \times 10^{-8}$
$PbCO_3$	$1{,}5 \times 10^{-15}$
PbS	7×10^{-29}
$PbCrO_4$	2×10^{-16}
$PbSO_4$	$1{,}3 \times 10^{-8}$
$Pb_3(PO_4)_2$	1×10^{-54}
magnesio	
$Mg(OH)_2$	$8{,}9 \times 10^{-12}$
$MgCO_3 \cdot 3H_2O$	*ca* 1×10^{-5}
$MgNH_4PO_4$	3×10^{-13}
MgF_2	$6{,}4 \times 10^{-9}$
MgC_2O_4	7×10^{-7}
manganeso	
$Mn(OH)_2$	2×10^{-13}
$MnCO_3$	$8{,}8 \times 10^{-11}$

TABLA J1

Sustancia	K_{sp} a 25 °C
MnS	$2{,}3 \times 10^{-13}$
mercurio	
$Hg_2O \cdot H_2O$	$3{,}6 \times 10^{-26}$
Hg_2Cl_2	$1{,}1 \times 10^{-18}$
Hg_2Br_2	$1{,}3 \times 10^{-22}$
Hg_2I_2	$4{,}5 \times 10^{-29}$
Hg_2CO_3	9×10^{-15}
Hg_2SO_4	$7{,}4 \times 10^{-7}$
Hg_2S	$1{,}0 \times 10^{-47}$
Hg_2CrO_4	2×10^{-9}
HgS	$1{,}6 \times 10^{-54}$
níquel	
$Ni(OH)_2$	$1{,}6 \times 10^{-16}$
$NiCO_3$	$1{,}4 \times 10^{-7}$
NiS(α)	4×10^{-20}
NiS(β)	$1{,}3 \times 10^{-25}$
potasio	
$KClO_4$	$1{,}05 \times 10^{-2}$
K_2PtCl_6	$7{,}48 \times 10^{-6}$
$KHC_4H_4O_6$	3×10^{-4}
plata	
$\frac{1}{2}Ag_2O(Ag^+ + OH^-)$	2×10^{-8}
AgCl	$1{,}6 \times 10^{-10}$
AgBr	$5{,}0 \times 10^{-13}$

TABLA J1

Sustancia	K_{sp} a 25 °C
AgI	$1{,}5 \times 10^{-16}$
AgCN	$1{,}2 \times 10^{-16}$
AgSCN	$1{,}0 \times 10^{-12}$
Ag_2S	$1{,}6 \times 10^{-49}$
Ag_2CO_3	$8{,}1 \times 10^{-12}$
Ag_2CrO_4	$9{,}0 \times 10^{-12}$
$Ag_4Fe(CN)_6$	$1{,}55 \times 10^{-41}$
Ag_2SO_4	$1{,}2 \times 10^{-5}$
Ag_3PO_4	$1{,}8 \times 10^{-18}$
estroncio	
$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$	$3{,}2 \times 10^{-4}$
$SrCO_3$	7×10^{-10}
$SrCrO_4$	$3{,}6 \times 10^{-5}$
$SrSO_4$	$3{,}2 \times 10^{-7}$
$SrC_2O_4 \cdot H_2O$	4×10^{-7}
talio	
TlCl	$1{,}7 \times 10^{-4}$
TlSCN	$1{,}6 \times 10^{-4}$
Tl_2S	6×10^{-22}
$Tl(OH)_3$	$6{,}3 \times 10^{-46}$
estaño	
$Sn(OH)_2$	3×10^{-27}
SnS	1×10^{-26}
$Sn(OH)_4$	$1{,}0 \times 10^{-57}$

TABLA J1

Sustancia	K_{sp} a 25 °C
zinc	
$ZnCO_3$	2×10^{-10}

TABLA J1

APÉNDICE K

Constantes de formación de iones complejos

Constantes de formación de iones complejos

Equilibrio	K_f
$Al^{3+} + 6F^- \rightleftharpoons [AlF_6]^{3-}$	7×10^{19}
$Cd^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$1{,}3 \times 10^{7}$
$Cd^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Cd(CN)_4]^{2-}$	3×10^{18}
$Co^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+}$	$1{,}3 \times 10^{5}$
$Co^{3+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+}$	$2{,}3 \times 10^{33}$
$Cu^{+} + 2CN \rightleftharpoons [Cu(CN)_2]^{-}$	$1{,}0 \times 10^{16}$
$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$1{,}7 \times 10^{13}$
$Fe^{2+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	$1{,}5 \times 10^{35}$
$Fe^{3+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-}$	2×10^{43}
$Fe^{3+} + 6SCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)_6]^{3-}$	$3{,}2 \times 10^{3}$
$Hg^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons [HgCl_4]^{2-}$	$1{,}1 \times 10^{16}$
$Ni^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$2{,}0 \times 10^{8}$
$Ag^{+} + 2Cl^- \rightleftharpoons [AgCl_2]^{-}$	$1{,}8 \times 10^{5}$
$Ag^{+} + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^{-}$	1×10^{21}
$Ag^{+} + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^{+}$	$1{,}7 \times 10^{7}$
$Zn^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Zn(CN)_4]^{2-}$	$2{,}1 \times 10^{19}$
$Zn^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_4]^{2-}$	2×10^{15}
$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons [Fe\,(SCN)]^{2+}$	$8{,}9 \times 10^{2}$

TABLA K1

Equilibrio	K_f
$Ag^+ + 4SCN^- \rightleftharpoons [Ag(SCN)_4]^{3-}$	$1{,}2 \times 10^{10}$
$Pb^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons [PbI_4]^{2-}$	$3{,}0 \times 10^{4}$
$Pt^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons [PtCl_4]^{2-}$	1×10^{16}
$Cu^{2+} + 4CN \rightleftharpoons [Cu(CN)_4]^{2-}$	$1{,}0 \times 10^{25}$
$Co^{2+} + 4SCN^- \rightleftharpoons [Co(SCN)_4]^{2-}$	1×10^{3}

TABLA K1

APÉNDICE L

Potenciales de electrodos estándar (media celda)

Potenciales de electrodos estándar (media celda)

Semirreacción	$E°$ (V)
$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	+0,7996
$AgCl + e^- \longrightarrow Ag + Cl^-$	+0,22233
$[Ag(CN)_2]^- + e^- \longrightarrow Ag + 2CN^-$	-0,31
$Ag_2CrO_4 + 2e^- \longrightarrow 2Ag + CrO_4{}^{2-}$	+0,45
$[Ag(NH_3)_2]^+ + e^- \longrightarrow Ag + 2NH_3$	+0,373
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3+} + e^- \longrightarrow Ag + 2S_2O_3{}^{2-}$	+0,017
$[AlF_6]^{3-} + 3e^- \longrightarrow Al + 6F^-$	-2,07
$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$	-1,662
$Am^{3+} + 3e^- \longrightarrow Am$	-2,048
$Au^{3+} + 3e^- \longrightarrow Au$	+1,498
$Au^+ + e^- \longrightarrow Au$	+1,692
$Ba^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ba$	-2,912
$Be^{2+} + 2e^- \longrightarrow Be$	-1,847
$Br_2(aq) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-$	+1,0873
$Ca^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ca$	-2,868
$Ce^3 + 3e^- \longrightarrow Ce$	-2,483
$Ce^{4+} + e^- \longrightarrow Ce^{3+}$	+1,61
$Cd^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cd$	-0,4030
$[Cd(CN)_4]^{2-} + 2e^- \longrightarrow Cd + 4CN^-$	-1,09
$[Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cd + 4NH_3$	-0,61

TABLA L1

Semirreacción	$E°$ (V)
$CdS + 2e^- \longrightarrow Cd + S^{2-}$	-1,17
$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$	+1,35827
$ClO_4^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow ClO_3^- + 2OH^-$	+0,36
$ClO_3^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow ClO_2^- + 2OH^-$	+0,33
$ClO_2^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow ClO^- + 2OH^-$	+0,66
$ClO^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow Cl^- + 2OH^-$	+0,89
$ClO_4^- + 2H_3O^+ + 2e^- \longrightarrow ClO_3^- + 3H_2O$	+1,189
$ClO_3^- + 3H_3O^+ + 2e^- \longrightarrow HClO_2 + 4H_2O$	+1,21
$HClO + H_3O^+ + 2e^- \longrightarrow Cl^- + 2H_2O$	+1,482
$HClO + H_3O^+ + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + 2H_2O$	+1,611
$HClO_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \longrightarrow HClO + 3H_2O$	+1,628
$Co^{3+} + e^- \longrightarrow Co^{2+}\ (2\ mol\ //\ H_2SO_4)$	+1,83
$Co^{2+} + 2e^- \longrightarrow Co$	-0,28
$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- \longrightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+}$	+0,1
$Co(OH)_3 + e^- \longrightarrow Co(OH)_2 + OH^-$	+0,17
$Cr^3 + 3e^- \longrightarrow Cr$	-0,744
$Cr^{3+} + e^- \longrightarrow Cr^{2+}$	-0,407
$Cr^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cr$	-0,913
$[Cu(CN)_2]^- + e^- \longrightarrow Cu + 2CN^-$	-0,43
$CrO_4{}^{2-} + 4H_2O + 3e^- \longrightarrow Cr(OH)_3 + 5OH^-$	-0,13
$Cr_2O_7{}^{2-} + 14H_3O^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 21H_2O$	+1,232
$[Cr(OH)_4]^- + 3e^- \longrightarrow Cr + 4OH^-$	-1,2
$Cr(OH)_3 + 3e^- \longrightarrow Cr + 3OH^-$	-1,48
$Cu^{2+} + e^- \longrightarrow Cu^+$	+0,153

TABLA L1

Semirreacción	$E°$ (V)
$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	+0,34
$Cu^{+} + e^- \longrightarrow Cu$	+0,521
$F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F^-$	+2,866
$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$	-0,447
$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	+0,771
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36
$Fe(OH)_2 + 2e^- \longrightarrow Fe + 2OH^-$	-0,88
$FeS + 2e^- \longrightarrow Fe + S^{2-}$	-1,01
$Ga^{3+} + 3e^- \longrightarrow Ga$	-0,549
$Gd^{3+} + 3e^- \longrightarrow Gd$	-2,279
$\frac{1}{2}H_2 + e^- \longrightarrow H^-$	-2,23
$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$	-0,8277
$H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \longrightarrow 4H_2O$	+1,776
$2H_3O^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2H_2O$	0,00
$HO_2^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow 3OH^-$	+0,878
$Hf^{4+} + 4e^- \longrightarrow Hf$	-1,55
$Hg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Hg$	+0,851
$2Hg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}$	+0,92
$Hg_2^{2+} + 2e^- \longrightarrow 2Hg$	+0,7973
$[HgBr_4]^{2-} + 2e^- \longrightarrow Hg + 4Br^-$	+0,21
$Hg_2Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Hg + 2Cl^-$	+0,26808
$[Hg(CN)_4]^{2-} + 2e^- \longrightarrow Hg + 4CN^-$	-0,37
$[HgI_4]^{2-} + 2e^- \longrightarrow Hg + 4I^-$	-0,04

TABLA L1

Semirreacción	$E°$ (V)
$HgS + 2e^- \longrightarrow Hg + S^{2-}$	-0,70
$I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-$	+0,5355
$In^{3+} + 3e^- \longrightarrow In$	-0,3382
$K^+ + e^- \longrightarrow K$	-2,931
$La^{3+} + 3e^- \longrightarrow La$	-2,52
$Li^+ + e^- \longrightarrow Li$	-3,04
$Lu^{3+} + 3e^- \longrightarrow Lu$	-2,28
$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$	-2,372
$Mn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mn$	-1,185
$MnO_2 + 2H_2O + 2e^- \longrightarrow Mn(OH)_2 + 2OH^-$	-0,05
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 4OH^-$	+0,558
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,507
$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$	-2,71
$Nd^{3+} + 3e^- \longrightarrow Nd$	-2,323
$Ni^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni$	-0,257
$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni + 6NH_3$	-0,49
$NiO_2 + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow Ni^{2+} + 2H_2O$	+1,593
$NiO_2 + 2H_2O + 2e^- \longrightarrow Ni(OH)_2 + 2OH^-$	+0,49
$NiS + 2e^- \longrightarrow Ni + S^{2-}$	+0,76
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow NO + 2H_2O$	+0,957
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \longrightarrow HNO_2 + H_2O$	+0,92
$NO_3^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow NO_2^- + 2OH^-$	+0,10
$Np^{3+} + 3e^- \longrightarrow Np$	-1,856

TABLA L1

Semirreacción	$E°$ (V)
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$	+0,401
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$	+0,695
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1,229
$Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb$	-0,1262
$PbO_2 + SO_4{}^{2-} + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	+1,69
$PbS + 2e^- \longrightarrow Pb + S^{2-}$	-0,95
$PbSO_4 + 2e^- \longrightarrow Pb + SO_4{}^{2-}$	-0,3505
$Pd^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pd$	+0,987
$[PdCl_4]^{2-} + 2e^- \longrightarrow Pd + 4Cl^-$	+0,591
$Pt^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pt$	+1,20
$[PtBr_4]^{2-} + 2e^- \longrightarrow Pt + 4Br^-$	+0,58
$[PtCl_4]^{2-} + 2e^- \longrightarrow Pt + 4Cl^-$	+0,755
$\left[PtCl_6\right]^{2-} + 2e^- \longrightarrow [PtCl_4]^{2-} + 2Cl^-$	+0,68
$Pu^3 + 3e^- \longrightarrow Pu$	-2,03
$Ra^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ra$	-2,92
$Rb^+ + e^- \longrightarrow Rb$	-2,98
$\left[RhCl_6\right]^{3-} + 3e^- \longrightarrow Rh + 6Cl^-$	+0,44
$S + 2e^- \longrightarrow S^{2-}$	-0,47627
$S + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2S$	+0,142
$Sc^{3+} + 3e^- \longrightarrow Sc$	-2,09
$Se + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2Se$	-0,399
$\left[SiF_6\right]^{2-} + 4e^- \longrightarrow Si + 6F^-$	-1,2
$SiO_3{}^{2-} + 3H_2O + 4e^- \longrightarrow Si + 6OH^-$	-1,697
$SiO_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow Si + 2H_2O$	-0,86

TABLA L1

Semirreacción	$E°$ (V)
$Sm^{3+} + 3e^- \longrightarrow Sm$	-2,304
$Sn^{4+} + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}$	+0,151
$Sn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sn$	-0,1375
$[SnF_6]^{2-} + 4e^- \longrightarrow Sn + 6F^-$	-0,25
$SnS + 2e^- \longrightarrow Sn + S^{2-}$	-0,94
$Sr^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sr$	-2,89
$TeO_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow Te + 2H_2O$	+0,593
$Th^{4+} + 4e^- \longrightarrow Th$	-1,90
$Ti^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ti$	-1,630
$U^{3+} + 3e^- \longrightarrow U$	-1,79
$V^{2+} + 2e^- \longrightarrow V$	-1,19
$Y^{3+} + 3e^- \longrightarrow Y$	-2,37
$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$	-0,7618
$[Zn(CN)_4]^{2-} + 2e^- \longrightarrow Zn + 4CN^-$	-1,26
$[Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn + 4NH_3$	-1,04
$Zn(OH)_2 + 2e^- \longrightarrow Zn + 2OH^-$	-1,245
$[Zn(OH)_4]^{2} + 2e^- \longrightarrow Zn + 4OH^-$	-1,199
$ZnS + 2e^- \longrightarrow Zn + S^{2-}$	-1,40
$Zr^{4} + 4e^- \longrightarrow Zr$	-1,539

TABLA L1

APÉNDICE M

Semivida de varios isótopos radiactivos

Semivida de varios isótopos radiactivos

Isótopo	Semivida[1]	Tipo de emisión[2]	Isótopo	Semivida[3]	Tipo de emisión[4]
$^{14}_{6}\mathrm{C}$	5730 a	(β^-)	$^{210}_{83}\mathrm{Bi}$	5,01 d	(β^-)
$^{13}_{7}\mathrm{N}$	9,97 m	(β^+)	$^{212}_{83}\mathrm{Bi}$	60,55 m	$(\alpha \text{ o } \beta^-)$
$^{15}_{9}\mathrm{F}$	$4{,}1 \times 10^{-22}$ s	(p)	$^{210}_{84}\mathrm{Po}$	138,4 d	(α)
$^{24}_{11}\mathrm{Na}$	15,00 h	(β^-)	$^{212}_{84}\mathrm{Po}$	3×10^{-7} s	(α)
$^{32}_{15}\mathrm{P}$	14,29 d	(β^-)	$^{216}_{84}\mathrm{Po}$	0,15 s	(α)
$^{40}_{19}\mathrm{K}$	$1{,}27 \times 10^{9}$ a	$(\beta \text{ o } E.C.)$	$^{218}_{84}\mathrm{Po}$	3,05 m	(α)
$^{49}_{26}\mathrm{Fe}$	0,08 s	(β^+)	$^{215}_{85}\mathrm{At}$	$1{,}0 \times 10^{-4}$ s	(α)
$^{60}_{26}\mathrm{Fe}$	$2{,}6 \times 10^{6}$ a	(β^-)	$^{218}_{85}\mathrm{At}$	1,6 s	(α)
$^{60}_{27}\mathrm{Co}$	5,27 a	(β^-)	$^{220}_{86}\mathrm{Rn}$	55,6 s	(α)
$^{87}_{37}\mathrm{Rb}$	$4{,}7 \times 10^{10}$ a	(β^-)	$^{222}_{86}\mathrm{Rn}$	3,82 d	(α)
$^{90}_{38}\mathrm{Sr}$	29 a	(β^-)	$^{224}_{88}\mathrm{Ra}$	3,66 d	(α)
$^{115}_{49}\mathrm{In}$	$5{,}1 \times 10^{15}$ a	(β^-)	$^{226}_{88}\mathrm{Ra}$	1.600 a	(α)
$^{131}_{53}\mathrm{I}$	8,040 d	(β^-)	$^{228}_{88}\mathrm{Ra}$	5,75 a	(β^-)
$^{142}_{58}\mathrm{Ce}$	5×10^{15} a	(α)	$^{228}_{89}\mathrm{Ac}$	6,13 h	(β^-)
$^{208}_{81}\mathrm{Tl}$	3,07 m	(β^-)	$^{228}_{90}\mathrm{Th}$	1,913 a	(α)
$^{210}_{82}\mathrm{Pb}$	22,3 a	(β^-)	$^{232}_{90}\mathrm{Th}$	$1{,}4 \times 10^{10}$ a	(α)
$^{212}_{82}\mathrm{Pb}$	10,6 h	(β^-)	$^{233}_{90}\mathrm{Th}$	22 m	(β^-)
$^{214}_{82}\mathrm{Pb}$	26,8 m	(β^-)	$^{234}_{90}\mathrm{Th}$	24,10 d	(β^-)
$^{206}_{83}\mathrm{Bi}$	6,243 d	$(E.C.)$	$^{233}_{91}\mathrm{Pa}$	27 d	(β^-)

1 a = años, d = días, h = horas, m = minutos, s = segundos
2 *C.E.* = captura electrónica, *F.E.* = fisión espontánea

Isótopo	Semivida[1]	Tipo de emisión[2]	Isótopo	Semivida[3]	Tipo de emisión[4]
$^{233}_{92}\mathrm{U}$	$1{,}59 \times 10^5$ a	(α)	$^{242}_{96}\mathrm{Cm}$	162,8 d	(α)
$^{234}_{92}\mathrm{U}$	$2{,}45 \times 10^5$ a	(α)	$^{243}_{97}\mathrm{Bk}$	4,5 h	$(\alpha \text{ o } E.C.)$
$^{235}_{92}\mathrm{U}$	$7{,}03 \times 10^8$ a	(α)	$^{253}_{99}\mathrm{Es}$	20,47 d	(α)
$^{238}_{92}\mathrm{U}$	$4{,}47 \times 10^9$ a	(α)	$^{254}_{100}\mathrm{Fm}$	3,24 h	$(\alpha \text{ o } S.F.)$
$^{239}_{92}\mathrm{U}$	23,54 m	(β^-)	$^{255}_{100}\mathrm{Fm}$	20,1 h	(α)
$^{239}_{93}\mathrm{Np}$	2,3 d	(β^-)	$^{256}_{101}\mathrm{Md}$	76 m	$(\alpha \text{ o } E.C.)$
$^{239}_{94}\mathrm{Pu}$	$2{,}407 \times 10^4$ a	(α)	$^{254}_{102}\mathrm{No}$	55 s	(α)
$^{239}_{94}\mathrm{Pu}$	$6{,}54 \times 10^3$ a	(α)	$^{257}_{103}\mathrm{Lr}$	0,65 s	(α)
$^{241}_{94}\mathrm{Pu}$	14,4 a	$(\alpha \text{ o } \beta^-)$	$^{260}_{105}\mathrm{Ha}$	1,5 s	$(\alpha \text{ o } S.F.)$
$^{241}_{95}\mathrm{Am}$	432,2 a	(α)	$^{263}_{106}\mathrm{Sg}$	0,8 s	$(\alpha \text{ o } S.F.)$

TABLA M1

3 a = años, d = días, h = horas, m = minutos, s = segundos
4 *C.E.* = captura electrónica, *F.E.* = fisión espontánea

CLAVE DE RESPUESTAS

Capítulo 1

1. Coloque un vaso de agua en el exterior. Se congelará si la temperatura es inferior a 0 °C.
3. (a) ley (establece un fenómeno observado de forma constante, puede utilizarse para la predicción); (b) teoría (una explicación ampliamente aceptada del comportamiento de la materia); (c) hipótesis (una explicación tentativa, puede investigarse mediante la experimentación)
5. (a) simbólico, microscópico; (b) macroscópico; (c) simbólico, (d) microscópico
7. Macroscópica. El calor necesario se determina a partir de las propiedades macroscópicas.
9. Los líquidos pueden cambiar su forma (fluir); los sólidos no. Los gases pueden sufrir grandes cambios de volumen al cambiar la presión; los líquidos no. Los gases fluyen y cambian de volumen; los sólidos no.
11. La mezcla puede tener diversas composiciones; una sustancia pura tiene una composición definida. Ambos tienen la misma composición de punto a punto.
13. Las moléculas de los elementos solo contienen un tipo de átomo; las moléculas de los compuestos contienen dos o más tipos de átomos. Se parecen en que ambos están formados por dos o más átomos unidos químicamente.
15. Las respuestas variarán. Ejemplo de respuesta: Gatorade contiene agua, azúcar, dextrosa, ácido cítrico, sal, cloruro de sodio, fosfato monopotásico y acetato isobutirato de sacarosa.
17. (a) elemento; (b) elemento; (c) compuesto; (d) mezcla; (e) compuesto; (f) compuesto; (g) compuesto; (h) mezcla
19. En cada caso, una molécula está formada por dos o más átomos combinados. Se diferencian en que los tipos de átomos cambian de una sustancia a otra.
21. Se consume gasolina (una mezcla de compuestos), oxígeno y, en menor medida, nitrógeno. El dióxido de carbono y el agua son los principales productos. El monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno se producen en menor cantidad.
23. (a) Aumentó ya que se habría combinado con el oxígeno del aire aumentando así la cantidad de materia y por lo tanto la masa. (b) 0,9 g
25. (a) 200,0 g; (b) La masa del recipiente y del contenido disminuiría ya que el dióxido de carbono es un producto gaseoso y saldría del recipiente. (c) 102,3 g
27. (a) físico; (b) químico; (c) químico; (d) físico; (e) físico
29. físico
31. El valor de una propiedad extensiva depende de la cantidad de materia considerada, mientras que el valor de una propiedad intensiva es el mismo independientemente de la cantidad de materia considerada.
33. Al ser propiedades extensivas, tanto la masa como el volumen son directamente proporcionales a la cantidad de sustancia estudiada. Al dividir una propiedad extensiva entre otra, se "anula" esta dependencia de la cantidad, dando lugar a una relación independiente de la cantidad (una propiedad intensiva).
35. aproximadamente una yarda
37. (a) kilogramos; (b) metros; (c) metros/segundo; (d) kilogramos/metro cúbico; (e) kelvin; (f) metros cuadrados; (g) metros cúbicos
39. (a) centi-, $\times 10^{-2}$; (b) deci-, $\times 10^{-1}$; (c) Giga-, $\times 10^{9}$; (d) kilo-, $\times 10^{3}$; (e) mili-, $\times 10^{-3}$; (f) nano-, $\times 10^{-9}$; (g) pico-, $\times 10^{-12}$; (h) tera-, $\times 10^{12}$
41. (a) m = 18,58 g, V = 5,7 mL. (b) d = 3,3 g/mL (c) dioptasa (ciclosilicato de cobre, d = 3,28-3,31 g/mL); malaquita (carbonato básico de cobre, d = 3,25-4,10 g/mL); turmalina de Paraiba (silicato de sodio y boro con cobre, d = 2,82-3,32 g/mL)
43. (a) volumen de agua desplazada = 2,8 mL; (b) masa de agua desplazada = 2,8 g; (c) la masa del bloque es de 2,76 g, esencialmente igual a la masa de agua desplazada (2,8 g) y en consonancia con el principio de Arquímedes de flotabilidad.
45. (a) $7,04 \times 10^{2}$; (b) $3,344 \times 10^{-2}$; (c) $5,479 \times 10^{2}$; (d) $2,2086 \times 10^{4}$; (e) $1,00000 \times 10^{3}$; (f) $6,51 \times 10^{-8}$; (g) $7,157 \times 10^{-3}$
47. (a) exacto; (b) exacto; (c) incierto; (d) exacto; (e) incierto; (f) incierto
49. (a) dos; (b) tres; (c) cinco; (d) cuatro; (e) seis; (f) dos; (g) cinco

51. (a) 0,44; (b) 9,0; (c) 27; (d) 140; (e) $1,5 \times 10^{-3}$; (f) 0,44
53. (a) $2,15 \times 10^{5}$; (b) $4,2 \times 10^{6}$; (c) 2,08; (d) 0,19; (e) 27.440; (f) 43,0
55. (a) Arquero X; (b) Arquero W; (c) Arquero Y
57. (a) $\frac{1,0936 \text{ yd}}{1 \text{ m}}$; (b) $\frac{0,94635 \text{ L}}{1 \text{ qt}}$; (c) $\frac{2,2046 \text{ lb}}{1 \text{ kg}}$
59. $\frac{2,0 \text{ L}}{67,6 \text{ fl oz}} = \frac{0,030 \text{ L}}{1 \text{ fl oz}}$
Solo se justifican dos cifras significativas.
61. 68 y 71 cm; 400 y 450 g
63. 355 mL
65. 8×10^{-4} cm
67. sí; peso = 89,4 kg
69. $5,0 \times 10^{-3}$ mL
71. (a) $1,3 \times 10^{-4}$ kg; (b) $2,32 \times 10^{8}$ kg; (c) $5,23 \times 10^{-12}$ m; (d) $8,63 \times 10^{-5}$ kg; (e) $3,76 \times 10^{-1}$ m; (f) $5,4 \times 10^{-5}$ m; (g) 1×10^{12} s; (h) $2,7 \times 10^{-11}$ s; (i) $1,5 \times 10^{-4}$ K
73. 45,4 L
75. $1,0160 \times 10^{3}$ kg
77. (a) 394 pies; (b) 5,9634 km; (c) $6,0 \times 10^{2}$; (d) 2,64 L; (e) $5,1 \times 10^{18}$ kg; (f) 14,5 kg; (g) 324 mg
79. 0,46 m; 1,5 ft/codo
81. Sí, el volumen del ácido es de 123 mL.
83. 62,6 pulgadas (alrededor de 5 pies 3 pulgadas) y 101 libras
85. (a) 3,81 cm × 8,89 cm × 2,44 m; (b) 40,6 cm
87. 2,70 g/cm^3
89. (a) 81,6 g; (b) 17,6 g
91. (a) 5,1 mL; (b) 37 L
93. 5371 °F, 3239 K
95. -23 °C, 250 K
97. -33,4 °C, 239,8 K
99. 113 °F

Capítulo 2

1. Los materiales de partida consisten en una esfera verde y dos esferas púrpura. Los productos consisten en dos esferas verdes y dos esferas púrpura. Esto viola el postulado de Dalton de que los átomos no se crean durante un cambio químico, sino que simplemente se redistribuyen.
3. Esta afirmación viola el cuarto postulado de Dalton: En un compuesto dado, el número de átomos de cada tipo (y por tanto también el porcentaje) tiene siempre la misma relación.
5. Dalton pensó en un principio que todos los átomos de un elemento concreto tenían propiedades idénticas, incluida la masa. Por lo tanto, el concepto de isótopos, en el que un elemento tiene diferentes masas, fue una violación de la idea original. Para explicar la existencia de los isótopos, el segundo postulado de su teoría atómica se modificó para afirmar que los átomos del mismo elemento deben tener propiedades químicas idénticas.
7. Ambos son partículas subatómicas que residen en el núcleo del átomo. Ambos tienen aproximadamente la misma masa. Los protones tienen carga positiva, mientras que los neutrones no tienen carga.
9. (a) El átomo de Rutherford tiene un núcleo pequeño y cargado positivamente, por lo que la mayoría de las partículas α pasarán por el espacio vacío lejos del núcleo y no se desviarán. Las partículas α que pasen cerca del núcleo serán desviadas de su trayectoria debido a la repulsión positiva-positiva. Cuanto más directamente se dirijan las partículas α hacia el núcleo, mayor será el ángulo de desviación. (b) Las partículas α de mayor energía que pasen cerca del núcleo seguirán sufriendo una desviación, pero cuanto más rápido viajen, menor será el ángulo de desviación esperado. (c) Si el núcleo es más pequeño, la carga positiva es menor y las desviaciones esperadas son menores, tanto con respecto a lo cerca que pasan las partículas α del núcleo sin desviarse y al ángulo de desviación. Si el núcleo es más grande, la carga positiva es mayor y las desviaciones esperadas son mayores: se desviarán más partículas α y los ángulos de desviación serán mayores. (d) Las trayectorias seguidas por las partículas α coinciden con las predicciones de (a), (b) y (c).
11. (a) $^{133}Cs^{+}$; (b) $^{127}I^{-}$; (c) $^{31}P^{3-}$; (d) $^{57}Co^{3+}$

13. (a) Carbono-12, ^{12}C; (b) Este átomo contiene seis protones y seis neutrones. Hay seis electrones en un átomo neutro de ^{12}C. La carga neta de dicho átomo neutro es cero y el número de masa es 12. (c) Las respuestas anteriores son correctas. (d) El átomo será estable ya que el C-12 es un isótopo estable del carbono. (e) La respuesta anterior es correcta. Son posibles otras respuestas para este ejercicio si se elige un elemento o isótopo diferente.

15. (a) El litio-6 contiene tres protones, tres neutrones y tres electrones. El símbolo del isótopo es ^{6}Li o $^{6}_{3}\mathrm{Li}$. (b) $^{6}Li^{+}$ o $^{6}_{3}\mathrm{Li}^{+}$

17. (a) Hierro, 26 protones, 24 electrones y 32 neutrones; (b) Yodo, 53 protones, 54 electrones y 74 neutrones

19. (a) 3 protones, 3 electrones, 4 neutrones; (b) 52 protones, 52 electrones, 73 neutrones; (c) 47 protones, 47 electrones, 62 neutrones; (d) 7 protones, 7 electrones, 8 neutrones; (e) 15 protones, 15 electrones, 16 neutrones

21. Utilicemos el neón como ejemplo. Como hay tres isótopos, no hay manera de estar seguros de predecir con exactitud las abundancias para hacer el total de 20,18 u de masa atómica promedio. Supongamos que las abundancias son del 9 % de Ne-22, del 91 % de Ne-20, y solo una traza de Ne-21. La masa media sería de 20,18 u. La comprobación de la mezcla de isótopos de la naturaleza muestra que las abundancias son del 90,48 % de Ne-20, del 9,25 % de Ne-22 y del 0,27 % de Ne-21, por lo que nuestras suposiciones deben ajustarse ligeramente.

23. 79,90 u

25. Fuente de Turquía: 20,3 % (del isótopo 10,0129 u); fuente de los EE. UU.: 19,1 % (del isótopo 10,0129 u)

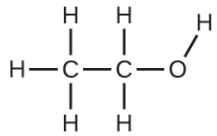
27. El símbolo del elemento oxígeno, O, representa tanto el elemento como un átomo de oxígeno. Una molécula de oxígeno, O_2, contiene dos átomos de oxígeno; el subíndice 2 en la fórmula debe utilizarse para distinguir la molécula diatómica de dos átomos de oxígeno simples.

29. (a) CO_2 molecular, CO_2empírico; (b) C_2H_2 molecular, CH empírico; (c) C_2H_4 molecular, CH_2 empírico; (d) H_2SO_4 molecular, H_2SO_4 empírico

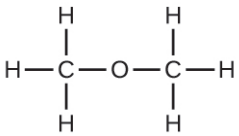
31. (a) $C_4H_5N_2O$; (b) $C_{12}H_{22}O_{11}$; (c) HO; (d) CH_2O; (e) $C_3H_4O_3$

33. (a) CH_2O; (b) C_2H_4O

35. (a) etanol



(b) metoximetano, más conocido como éter dimetílico



(c) Estas moléculas tienen la misma composición química (tipos y número de átomos) pero diferentes estructuras químicas. Son isómeros estructurales.

37. (a) metal, metal de transición interna; (b) no metal, elemento representativo; (c) metal, elemento representativo; (d) no metal, elemento representativo; (e) metal, metal de transición; (f) metal, metal de transición interna; (g) metal, metal de transición; (h) no metal, elemento representativo; (i) no metal, elemento representativo; (j) metal, elemento representativo

39. (a) He; (b) Be; (c) Li; (d) O

41. (a) criptón, Kr; (b) calcio, Ca; (c) flúor, F; (d) telurio, Te

43. (a) $^{23}_{11}\mathrm{Na}$; (b) $^{129}_{54}\mathrm{Xe}$; (c) $^{73}_{33}\mathrm{As}$; (d) $^{226}_{88}\mathrm{Ra}$

45. Iónico: KCl, $MgCl_2$; Covalente: NCl_3, ICl, PCl_5, CCl_4

47. (a) covalente; (b) iónico, Ba^{2+}, O^{2-}; (c) iónico, $\mathrm{NH_4}^{+}$, $\mathrm{CO_3}^{2-}$; (d) iónico, Sr^{2+}, $\mathrm{H_2PO_4}^{-}$; (e) covalente; (f) iónico, Na^{+}, O^{2-}

49. (a) CaS; (b) $(NH_4)_2SO_4$; (c) $AlBr_3$; (d) Na_2HPO_4; (e) $Mg_3(PO_4)_2$

51. (a) cloruro de cesio; (b) óxido de bario; (c) sulfuro de potasio; (d) cloruro de berilio; (e) bromuro de hidrógeno; (f) fluoruro de aluminio

53. (a) RbBr; (b) MgSe; (c) Na_2O; (d) $CaCl_2$; (e) HF; (f) GaP; (g) $AlBr_3$; (h) $(NH_4)_2SO_4$

55. (a) ClO_2; (b) N_2O_4; (c) K_3P; (d) Ag_2S; (e) $AlF_3 \cdot 3H_2O$; (f) SiO_2
57. (a) óxido de cromo(III); (b) cloruro de hierro(II); (c) óxido de cromo(VI); (d) cloruro de titanio(IV); (e) cloruro de cobalto(II) hexahidratado; (f) sulfuro de molibdeno(IV)
59. (a) K_3PO_4; (b) $CuSO_4$; (c) $CaCl_2$; (d) TiO_2; (e) NH_4NO_3; (f) $NaHSO_4$
61. (a) óxido de manganeso (IV); (b) cloruro de mercurio (I); (c) nitrato de hierro (III); (d) cloruro de titanio (IV); (e) bromuro de cobre (II)

Capítulo 3

1. (a) 12,01 u; (b) 12,01 u; (c) 144,12 u; (d) 60,05 u
3. (a) 123,896 u; (b) 18,015 u; (c) 164,086 u; (d) 60,052 u; (e) 342,297 u
5. (a) 56,107 uma; (b) 54,091 uma; (c) 199,9976 uma; (d) 97,9950 uma
7. Utilice la fórmula molecular para hallar la masa molar; para obtener el número de moles, divida la masa del compuesto entre la masa molar del compuesto expresada en gramos.
9. Ácido fórmico. Su fórmula tiene el doble de átomos de oxígeno que los otros dos compuestos (uno cada uno). Por lo tanto, 0,60 mol de ácido fórmico equivaldría a 1,20 mol de un compuesto que contiene un solo átomo de oxígeno.
11. Las dos masas tienen el mismo valor numérico, pero las unidades son diferentes: La masa molecular es la masa de 1 molécula mientras que la masa molar es la masa de $6{,}022 \times 10^{23}$ moléculas.
13. (a) 256,48 g/mol; (b) 72,150 g mol^{-1}; (c) 378,103 g mol^{-1}; (d) 58,080 g mol^{-1}; (e) 180,158 g mol^{-1}
15. (a) 197,382 g mol^{-1}; (b) 257,163 g mol^{-1}; (c) 194,193 g mol^{-1}; (d) 60,056 g mol^{-1}; (e) 306,464 g mol^{-1}
17. (a) 0,819 g; (b) 307 g; (c) 0,23 g; (d) 1235×10^6 g (1235 kg); (e) 765 g
19. (a) 99,41 g; (b) 2,27 g; (c) 3,5 g; (d) 222 kg; (e) 160,1 g
21. (a) 9,60 g; (b) 19,2 g; (c) 28,8 g
23. zirconio: $2{,}038 \times 10^{23}$ átomos; 30,87 g; silicio: $2{,}038 \times 10^{23}$ átomos; 9504 g; oxígeno: $8{,}151 \times 10^{23}$ átomos; 21,66 g
25. $AlPO_4$: 1,000 mol, o 26,98 g de Al; Al_2Cl_6: 1,994 mol, o 53,74 g de Al; Al_2S_3: 3,00 mol, o 80,94 g de Al; la muestra de Al_2S_3 contiene, por lo tanto, la mayor masa de Al.
27. $3{,}113 \times 10^{25}$ átomos de C
29. 0,865 raciones, es decir, aproximadamente 1 porción.
31. 20,0 g de H_2O representa el menor número de moléculas ya que tiene el menor número de moles.
33. (a) % de N = 82,24%, % de H = 17,76 %; (b) % de Na = 29,08 %, % de S = 40,56 %, % de O = 30,36 %; (c) % de Ca^{2+} = 38,76 %
35. % de NH_3 = 38,2 %
37. (a) CS_2; (b) CH_2O
39. C_6H_6
41. $Mg_3Si_2H_3O_8$ (fórmula empírica), $Mg_6Si_4H_6O_{16}$ (fórmula molecular)
43. $C_{15}H_{15}N_3$
45. Necesitamos saber el número de moles de ácido sulfúrico disueltos en la solución y su volumen.
47. (a) 0,679 *M*; (b) 1,00 *M*; (c) 0,06998 *M*; (d) 1,75 *M*; (e) 0,070 *M*; (f) 6,6 *M*
49. (a) determinar el número de moles de glucosa en 0,500 L de solución; determinar la masa molar de la glucosa; determinar la masa de la glucosa a partir del número de moles y su masa molar; (b) 27 g
51. (a) 37,0 mol de H_2SO_4, $3{,}63 \times 10^3$ g de H_2SO_4; (b) $3{,}8 \times 10^{-7}$ mol de NaCN, $1{,}9 \times 10^{-5}$ g de NaCN; (c) 73,2 mol de H_2CO, 2,20 kg de H_2CO; (d) $5{,}9 \times 10^{-7}$ mol de $FeSO_4$, $8{,}9 \times 10^{-5}$ g de $FeSO_4$
53. (a) Determinar la masa molar de $KMnO_4$; determinar el número de moles de $KMnO_4$ en la solución; a partir del número de moles y del volumen de la solución, determinar la molaridad; (b) $1{,}15 \times 10^{-3}$ *M*
55. (a) $5{,}04 \times 10^{-3}$ *M*; (b) 0,499 *M*; (c) 9,92 *M*; (d) $1{,}1 \times 10^{-3}$ *M*
57. 0,025 *M*
59. 0,5000 L
61. 1,9 mL
63. (a) 0,125 *M*; (b) 0,04888 *M*; (c) 0,206 *M*; (d) 0,0056 *M*
65. 11,9 *M*
67. 1,6 L
69. (a) Se puede utilizar la ecuación de dilución, modificada adecuadamente para acomodar las unidades de

concentración basadas en la masa: $\%\text{masa}_1 \times \text{masa}_1 = \%\text{masa}_2 \times \text{masa}_2$. Esta ecuación se puede reordenar para aislar la masa_1 y sustituir las cantidades dadas en esta ecuación. (b) 58,8 g

71. 114 g

73. $1{,}75 \times 10^{-3}$ *M*

75. 95 mg/dL

77. $2{,}38 \times 10^{-4}$ mol

79. 0,29 mol

Capítulo 4

1. Una ecuación está balanceada cuando el mismo número de cada elemento está representado en los lados del reactivo y del producto. Las ecuaciones deben estar balanceadas para reflejar con exactitud la ley de conservación de la materia.

3. (a) $PCl_5(s) + H_2O(l) \longrightarrow POCl_3(l) + 2HCl(aq)$; (b) $3Cu\,(s) + 8HNO_3(aq) \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2(aq) + 4H_2O(l) + 2NO(g)$; (c) $H_2(g) + I_2(s) \longrightarrow 2HI(s)$; (d) $4Fe(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Fe_2O_3(s)$; (e) $2Na(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(aq) + H_2(g)$; (f) $(NH_4)_2Cr_2O_7(s) \longrightarrow Cr_2O_3(s) + N_2(g) + 4H_2O(g)$; (g) $P_4(s) + 6Cl_2(g) \longrightarrow 4PCl_3(l)$; (h) $PtCl_4(s) \longrightarrow Pt(s) + 2Cl_2(g)$

5. (a) $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$; (b) $2C_4H_{10}(g) + 13O_2(g) \longrightarrow 8CO_2(g) + 10H_2O(g)$; (c) $MgC1_2(aq) + 2NaOH(aq) \longrightarrow Mg(OH)_2(s) + 2NaCl(aq)$; (d) $2H_2O(g) + 2Na(s) \longrightarrow 2NaOH(s) + H_2(g)$

7. (a) $Ba(NO_3)_2$, $KClO_3$; (b) $2KClO_3(s) \longrightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$; (c) $2Ba(NO_3)_2(s) \longrightarrow 2BaO(s) + 2N_2(g) + 5O_2(g)$; (d) $2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s)$; $4Al(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Al_2O_3(s)$; $4Fe(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Fe_2O_3(s)$

9. (a) $4HF(aq) + SiO_2(s) \longrightarrow SiF_4(g) + 2H_2O(l)$; (b) complete la ecuación iónica: $2Na^+(aq) + 2F^-(aq) + Ca^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) \longrightarrow CaF_2(s) + 2Na^+(aq) + 2Cl^-(aq)$, ecuación iónica neta: $2F^-(aq) + Ca^{2+}(aq) \longrightarrow CaF_2(s)$

11. (a)

$$2K^+(aq) + C_2O_4{}^{2-}(aq) + Ba^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow 2K^+(aq) + 2OH^-(aq) + BaC_2O_4(s) \quad \text{(completo)}$$

$$Ba^{2+}(aq) + C_2O_4{}^{2-}(aq) \longrightarrow BaC_2O_4(s) \quad \text{(neto)}$$

(b)

$$Pb^{2+}(aq) + 2NO_3{}^-(aq) + 2H^+(aq) + SO_4{}^{2-}(aq) \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H^+(aq) + 2NO_3{}^-(aq) \quad \text{(completo)}$$

$$Pb^{2+}(aq) + SO_4{}^{2-}(aq) \longrightarrow PbSO_4(s) \quad \text{(neto)}$$

(c) $CaCO_3(s) + 2H^+(aq) + SO_4{}^{2-}(aq) \longrightarrow CaSO_4(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$ (completo)

$CaCO_3(s) + 2H^+(aq) + SO_4{}^{2-}(aq) \longrightarrow CaSO_4(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$ (neto)

13. a) oxidación-reducción (adición); b) ácido-base (neutralización); c) oxidación-reducción (combustión)

15. Se trata de una reacción de reducción-oxidación porque el estado de oxidación de la plata cambia durante la reacción.

17. (a) H +1, P +5, O −2; (b) Al +3, H +1, O −2; (c) Se +4, O −2; (d) K +1, N +3, O −2; (e) In +3, S −2; (f) P +3, O −2

19. (a) ácido-base; (b) oxidación-reducción: El Na se oxida, el H^+ se reduce; (c) oxidación-reducción: El Mg se oxida, el Cl_2 se reduce; (d) ácido-base; (e) oxidación-reducción: P^{3-} se oxida, O_2 se reduce; (f) ácido-base

21. (a) $2HCl(g) + Ca(OH)_2(s) \longrightarrow CaCl_2(s) + 2H_2O(l)$; (b) $Sr(OH)_2(aq) + 2HNO_3(aq) \longrightarrow Sr(NO_3)_2(aq) + 2H_2O(l)$

23. (a) $2Al(s) + 3F_2(g) \longrightarrow 2AlF_3(s)$; (b) $2Al(s) + 3CuBr_2(aq) \longrightarrow 3Cu(s) + 2AlBr_3(aq)$; (c) $P_4(s) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$; (d) $Ca(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq) + H_2(g)$

25. (a) $Mg(OH)_2(s) + 2HClO_4(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2ClO_4{}^-(aq) + 2H_2O(l)$; (b) $SO_3(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + HSO_4{}^-(aq)$, (una solución de H_2SO_4); (c) $SrO(s) + H_2SO_4(l) \longrightarrow SrSO_4(s) + H_2O$

27. $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g)$

29. $2NaBr(aq) + Cl_2(g) \longrightarrow 2NaCl(aq) + Br_2(l)$

31. $2LiOH(aq) + CO_2(g) \longrightarrow Li_2CO_3(aq) + H_2O(l)$

33. (a) $Ca(OH)_2(s) + H_2S(g) \longrightarrow CaS(s) + 2H_2O(l)$; (b) $Na_2CO_3(aq) + H_2S(g) \longrightarrow Na_2S(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$

35. (a) paso 1: $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$, paso 2: $NH_3(g) + HNO_3(aq) \longrightarrow NH_4NO_3(aq) \longrightarrow NH_4NO_3(s)$ (después del secado); (b) $H_2(g) + Br_2(l) \longrightarrow 2HBr(g)$; (c) $Zn(s) + S(s) \longrightarrow ZnS(s)$ y $ZnS(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow ZnCl_2(aq) + H_2S(g)$

37. (a) $Sn^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$, (b) $\left[Ag(NH_3)_2\right]^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s) + 2NH_3(aq)$; (c) $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(aq)$; (d) $2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$; (e) $6H_2O(l) + 2IO_3{}^-(aq) + 10e^- \longrightarrow I_2(s) + 12OH^-(aq)$; (f) $H_2O(l) + SO_3{}^{2-}(aq) \longrightarrow SO_4{}^{2-}(aq) + 2H^+(aq) + 2e^-$; (g) $8H^+(aq) + MnO_4{}^-(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$; (h) $Cl^-(aq) + 6OH^-(aq) \longrightarrow ClO_3{}^-(aq) + 3H_2O(l) + 6e^-$

39. (a) $Sn^{2+}(aq) + 2Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Sn^{4+}(aq) + 2Cu^+(aq)$; (b) $H_2S(g) + Hg_2{}^{2+}(aq) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2Hg(l) + S(s) + 2H_3O^+(aq)$; (c) $5CN^-(aq) + 2ClO_2(aq) + 3H_2O(l) \longrightarrow 5CNO^-(aq) + 2Cl^-(aq) + 2H_3O^+(aq)$; (d) $Fe^{2+}(aq) + Ce^{4+}(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + Ce^{3+}(aq)$; (e) $2HBrO(aq) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2H_3O^+(aq) + 2Br^-(aq) + O_2(g)$

41. (a) $2MnO_4{}^-(aq) + 3NO_2{}^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2MnO_2(s) + 3NO_3{}^-(aq) + 2OH^-(aq)$; (b) $3MnO_4{}^{2-}(aq) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2MnO_4{}^-(aq) + 4OH^-(aq) + MnO_2(s)$ (en base); (c) $Br_2(l) + SO_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4H^+(aq) + 2Br^-(aq) + SO_4{}^{2-}(aq)$

43. (a) 0,435 mol de Na, 0,217 mol de Cl_2, 15,4 g de Cl_2; (b) 0,005780 mol de HgO, $2{,}890 \times 10^{-3}$ mol O_2, $9{,}248 \times 10^{-2}$ g O_2; (c) 8,00 mol de $NaNO_3$, $6{,}8 \times 10^2$ g $NaNO_3$; (d) 1665 mol de CO_2, 73,3 kg CO_2; (e) 18,86 mol de CuO, 2,330 kg $CuCO_3$; (f) 0,4580 mol de $C_2H_4Br_2$, 86,05 g $C_2H_4Br_2$

45. (a) 0,0686 mol de Mg, 1,67 g de Mg; (b) $2{,}701 \times 10^{-3}$ mol de O_2, 0,08644 g de O_2; (c) 6,43 mol de $MgCO_3$, 542 g de $MgCO_3$ (d) 768 mol de H_2O, 13,8 kg de H_2O; (e) 16,31 mol de BaO_2, 2762 g de BaO_2; (f) 0,207 mol de C_2H_4, 5,81 g de C_2H_4

47. (a) volumen de solución de $HCl \longrightarrow$ mol de $HCl \longrightarrow$ mol de $GaCl_3$; (b) 1,25 mol de $GaCl_3$, $2{,}2 \times 10^2$ g de $GaCl_3$

49. (a) $5{,}337 \times 10^{22}$ moléculas; (b) 10,41 g de $Zn(CN)_2$

51. $SiO_2 + 3C \longrightarrow SiC + 2CO$, 4,50 kg de SiO_2

53. $5{,}00 \times 10^3$ kg

55. $1{,}28 \times 10^5$ g de CO_2

57. 161,4 mL de solución de KI

59. 176 g de TiO_2

61. El reactivo limitante es el Cl2.

63. Porcentaje de rendimiento = 31%

65. $g\ CCl_4 \longrightarrow mol\ CCl_4 \longrightarrow mol\ CCl_2F_2 \longrightarrow g\ CCl_2F_2$, porcentaje de rendimiento = 48,3 %

67. porcentaje de rendimiento = 91,3 %

69. Convierta la masa de etanol en moles de etanol; relacione los moles de etanol con los moles de éter producidos utilizando la estequiometría de la ecuación balanceada. Convierta los moles de éter en gramos; divida los gramos reales de éter (determinados mediante la densidad) por la masa teórica para determinar el porcentaje de rendimiento; 87,6%

71. La conversión necesaria es mol de $Cr \longrightarrow$ mol H_3PO_4. A continuación, compare la cantidad de Cr con la cantidad de ácido presente. El Cr es el reactivo limitante.

73. El $Na_2C_2O_4$ es el reactivo limitante. Porcentaje de rendimiento = 86,56%

75. Solo se pueden fabricar cuatro moléculas.

77. Esta cantidad no puede ser ponderada por los saldos ordinarios y carece de valor.

79. $3{,}4 \times 10^{-3}$ *M* H_2SO_4

81. $9{,}6 \times 10^{-3}$ *M* Cl^-

83. 22,4 %

85. La fórmula empírica es BH_3. La fórmula molecular es B_2H_6.

87. 49,6 ml

89. 13,64 mL

91. 0,0122 *M*
93. 34,99 mL de KOH
95. La fórmula empírica es WCl_4.

Capítulo 5

1. La temperatura de 1 gramo de madera ardiendo es aproximadamente la misma tanto para una cerilla como para una hoguera. Es una propiedad intensiva y depende del material (madera). Sin embargo, la cantidad total de calor producido depende de la cantidad de material; se trata de una propiedad extensiva. La cantidad de madera de una hoguera es mucho mayor que la de una cerilla; la cantidad total de calor producida también es mucho mayor, por lo que podemos sentarnos alrededor de una hoguera para mantenernos calientes, pero una cerilla no proporcionaría el calor suficiente para evitar que nos enfriemos.
3. La capacidad térmica se refiere al calor necesario para elevar la temperatura de la masa de la sustancia 1 grado; el calor específico se refiere al calor necesario para elevar la temperatura de 1 gramo de la sustancia 1 grado. Así, la capacidad calorífica es una propiedad extensiva, y el calor específico es una propiedad intensiva.
5. (a) 47,6 J/°C; 11,38 cal $°C^{-1}$; (b) 407 J/°C; 97,3 cal $°C^{-1}$
7. 1310 J; 313 cal
9. 7,15 °C
11. (a) 0,390 J/g °C; (b) El cobre es un candidato probable.
13. Suponemos que la densidad del agua es de 1,0 g/cm^3(1 g/mL) y que se necesita tanta energía para mantener el agua a 85 °F como para calentarla de 72 °F a 85 °F. También suponemos que solo se va a calentar el agua. Energía necesaria = 7,47 kWh
15. Menor; se perdería más calor en la taza de café y en el ambiente y, por tanto, ΔT del agua sería menor y la q calculada sería menor.
17. Mayor, ya que al tener en cuenta la capacidad calorífica del calorímetro se compensará la energía térmica transferida a la solución desde el calorímetro; este enfoque incluye el propio calorímetro, junto con la solución, como "entorno": $q_{rxn} = -(q_{solución} + q_{calorímetro})$; ya que tanto $q_{solución}$ como $q_{calorímetro}$ son negativos, al incluir este último término(q_{rxn}) se obtendrá un valor mayor del calor de la disolución.
19. La temperatura del café bajará 1 grado.
21. $5,7 \times 10^2$ kJ
23. 38,5 °C
25. −2,2 kJ; el calor producido muestra que la reacción es exotérmica.
27. 1,4 kJ
29. 22,6. Dado que la masa y la capacidad calorífica de la solución es aproximadamente igual a la del agua, la duplicación de la cantidad de agua conduce a la duplicación del cambio de temperatura.
31. 11,7 kJ
33. 30 %
35. 0,24 g
37. $1,4 \times 10^2$ Calorías.
39. El cambio de entalpía de la reacción indicada es exactamente para 1 mol de HCL y 1 mol de NaOH; el calor en el ejemplo es producido por 0,0500 mol de HCl y 0,0500 mol de NaOH.
41. 25 kJ mol^{-1}
43. 81 kJ mol^{-1}
45. 5204,4 kJ
47. $1,83 \times 10^{-2}$ mol
49. -802 kJ mol^{-1}
51. 15,5 kJ/°C
53. 7,43 g
55. Sí.
57. 459,6 kJ
59. −494 kJ/mol
61. 44,01 kJ/mol
63. −394 kJ
65. 265 kJ

67. 90,3 kJ/mol
69. (a) −1615,0 kJ mol^{-1}; (b) −484,3 kJ mol^{-1}; (c) 164,2 kJ; (d) −232,1 kJ
71. −54.04 kJ mol^{-1}
73. −2660 kJ mol^{-1}
75. 67,1 kJ
77. −122,8 kJ
79. 3,7 kg
81. Partiendo de la base de que el mejor combustible para cohetes es el que desprende más calor, el B_2H_6 es el principal candidato.
83. −88,2 kJ
85. (a) $C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$; (b) 1570 L de aire; (c) −104,5 kJ mol^{-1}; (d) 75,4 °C

Capítulo 6

1. El espectro está formado por líneas de colores, de las cuales al menos una (probablemente la más brillante) es roja.
3. 3,15 m
5. $3{,}233 \times 10^{-19}$ J; 2,018 eV.
7. $\nu = 4{,}568 \times 10^{14}$ s; λ = 656,3 nm; mol de energía^{-1} = $1{,}823 \times 10^{5}$ J mol^{-1}; rojo.
9. (a) $\lambda = 8{,}69 \times 10^{-7}$ m; $E = 2{,}29 \times 10^{-19}$ J; (b) $\lambda = 4{,}59 \times 10^{-7}$ m; $E = 4{,}33 \times 10^{-19}$ J; el color de (a) es rojo; (b) es azul.
11. $E = 9{,}502 \times 10^{-15}$ J; $\nu = 1{,}434 \times 10^{19}$ s^{-1}.
13. Rojo: 660 nm; $4{,}54 \times 10^{14}$ Hz; $3{,}01 \times 10^{-19}$ J. Verde: 520 nm; $5{,}77 \times 10^{14}$ Hz; $3{,}82 \times 10^{-19}$ J. Azul: 440 nm; $6{,}81 \times 10^{14}$ Hz; $4{,}51 \times 10^{-19}$ J. También son posibles números algo diferentes.
15. $5{,}49 \times 10^{14}$ s^{-1}; no.
17. La energía cuantizada significa que los electrones solo pueden poseer ciertos valores discretos de energía; no se permiten valores entre esos valores cuantizados.
19. $2{,}856\ \text{eV}$.
21. $-8{,}716 \times 10^{-18}$ J.
23. $-3{,}405 \times 10^{-20}$ J.
25. 33,9 Å.
27. $1{,}471 \times 10^{-17}$ J.
29. Ambos implican un núcleo relativamente pesado con electrones que se mueven a su alrededor, aunque estrictamente hablando, el modelo de Bohr solo funciona para átomos o iones de un solo electrón. Según la mecánica clásica, el modelo de Rutherford predice un "sistema solar" en miniatura con electrones que se mueven alrededor del núcleo en órbitas circulares o elípticas confinadas en planos. Si se ignoran los requisitos de la teoría electromagnética clásica de que los electrones en tales órbitas emitirían radiación electromagnética, tales átomos serían estables, con energía y momento angular constantes, pero no emitirían ninguna luz visible (contrario a la observación). Si se aplica la teoría electromagnética clásica, el átomo de Rutherford emitiría una radiación electromagnética de frecuencia continuamente creciente (contrariamente a los espectros discretos observados), con lo que perdería energía hasta que el átomo se colapsara en un tiempo absurdamente corto (contrariamente a la estabilidad a largo plazo observada en los átomos). El modelo de Bohr mantiene el punto de vista de la mecánica clásica de las órbitas circulares confinadas en planos que tienen energía y momento angular constantes, pero los restringe a valores cuantizados que dependen de un único número cuántico, *n*. En el modelo de Bohr se supone que el electrón en órbita no emite ninguna radiación electromagnética mientras se mueve alrededor del núcleo en órbitas estacionarias, pero el átomo puede emitir o absorber radiación electromagnética cuando el electrón cambia de una órbita a otra. Debido a las órbitas cuantizadas, estos "saltos cuánticos" producirán espectros discretos, de acuerdo con las observaciones.
31. Ambos modelos tienen un núcleo central cargado positivamente con electrones que se mueven alrededor del núcleo de acuerdo con el potencial electrostático de Coulomb. El modelo de Bohr *supone* que los electrones se mueven en órbitas circulares que tienen energías cuantizadas, momento angular y radios, especificados por un único número cuántico, $n = 1, 2, 3,\ldots$, pero esta cuantización es una suposición ad hoc hecha por Bohr para incorporar la cuantificación a una descripción del átomo que es esencialmente mecánica clásica. Bohr también asumió que los electrones que orbitan el núcleo normalmente no emiten ni absorben radiación

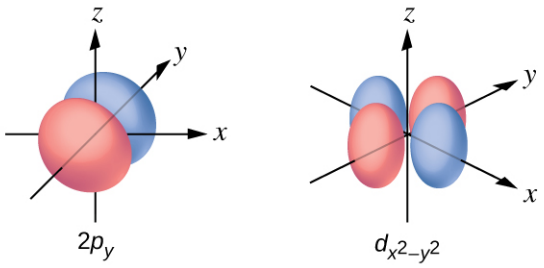
electromagnética, pero lo hacen cuando el electrón cambia de órbita. En el modelo mecánico cuántico, los electrones no se mueven en órbitas precisas (tales órbitas violan el principio de incertidumbre de Heisenberg) y, en su lugar, se utiliza una interpretación probabilística de la posición del electrón en cualquier instante dado, con una función matemática ψ llamada función de onda que puede utilizarse para determinar la distribución de probabilidad espacial del electrón. Estas funciones de onda, u orbitales, son ondas estacionarias tridimensionales que pueden especificarse mediante tres números cuánticos que surgen de forma natural de sus matemáticas subyacentes (sin necesidad de suposiciones ad hoc): el número cuántico principal, n (el mismo que utilizó Bohr), que especifica las capas de forma que los orbitales que tienen el mismo n tienen todos la misma energía y aproximadamente la misma extensión espacial; el número cuántico de momento angular l, que es una medida del momento angular del orbital y corresponde a las formas generales de los orbitales, además de especificar las subcapas de forma que los orbitales que tienen el mismo l (y n) tienen todos la misma energía; y el número cuántico de orientación m, que es una medida de la componente z del momento angular y corresponde a las orientaciones de los orbitales. El modelo de Bohr da la misma expresión para la energía que la expresión mecánica cuántica y, por lo tanto, ambos explican correctamente el espectro discreto del hidrógeno (un ejemplo de obtener las respuestas correctas por las razones equivocadas, algo con lo que muchos estudiantes de química pueden simpatizar), pero da la expresión incorrecta para el momento angular (las órbitas de Bohr tienen necesariamente un momento angular distinto de cero, pero algunos orbitales cuánticos [orbitales s] pueden tener un momento angular cero).

33. n determina el rango general para el valor de la energía y las distancias probables a las que el electrón puede estar del núcleo. l determina la forma del orbital. m_1 determina la orientación de los orbitales del mismo valor de l entre sí. m_s determina el espín de un electrón.

35. (a) 2p; (b) 4d; (c) 6s

37. (a) 3d; (b) 1s; (c) 4f

39.



41. (a) x. 2, y. 2, z. 2; (b) x. 1, y. 3, z. 0; (c) x. 4 0 0 $\frac{1}{2}$, y. 2 1 0 $\frac{1}{2}$, z. 3 2 0 $\frac{1}{2}$; (d) x. 1, y. 2, z. 3; (e) x. $l = 0$, $m_l = 0$, y. $l = 1$, $m_l = -1, 0,$ o $+1$, z. $l = 2$, $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$

43. 12

45.

n	l	m_l	s
4	0	0	$+\frac{1}{2}$
4	0	0	$-\frac{1}{2}$
4	1	-1	$+\frac{1}{2}$
4	1	0	$+\frac{1}{2}$
4	1	+1	$+\frac{1}{2}$
4	1	-1	$-\frac{1}{2}$

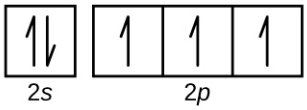
47. Por ejemplo, Na^+: $1s^2 2s^2 2p^6$; Ca^{2+}: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$; Sn^{2+}: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$; F^-:

$1s^22s^22p^6$; O^{2-}: $1s^22s^22p^6$; Cl^-: $1s^22s^22p^63s^23p^6$.

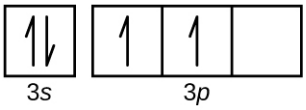
49. (a) $1s^22s^22p^3$; (b) $1s^22s^22p^63s^23p^2$; (c) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^6$; (d) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^4$; (e) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^24f^9$

51. La carga del ion.

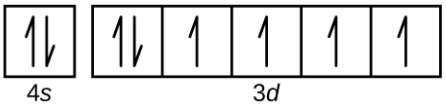
53. (a)



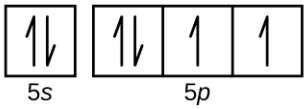
(b)



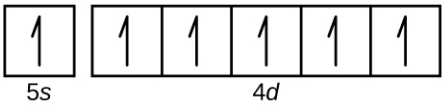
(c)



(d)



(e)



55. Zr

57. Rb^+, Se^{2-}

59. Aunque tanto (b) como (c) son correctas, (e) engloba ambas y es la mejor respuesta.

61. K

63. $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^24f^{14}5d^{10}$

65. El Co tiene 27 protones, 27 electrones y 33 neutrones: $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^7$. I tiene 53 protones, 53 electrones y 78 neutrones: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^5$.

67. Cl

69. O

71. Rb < Li < N < F

73. 15 (5A)

75. Mg < Ca < Rb < Cs

77. $Si^{4+} < Al^{3+} < Ca^{2+} < K^+$.

79. Se, As^-.

81. $Mg^{2+} < K^+ < Br^- < As^{3-}$

83. O, IE_1.

85. Ra

Capítulo 7

1. Los protones del núcleo no cambian durante las reacciones químicas normales. Solo se mueven los electrones exteriores. Las cargas positivas se forman cuando se pierden electrones.

3. P, I, Cl y O formarían aniones porque son no metales. El Mg, el In, el Cs, el Pb y el Co formarían cationes porque son metales.

5. (a) P^{3-}; (b) Mg^{2+}; (c) Al^{3+}; (d) O^{2-}; (e) Cl^{-}; (f) Cs^{+}

7. (a) $[Ar]4s^2 3d^{10} 4p^6$; (b) $[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^6$ (c) $1s^2$ (d) $[Kr]4d^{10}$; (e) $[He]2s^2 2p^6$; (f) $[Ar]3d^{10}$; (g) $1s^2$ (h) $[He]2s^2 2p^6$ (i) $[Kr]4d^{10} 5s^2$ (j) $[Ar]3d^7$ (k) $[Ar]3d^6$, (l) $[Ar]3d^{10} 4s^2$

9. (a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$; Al^{3+}: $1s^2 2s^2 2p^6$; (b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$; (c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2$; Sr^{2+}: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$; (d) $1s^2 2s^1$; Li^{+}: $1s^2$; (e) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$; (f) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

11. El NaCl está formado por iones discretos dispuestos en una red cristalina, no por moléculas con enlaces covalentes.

13. iónicos: (b), (d), (e), (g), e (i); covalentes: (a), (c), (f), (h), (j), y (k)

15. (a) Cl; (b) O; (c) O; (d) S; (e) N; (f) P; (g) N

17. (a) H, C, N, O, F; (b) H, I, Br, Cl, F; (c) H, P, S, O, F; (d) Na, Al, H, P, O; (e) Ba, H, As, N, O

19. N, O, F y Cl

21. (a) HF; (b) CO; (c) OH; (d) PCl; (e) NH; (f) PO; (g) CN

23. (a) ocho electrones:



(b) ocho electrones:



(c) ningún electrón Be^{2+}

(d) ocho electrones



(e) ningún electrón Ga^{3+}

(f) ningún electrón Li^{+}

(g) ocho electrones



25. (a)

Mg^{2+} 

(b)

Al^{3+} 

(c)

Ga^{3+} 

(d)

K^{+} 

(e)

Li^{+} 

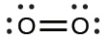
(f)



27.

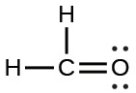


29. (a)

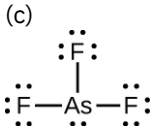


En este caso, la estructura de Lewis es inadecuada para representar el hecho de que los estudios experimentales han mostrado dos electrones no apareados en cada molécula de oxígeno.

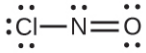
(b)



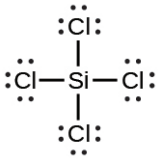
(c)



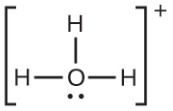
(d)



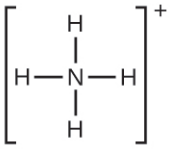
(e)



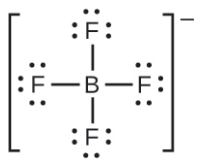
(f)



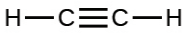
(g)



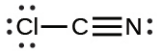
(h)



(i)



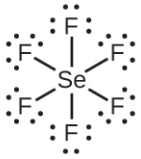
(j)



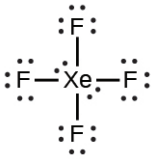
(k)



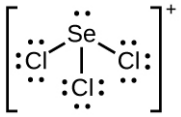
31. (a) SeF_6:



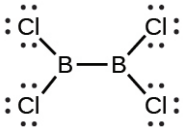
(b) XeF_4:



(c) $SeCl_3^+$:

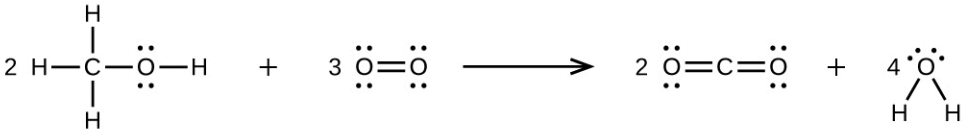


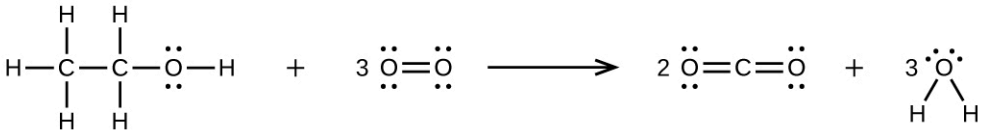
(d) Cl_2BBCl_2:



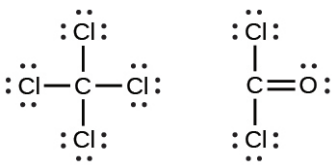
33. Dos electrones de valencia por átomo de Pb se transfieren a los átomos de Cl; el ion Pb^{2+} resultante tiene una configuración de valencia $6s^2$. Dos de los electrones de valencia de la molécula de HCl son compartidos, y los otros seis se encuentran en el átomo de Cl como pares solitarios de electrones.

35.

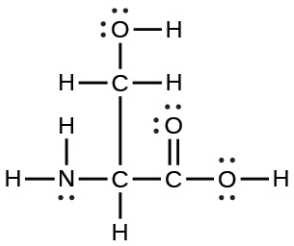




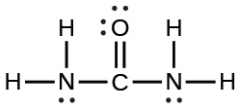
37.



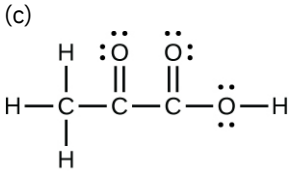
39. (a)



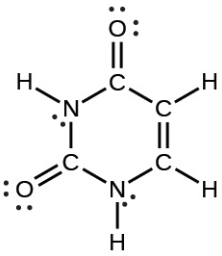
(b)



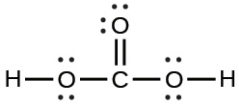
(c)



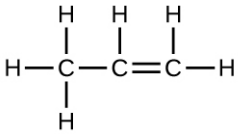
(d)



(e)

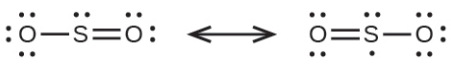


41.

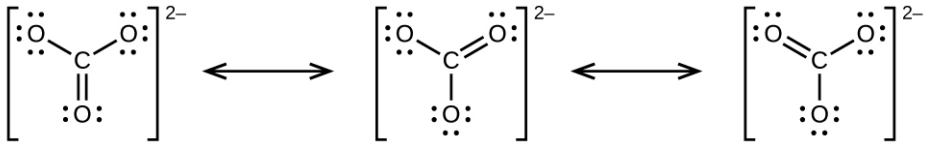


43. Cada enlace incluye un reparto de electrones entre los átomos. En un enlace simple se comparten dos electrones, en un enlace doble se comparten cuatro electrones y en un enlace triple se comparten seis electrones.

45. (a)



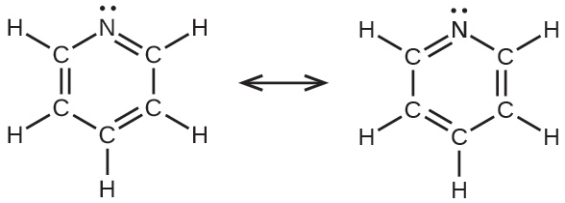
(b)



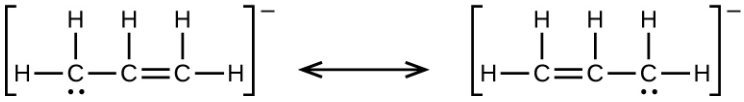
(c)



(d)

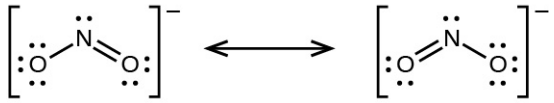


(e)

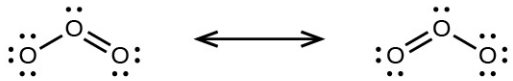


47.

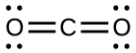
Para NO_2^-



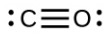
Para O_3



49. (a)



(b)

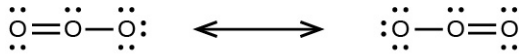


El CO tiene el enlace carbono-oxígeno más fuerte porque hay un triple enlace que une el C y el O. El CO_2 tiene dobles enlaces.

51. (a) H: 0, Cl: 0; (b) C: 0, F: 0; (c) P: 0, Cl 0; (d) P: 0, F: 0

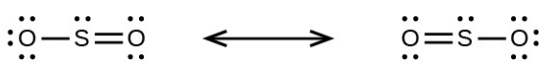
53. Cl en Cl_2: 0; Cl en $BeCl_2$: 0; Cl en ClF_5: 0

55. (a)



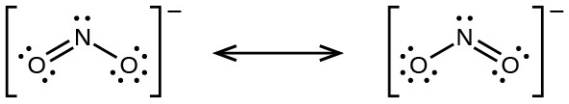
Carga formal: 0 +1 –1 –1 +1 0

(b)



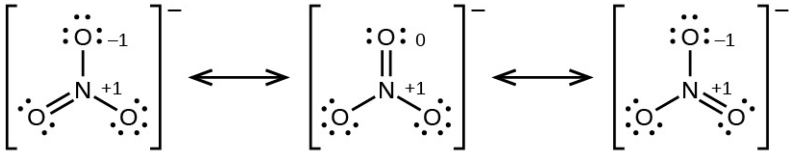
Carga formal: –1 +1 0 0 +1 –1

(c)



Carga formal: 0 0 –1 –1 0 0

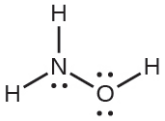
(d)



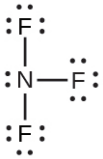
Carga formal: 0 –1 –1 –1 –1 0

57. HOCl

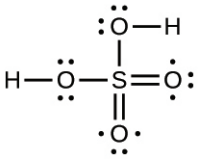
59. La estructura que da cero cargas formales es consistente con la estructura real:



61. NF_3;



63.



65. (a) -114 kJ; (b) 30 kJ; (c) -1055 kJ

67. La mayor energía de enlace está en la figura de la izquierda. Es la forma más estable.

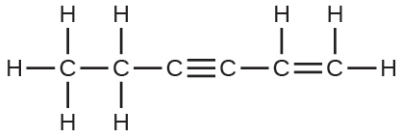
69.

$$\begin{aligned}
&\mathrm{HCl}\,(g) \longrightarrow \tfrac{1}{2}\,\mathrm{H_2}\,(g) + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{Cl_2}\,(g) && \Delta H_1^\circ = -\Delta H_{\mathrm{f[HCl}(g)]}^\circ \\
&\tfrac{1}{2}\,\mathrm{H_2}\,(g) \longrightarrow \mathrm{H}\,(g) && \Delta H_2^\circ = \Delta H_{\mathrm{f[H}(g)]}^\circ \\
&\tfrac{1}{2}\,\mathrm{Cl_2}\,(g) \longrightarrow \mathrm{Cl}\,(g) && \Delta H_3^\circ = \Delta H_{\mathrm{f[Cl}(g)]}^\circ \\
&\mathrm{HCl}\,(g) \longrightarrow \mathrm{H}\,(g) + \mathrm{Cl}\,(g) && \Delta H^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ \\
&D_{\mathrm{HCl}} = \Delta H^\circ = \Delta H_{\mathrm{f[HCl}(g)]}^\circ + \Delta H_{\mathrm{f[H}(g)]}^\circ + \Delta H_{\mathrm{f[Cl}(g)]}^\circ
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -(-92{,}307\ \mathrm{kJ}) + 217{,}97\ \mathrm{kJ} + 121{,}3\ \mathrm{kJ} \\
&= 431{,}6\ \mathrm{kJ}
\end{aligned}$$

71. El enlace S-F en el SF_4 es más fuerte.

73.



Los enlaces simples C–C son los más largos.

75. (a) Cuando se eliminan dos electrones de la capa de valencia, el radio del Ca pierde el nivel de energía más externo y vuelve al nivel inferior $n = 3$, cuyo radio es mucho más pequeño. (b) La carga +2 del calcio acerca mucho más el oxígeno en comparación con el K, aumentando así la energía de la red en relación con un ion menos cargado. (c) La eliminación del electrón 4*s* en el Ca requiere más energía que la eliminación del electrón 4*s* en el K debido a la mayor atracción del núcleo y a la energía extra necesaria para romper el emparejamiento de los electrones. La segunda energía de ionización del K requiere que un electrón sea retirado de un nivel de energía más bajo, donde la atracción es mucho más fuerte del núcleo para el electrón. Además, se necesita energía para desemparejar dos electrones en un orbital completo. En el Ca, el segundo potencial de ionización requiere la eliminación de un solo electrón solitario en el nivel de energía exterior expuesto. (d) En el Al, el electrón eliminado está relativamente desprotegido y no apareado en un orbital *p*. La mayor energía para el Mg refleja principalmente el desparejamiento del electrón 2*s*.

77. (d)

79. 4008 kJ/mol; los dos iones del MgO tienen el doble de carga que los del LiF; la longitud de los enlaces es muy similar y ambos tienen la misma estructura; se espera una cuadruplicación de la energía según la ecuación de la energía de red.

81. (a) Na_2O; Na^+ tiene un radio menor que el K^+; (b) BaS; el Ba tiene una carga mayor que el K; (c) BaS; el Ba y el S tienen cargas mayores; (d) BaS; el S tiene una carga mayor.

83. (e)

85. La colocación de los dos conjuntos de electrones no apareados en el agua obliga a los enlaces a adoptar una disposición tetraédrica, y la molécula de HOH resultante está doblada. La molécula HBeH (en la que el Be solo tiene dos electrones para enlazar con los dos electrones de los hidrógenos) debe tener los pares de electrones lo más alejados posible entre sí y, por tanto, es lineal.

87. Hay que dejar espacio para cada par de electrones, tanto si están en un enlace como si están presentes como pares solitarios. La geometría de pares de electrones considera la colocación de todos los electrones. La estructura molecular solo tiene en cuenta la geometría del par de enlaces.

89. Siempre que los enlaces polares se compensen (por ejemplo, que dos átomos idénticos se encuentren directamente frente al átomo central), la molécula puede ser no polar.

91. (a) Tanto la geometría de los electrones como la estructura molecular son octaédricas. (b) Tanto la geometría de los electrones como la estructura molecular son bipiramidales trigonales. (c) Tanto la geometría de los electrones como la estructura molecular son lineales. (d) Tanto la geometría de los electrones como la estructura molecular son trigonales planas.

93. (a) geometría de pares de electrones: octaédrica, estructura molecular: piramidal cuadrada; (b) geometría de pares de electrones: tetraédrica, estructura molecular: doblada; (c) geometría de pares de electrones: octaédrica, estructura molecular: cuadrada plana; (d) geometría de pares de electrones: tetraédrica, estructura molecular: trigonal piramidal; (e) geometría de pares de electrones: bipiramidal trigonal, estructura molecular: balancín; (f) geometría de pares de electrones: tetraédrica, estructura molecular: doblada (109°).

95. (a) geometría de pares de electrones: trigonal plana, estructura molecular: doblada (120°); (b) geometría de pares de electrones: lineal, estructura molecular: lineal; (c) geometría de pares de electrones: trigonal plana, estructura molecular: trigonal plana; (d) geometría de pares de electrones: tetraédrica, estructura molecular: trigonal piramidal; (e) geometría de pares de electrones: tetraédrica, estructura molecular: tetraédrica; (f) geometría de pares de electrones: trigonal bipiramidal, estructura molecular: balancín; (g) geometría de pares de electrones: tetraédrica, estructura molecular: trigonal piramidal.

97. Todas estas moléculas e iones contienen enlaces polares. Solo el ClF_5, ClO_2^-, el PCl_3, el SeF_4, y el PH_2^- tienen momentos dipolares.

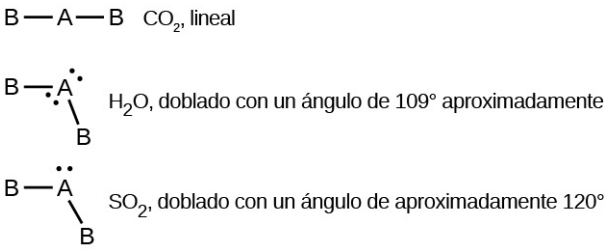
99. El SeS_2, el CCl_2F_2, el PCl_3 y el ClNO tienen momentos dipolares.

101. P

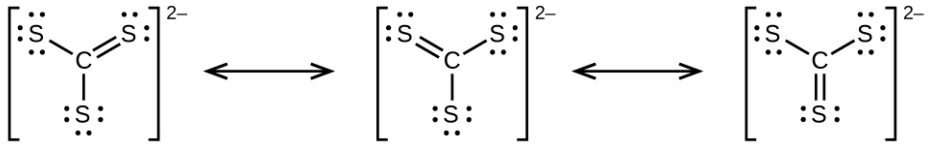
103. no polar

105. (a) tetraédrica; (b) trigonal piramidal; (c) doblada (109°); (d) trigonal plana; (e) doblada (109°); (f) doblada (109°); (g) $\underline{C}H_3CCH$ tetraédrica, $CH_3\underline{CC}H$ lineal; (h) tetraédrica; (i) $H_2C\underline{C}CH_2$ lineal; $H_2\underline{C}C\underline{C}H_2$ trigonal plana

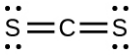
107.



109. (a)



(b)

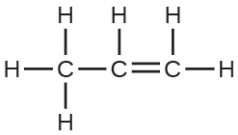


(c)



(d) CS_3^{2-} incluye tres regiones de densidad de electrones (todos son enlaces sin pares solitarios); la forma es trigonal plana; CS_2 tiene solo dos regiones de densidad de electrones (todos los enlaces sin pares solitarios); la forma es lineal.

111. La estructura de Lewis está formada por tres unidades, pero los átomos deben ser reordenados:



113. El dipolo molecular apunta lejos de los átomos de hidrógeno.

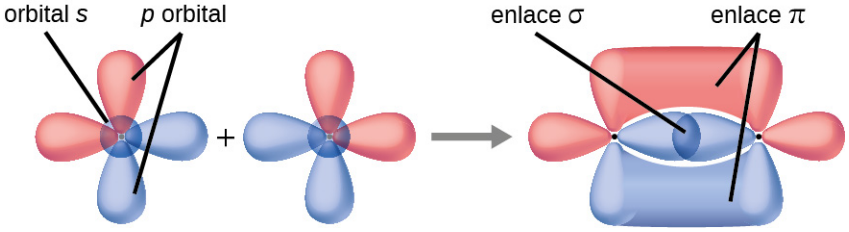
115. Las estructuras son muy similares. En el modo de modelo, cada grupo de electrones ocupa la misma cantidad de espacio, por lo que el ángulo de enlace se muestra como 109,5°. En el modo "real", los pares solitarios son mayores, lo que hace que los hidrógenos se compriman. Esto conduce a un ángulo menor de 104,5°.

Capítulo 8

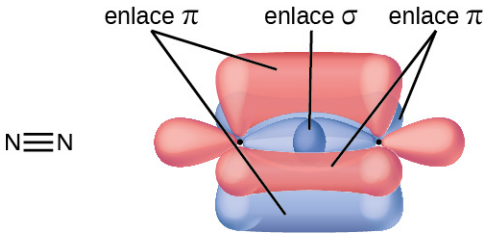
1. Similitudes: Ambos tipos de enlaces son el resultado de la superposición de orbitales atómicos en átomos adyacentes y contienen un máximo de dos electrones. Diferencias: los enlaces σ son más fuertes y resultan de la superposición de extremo a extremo y todos los enlaces simples son enlaces σ; los enlaces π entre los mismos dos átomos son más débiles porque resultan de la superposición de lado a lado, y los enlaces múltiples contienen uno o más enlaces π (además de un enlace σ).

3. La longitud de enlace media específica es la distancia con la energía más baja. A distancias inferiores a la longitud de enlace, las cargas positivas de los dos núcleos se repelen y la energía global aumenta.

5. Enlace: Un enlace σ y un enlace π. Los orbitales *s* están llenos y no se superponen. Los orbitales *p* se superponen a lo largo del eje para formar un enlace σ y de lado a lado para formar el enlace π



7. No, dos de los orbitales *p* (uno en cada N) estarán orientados extremo a extremo y formarán un enlace σ.



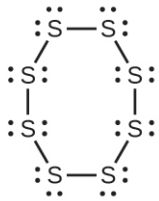
9. La hibridación explica la geometría de los orbitales de enlace en la teoría del enlace de valencia.

11. No hay orbitales *d* en la capa de valencia del carbono.

13. trigonal plana, sp^2; trigonal piramidal (un par solitario en A) sp^3; en forma de T (dos pares solitarios en A sp^3d, o (tres pares solitarios en A) sp^3d^2.

15. (a) Cada S tiene una geometría doblada (109°), sp^3

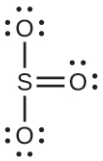
.



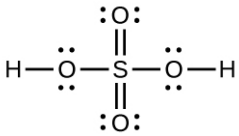
(b) Doblado (120°), sp^2



(c) Trigonal plana, sp^2

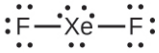


(d) Tetraédrica, sp^3



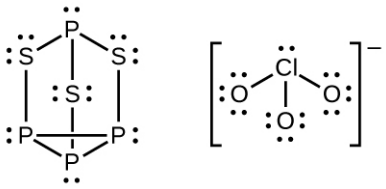
17. (a) XeF_2

(b)



(c) lineal (d) sp^3d

19. (a)



(b) Átomos de P, piramidal trigonal; átomos de S, doblados, con dos pares solitarios; átomos de Cl, piramidal

trigonal; (c) La hibridación sobre P, S y Cl es, en todos los casos, sp^3; (d) Estados de oxidación P +1, S– $1\frac{1}{3}$, Cl +5, O –2. Cargas formales: P 0; S 0; Cl +2: O –1

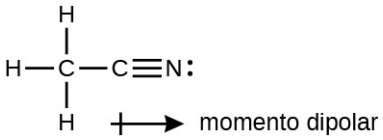
21.



El fósforo y el nitrógeno pueden formar híbridos sp^3 para formar tres enlaces y mantener un par solitario en PF_3 y NF_3, respectivamente. Sin embargo, el nitrógeno no tiene orbitales de valencia *d*, por lo que no puede formar un conjunto de orbitales híbridos sp^3d para unir cinco átomos de flúor en el NF_5. El fósforo tiene orbitales *d* y puede unir cinco átomos de flúor con orbitales híbridos sp^3d en PF_5.

23. Un triple enlace está formado por un enlace σ y dos enlaces π. Un enlace σ es más fuerte que un enlace π debido a una mayor superposición.

25. (a)

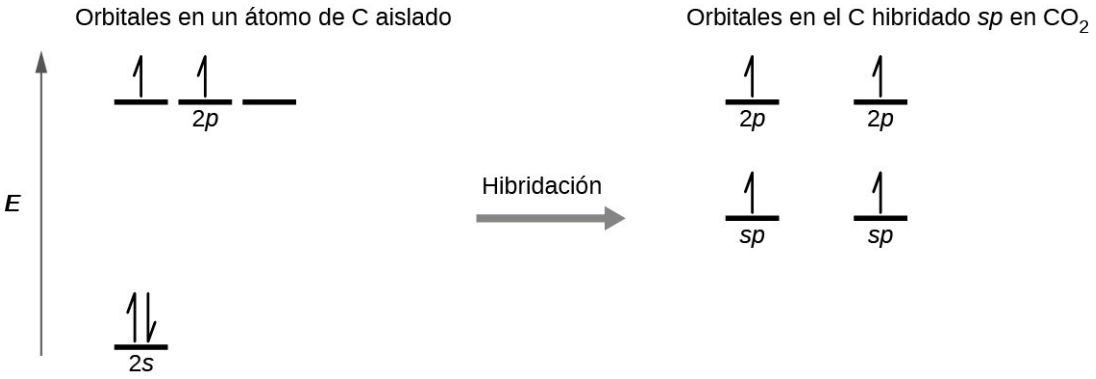


(b) El átomo de carbono terminal utiliza orbitales híbridos sp^3, mientras que el átomo de carbono central está hibridado *sp*. (c) Cada uno de los dos enlaces π está formado por la superposición de un orbital 2*p* del carbono y un orbital 2*p* del nitrógeno.

27. (a) sp^2; (b) *sp*; (c) sp^2; (d) sp^3; (e) sp^3; (f) sp^3d; (g) sp^3

29. (a) sp^2, deslocalizado; (b) *sp*, localizado; (c) sp^2, deslocalizado; (d) sp^3, deslocalizado.

31.



Cada uno de los cuatro electrones está en un orbital separado y se superpone con un electrón de un átomo de oxígeno.

33. (a) Similitudes: Ambos son orbitales de enlace que pueden contener un máximo de dos electrones. Diferencias: los orbitales σ son combinaciones de extremo a extremo de los orbitales atómicos, mientras que los orbitales π se forman por superposición de orbitales lado a lado. (b) Similitudes: Ambas son construcciones mecánicas cuánticas que representan la probabilidad de encontrar el electrón sobre el átomo o la molécula. Diferencias: ψ para un orbital atómico describe el comportamiento de un solo electrón a la vez en función del átomo. Para una molécula, ψ representa una combinación matemática de orbitales atómicos. (c) Similitudes: Ambos son orbitales que pueden contener dos electrones. Diferencias: Los orbitales de enlace permiten mantener unidos dos o más átomos. Los orbitales de antienlace tienen el efecto de desestabilizar cualquier enlace que se haya producido.

35. Un número impar de electrones nunca puede estar emparejado, independientemente de la disposición de los orbitales moleculares. Siempre será paramagnético.

37. Los orbitales de enlace tienen la densidad de electrones muy cerca de más de un núcleo. La interacción entre los núcleos cargados positivamente y los electrones cargados negativamente estabiliza el sistema.

39. El emparejamiento de los dos electrones enlazados reduce la energía del sistema en relación con la energía de

los electrones no enlazados.

41. (a) Orden de enlace H_2 = 1, H_2^+ orden de enlace = 0,5, H_2^- orden de enlace = 0,5, el enlace más fuerte es el H_2; (b) orden de enlace del O_2 = 2, O_2^{2+} orden de enlace = 3 O_2^{2-} orden de enlace = 1, el enlace más fuerte es O_2^{2+}; (c) Orden de enlace Li_2 = 1, Be_2^+ orden de enlace = 0,5, Be_2 orden de enlace = 0, el enlace más fuerte es Li_2;(d) orden de enlace F_2 = 1, F_2^+ orden de enlace = 1,5, F_2^- orden de enlace = 0,5, el enlace más fuerte es F_2^+; (e) Orden de enlace N_2 = 3, N_2^+ orden de enlace = 2,5, N_2^- orden de enlace = 2,5, el enlace más fuerte es N_2

43. (a) H_2; (b) N_2; (c) O; (d) C_2; (e) B_2

45. Sí, el flúor es un átomo más pequeño que el Li, por lo que los átomos en el orbital 2*s* están más cerca del núcleo y son más estables.

47. 2+

49. N_2 tiene mezcla s-p, por lo que los orbitales π son los últimos en llenarse N_2^{2+}. El O_2 no tiene mezcla s-p, por lo que el orbital σ_p se llena antes que los orbitales π.

Capítulo 9

1. El filo de un cuchillo afilado tiene una superficie menor que un cuchillo sin filo. Dado que la presión es la fuerza por unidad de superficie, un cuchillo afilado ejercerá una mayor presión con la misma cantidad de fuerza y cortará el material con mayor eficacia.

3. Estar tumbado distribuye tu peso sobre una superficie mayor, ejerciendo menos presión sobre el hielo en comparación con estar de pie. Si se ejerce menos presión, es menos probable que se rompa el hielo fino.

5. 0,809 atm; 82,0 kPa

7. $2{,}2 \times 10^2$ kPa

9. Tierra: 14,7 lb in^{-2}; Venus: $1{,}30 \times 10^3$ lb in^{-2}

11. (a) 101,5 kPa; (b) 51 torr de caída

13. (a) 264 torr; (b) 35.200 Pa; (c) 0,352 bar

15. (a) 623 mm Hg; (b) 0,820 atm; (c) 83,1 kPa

17. Con un manómetro de extremo cerrado, no se observaría ningún cambio, ya que el líquido vaporizado contribuiría con presiones iguales y opuestas en ambos brazos del tubo del manómetro. Sin embargo, con un manómetro abierto, se obtendría una lectura de la presión del gas más alta de lo esperado, ya que $P_{gas} = P_{atm} + P_{vol\ líquido}$.

19. A medida que las burbujas suben, la presión disminuye, por lo que su volumen aumenta como sugiere la ley de Boyle.

21. (a) El número de partículas del gas aumenta simultáneamente con el volumen. (b) la temperatura, la presión

23. La curva estaría más a la derecha y más arriba, pero con la misma forma básica.

25. Unos 12,5 L

27. $3{,}40 \times 10^3$ torr

29. 12,1 L

31. 217 L

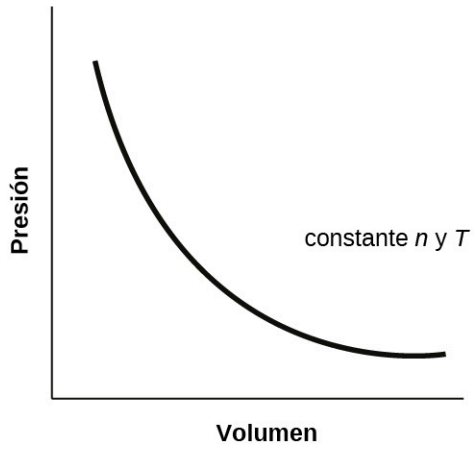
33. $8{,}190 \times 10^{-2}$ mol; 5,553 g

35. (a) $7{,}24 \times 10^{-2}$ g; (b) 23,1 g; (c) $1{,}5 \times 10^{-4}$ g

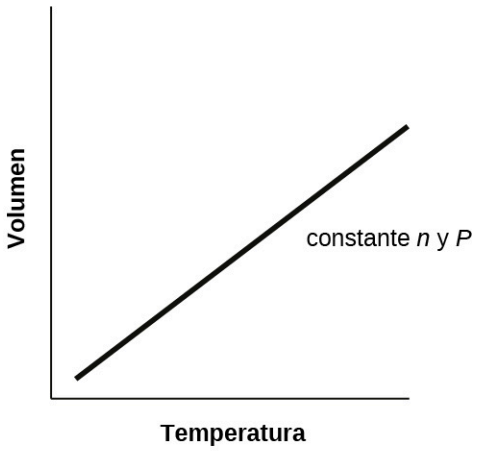
37. 5.561 L

39. 46,4 g

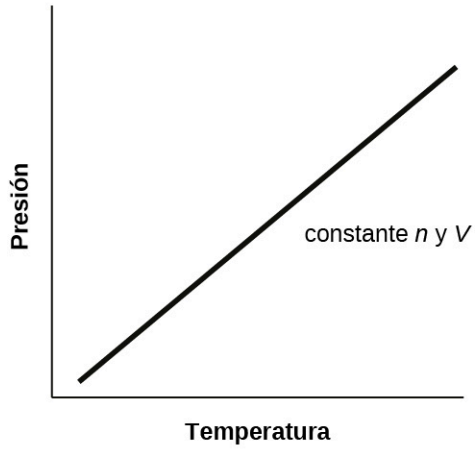
41. En un gas que presenta un comportamiento ideal:



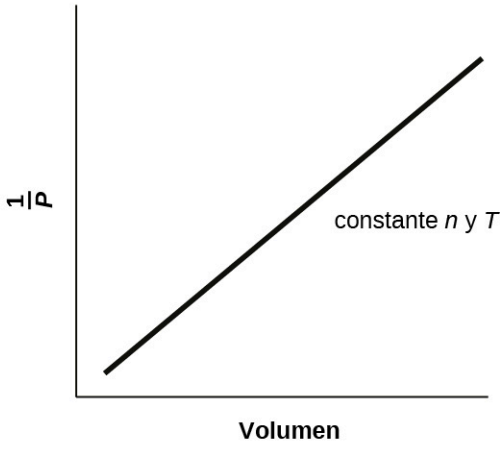
(a)



(b)



(c)



(d)

43. (a) 1,85 L CCl_2F_2; (b) 4,66 L CH_3CH_2F
45. 0,644 atm
47. La presión se reduce en un factor de 3.
49. 4.64 g L^{-1}
51. 38,8 g
53. 72,0 g mol^{-1}
55. 88,1 g mol^{-1}; PF_3
57. 141 atm, 107.000 torr, 14.300 kPa
59. CH_4: 276 kPa; C_2H_6: 27 kPa; C_3H_8: 3,4 kPa
61. Sí
63. 740 torr
65. (a) Determine los moles de HgO que se descomponen; utilizando la ecuación química, determine los moles de O_2 producidos por la descomposición de esta cantidad de HgO; y determine el volumen de O_2 a partir de los moles de O_2, la temperatura y la presión. (b) 0,308 L
67. (a) Determine la masa molar del CCl_2F_2. A partir de la ecuación balanceada, calcule los moles de H_2 necesarios para la reacción completa. A partir de la ley de los gases ideales, convierta los moles de H_2 en volumen. (b) $3{,}72 \times 10^3$ L
69. (a) Balancee la ecuación. Determine los gramos de CO_2 producidos y el número de moles. A partir de la ley de los gases ideales, determine el volumen del gas. (b) $7{,}43 \times 10^5$ L
71. 42,00 L
73. (a) 18,0 L; (b) 0,533 atm
75. 10,57 L O_2
77. $5{,}40 \times 10^5$ L

79. XeF_4

81. 4,2 horas

83. La efusión puede definirse como el proceso por el que un gas se escapa a través de un agujero en el vacío. La ley de Graham establece que con una mezcla de dos gases A y B: $\left(\frac{\text{tasa A}}{\text{tasa B}}\right) = \left(\frac{\text{masa molar de B}}{\text{masa molar de A}}\right)^{1/2}$. Tanto A como B están en el mismo recipiente a la misma temperatura, y por lo tanto tendrán la misma energía cinética: $\text{KE}_\text{A} = \text{KE}_\text{B}\,\text{KE} = \frac{1}{2}mv^2$

Por lo tanto, $\frac{1}{2}m_\text{A}v_\text{A}^2 = \frac{1}{2}m_\text{B}v_\text{B}^2$

$$\frac{v_\text{A}^2}{v_\text{B}^2} = \frac{m_\text{B}}{m_\text{A}}$$

$$\left(\frac{v_\text{A}^2}{v_\text{B}^2}\right)^{1/2} = \left(\frac{m_\text{B}}{m_\text{A}}\right)^{1/2}$$

$$\frac{v_\text{A}}{v_\text{B}} = \left(\frac{m_\text{B}}{m_\text{A}}\right)^{1/2}$$

85. F_2, N_2O, Cl_2, H_2S

87. 1,4; 1,2

89. 51,7 cm

91. Sí. En cualquier instante dado, hay un rango de valores de velocidades moleculares en una muestra de gas. Cualquier molécula puede acelerar o ralentizar su velocidad al chocar con otras moléculas. La rapidez media de todas las moléculas es constante a temperatura constante.

93. H_2O. El enfriamiento reduce la velocidad de los átomos de He, lo que hace que se comporten como si fueran más pesados.

95. (a) El número de colisiones por unidad de superficie de la pared del contenedor es constante. (b) La energía cinética media se duplica. (c) La velocidad media cuadrática aumenta a $\sqrt{2}$ veces su valor inicial; u_rms es proporcional a $\sqrt{\text{KE}_\text{avg}}$.

97. (a) igual; (b) menor que; (c) 29,48 g mol^{-1}; (d) 1,0966 g L^{-1}; (e) 0,129 g/L; (f) $4{,}01 \times 10^5$ g; capacidad de elevación neta = 384 lb; (g) 270 L; (h) 39,1 kJ min^{-1}

99. Gases C, E y F

101. El comportamiento del gas más parecido a un gas ideal se producirá en las condiciones de (b). Las moléculas tienen altas velocidades y se mueven a través de mayores distancias entre colisiones; también tienen tiempos de contacto más cortos y las interacciones son menos probables. Las desviaciones se producen con las condiciones descritas en (a) y (c). En las condiciones de (a), algunos gases pueden licuarse. En las condiciones de (c), la mayoría de los gases se licúan.

103. SF_6

105. (a) Una línea recta horizontal a 1,0; (b) Cuando los gases reales están a bajas presiones y altas temperaturas, se comportan lo suficientemente cerca de los gases ideales como para aproximarse a ellos; sin embargo, en algunos casos, vemos que a una presión y temperatura altas, la aproximación del gas ideal se rompe y es significativamente diferente de la presión calculada por la ecuación del gas ideal. (c) Cuanto mayor sea la compresibilidad, más importa el volumen. A bajas presiones, el factor de corrección de las atracciones intermoleculares es más importante, y el efecto del volumen de las moléculas del gas sobre Z sería una pequeña disminución de la compresibilidad. A presiones más altas, el efecto del volumen de las propias moléculas del gas sobre Z aumentaría la compresibilidad (vea la Figura 9.35). (d) Una vez más, a bajas presiones, el efecto de las atracciones intermoleculares sobre Z sería más importante que el factor de corrección del volumen de las propias moléculas del gas, aunque quizá siga siendo pequeño. A mayores presiones y bajas temperaturas, el efecto de las atracciones intermoleculares sería mayor. Vea la Figura 9.35. (e) Bajas temperaturas

Capítulo 10

1. Los líquidos y los sólidos se parecen en que son materia compuesta por átomos, iones o moléculas. Son incompresibles y tienen densidades similares, ambas mucho mayores que las de los gases. Se diferencian en que los líquidos no tienen forma fija y los sólidos son rígidos.

3. Se parecen en que los átomos o moléculas son libres de moverse de una posición a otra. Se diferencian en que

las partículas de un líquido están confinadas a la forma del recipiente en el que se encuentran. Por el contrario, un gas se expandirá sin límite para llenar el espacio en el que se coloca.

5. Todos los átomos y moléculas se condensarán en un líquido o sólido en el que las fuerzas de atracción superen la energía cinética de las moléculas, a una temperatura suficientemente baja.

7. (a) Las fuerzas de dispersión se producen cuando un átomo desarrolla un momento dipolar temporal en el momento en que sus electrones se distribuyen asimétricamente alrededor del núcleo. Esta estructura es más frecuente en átomos grandes como el argón o el radón. Un segundo átomo puede entonces distorsionarse por la aparición del dipolo en el primer átomo. Los electrones del segundo átomo son atraídos hacia el extremo positivo del primer átomo, lo que establece un dipolo en el segundo átomo. El resultado neto son dipolos temporales que fluctúan rápidamente y que se atraen entre sí (por ejemplo, el Ar). (b) Una atracción dipolo-dipolo es una fuerza que resulta de una atracción electrostática del extremo positivo de una molécula polar por el extremo negativo de otra molécula polar (por ejemplo, las moléculas de ICI se atraen entre sí por interacción dipolo-dipolo). (c) Los enlaces de hidrógeno se forman siempre que un átomo de hidrógeno se une a uno de los átomos más electronegativos, como un átomo de flúor, oxígeno o nitrógeno. La atracción electrostática entre el átomo de hidrógeno parcialmente positivo de una molécula y el átomo parcialmente negativo de otra molécula da lugar a una fuerte interacción dipolo-dipolo denominada enlace de hidrógeno (por ejemplo, $\mathrm{HF}\cdots\mathrm{HF}$)

9. Las fuerzas de London suelen aumentar a medida que aumenta el número de electrones.

11. (a) $SiH_4 < HCl < H_2O$; (b) $F_2 < Cl_2 < Br_2$; (c) $CH_4 < C_2H_6 < C_3H_8$; (d) $N_2 < O_2 < NO$

13. Solo se dispone de interacciones dipolo-dipolo bastante pequeñas de los enlaces C-H para mantener el *n-butano* en estado líquido. El cloroetano, sin embargo, tiene interacciones dipolares bastante grandes debido al enlace Cl-C; la interacción, por tanto, es más fuerte, lo que conduce a un punto de ebullición más alto.

15. −85 °C. El agua tiene enlaces de hidrógeno más fuertes, por lo que se funde a una temperatura más alta.

17. El enlace de hidrógeno entre dos moléculas de fluoruro de hidrógeno es más fuerte que el de dos moléculas de agua porque la electronegatividad del F es mayor que la del O. En consecuencia, la carga parcial negativa del F es mayor que la del O. El enlace de hidrógeno entre el H parcialmente positivo y el F parcialmente negativo más grande será más fuerte que el que se forma entre el H y el O.

19. El enlace H es el principio de las IMF que mantiene unidas las hebras de las proteínas. El enlace H es entre el $\mathrm{N–H}$ y $\mathrm{C=O}$.

21. (a) enlaces de hidrógeno, atracción dipolo-dipolo y fuerzas de dispersión; (b) fuerzas de dispersión; (c) fuerzas de atracción y dispersión dipolo-dipolo.

23. Las moléculas de agua tienen fuertes fuerzas intermoleculares de enlace de hidrógeno. Así, las moléculas de agua se atraen fuertemente entre sí y presentan una tensión superficial relativamente grande, formando una especie de "piel" en su superficie. Esta piel puede soportar un insecto o un clip si se coloca suavemente en el agua.

25. La temperatura tiene un efecto sobre las fuerzas intermoleculares: Cuanto mayor sea la temperatura, mayores serán las energías cinéticas de las moléculas y mayor será el grado de superación de sus fuerzas intermoleculares, por lo que el líquido será más fluido (menos viscoso). Cuanto más baja es la temperatura, menos se vencen las fuerzas intermoleculares y, por tanto, menos viscoso es el líquido.

27. (a) A medida que el agua alcanza mayores temperaturas, el aumento de las energías cinéticas de sus moléculas es más eficaz para superar el enlace de hidrógeno, por lo que su tensión superficial disminuye. La tensión superficial y las fuerzas intermoleculares están directamente relacionadas. (b) Se observa la misma tendencia en la viscosidad que en la tensión superficial, y por la misma razón.

29. $1{,}7 \times 10^{-4}$ m

31. El calor es absorbido por el hielo, proporcionando la energía necesaria para superar parcialmente las fuerzas de atracción intermoleculares en el sólido y provocando una transición de fase a agua líquida. La solución se mantiene a 0 °C hasta que se derrite todo el hielo. Solo cambia la cantidad de agua existente en forma de hielo hasta que este desaparece. Entonces la temperatura del agua puede aumentar.

33. Podemos ver cómo disminuye la cantidad de líquido en un recipiente abierto y podemos oler el vapor de algunos líquidos.

35. La presión de vapor de un líquido disminuye a medida que aumenta la fuerza de sus fuerzas intermoleculares.

37. A medida que aumenta la temperatura, la energía cinética media de las moléculas de la gasolina se incrementa y, por tanto, una mayor fracción de moléculas tiene energía suficiente para escapar del líquido que a temperaturas más bajas.

39. Son iguales cuando la presión del gas sobre el líquido es exactamente 1 atm.

41. aproximadamente 95 °C.

43. (a) A 5.000 pies de altura, la presión atmosférica es menor que a nivel del mar, por lo que el agua hervirá a una temperatura más baja. Esta temperatura más baja hará que los cambios físicos y químicos implicados en la cocción del huevo procedan más lentamente, y se necesitará más tiempo para cocerlo completamente. (b) Mientras el aire que rodea al cuerpo contenga menos vapor de agua que el máximo que el aire puede contener a esa temperatura, la transpiración se evaporará, enfriando así el cuerpo al eliminar el calor de vaporización necesario para evaporar el agua.

45. Las fuerzas de dispersión aumentan con la masa o el tamaño molecular. A medida que aumenta el número de átomos que componen las moléculas de esta serie homóloga, también lo hace el grado de atracción intermolecular a través de las fuerzas de dispersión y, en consecuencia, la energía necesaria para superar estas fuerzas y vaporizar los líquidos.

47. El punto de ebullición del CS_2 es más alto que el del CO_2, en parte debido al mayor peso molecular del CS_2; en consecuencia, las fuerzas de atracción son más fuertes en el CS_2. Se esperaría, por tanto, que el calor de vaporización fuera mayor que el de 9,8 kJ/mol para el CO_2. Un valor de 28 kJ/mol parece razonable. Un valor de -8,4 kJ/mol indicaría una liberación de energía en la vaporización, lo que es claramente inverosímil.

49. La energía térmica (calor) necesaria para evaporar el líquido se elimina de la piel.

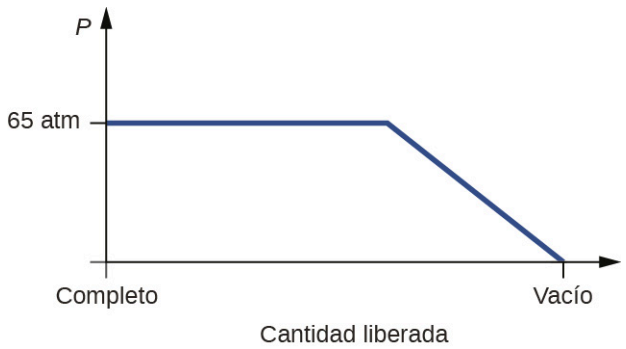
51. 1130 kJ

53. (a) 13,0 kJ; (b) Es probable que el calor de vaporización tenga una magnitud mayor ya que en el caso de la vaporización las interacciones intermoleculares tienen que ser superadas completamente, mientras que la fusión debilita o destruye solo algunas de ellas.

55. A bajas presiones y a 0,005 °C, el agua es un gas. Al aumentar la presión hasta 4,6 torr, el agua se convierte en un sólido; al aumentar aún más la presión, se convierte en un líquido. A 40 °C, el agua a baja presión es un vapor; a presiones superiores a unos 75 torr, se convierte en líquido. A –40 °C, el agua pasa de ser un gas a un sólido cuando la presión aumenta por encima de valores muy bajos.

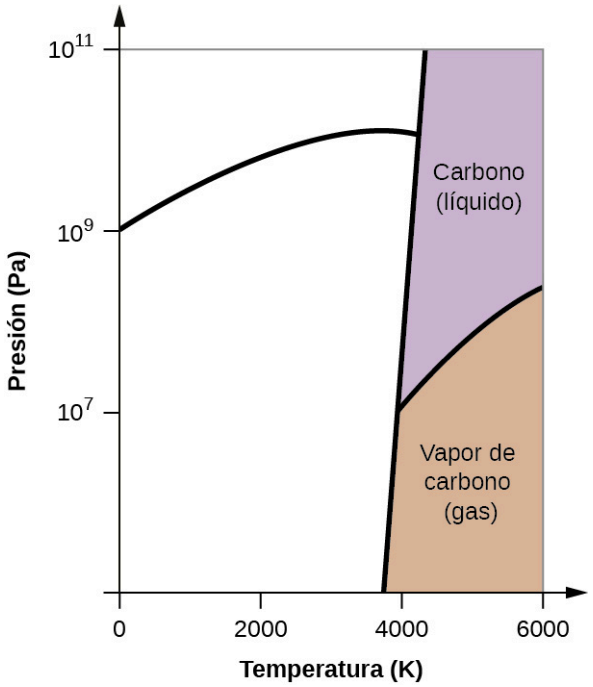
57. (a) gas; (b) gas; (c) gas; (d) gas; (e) sólido; (f) gas

59.

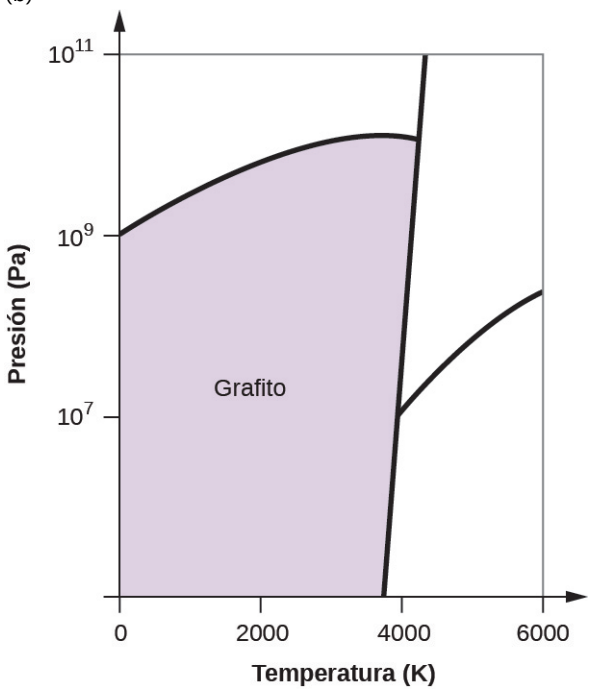


61. Sí, el hielo se sublimará, aunque puede tardar varios días. El hielo tiene una pequeña presión de vapor, y algunas moléculas de hielo forman gas y escapan de los cristales de hielo. A medida que pasa el tiempo, más y más sólidos se convierten en gas hasta que finalmente la ropa está seca.

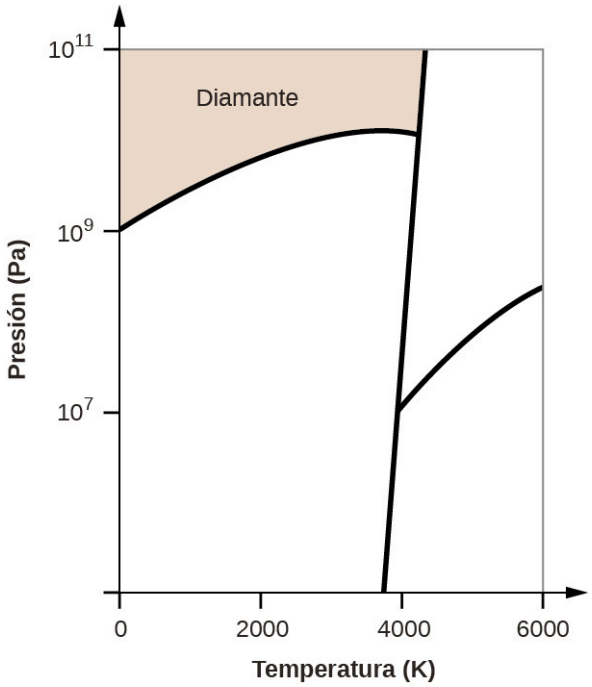
63. (a)


10^{11}
10^{9}
10^{7}
Presión (Pa)
Carbono
(líquido)
Vapor de
carbono
(gas)
0
2000
4000
6000
Temperatura (K)

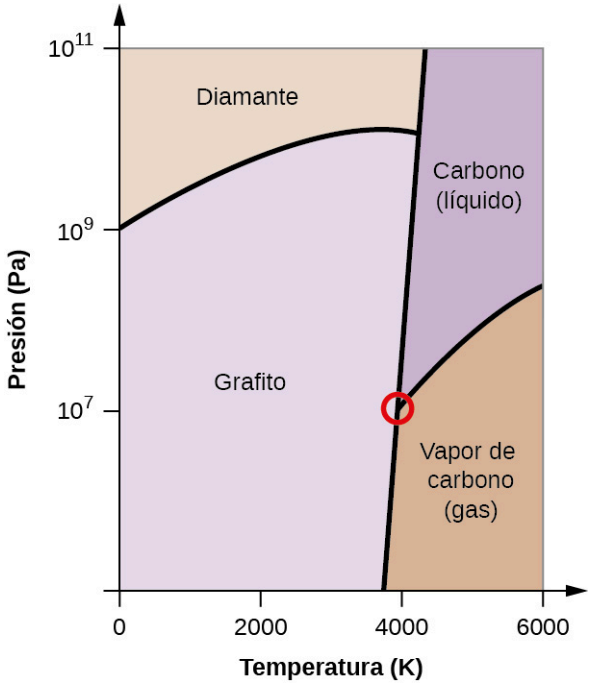
(b)


10^{11}
10^{9}
10^{7}
Presión (Pa)
Grafito
0
2000
4000
6000
Temperatura (K)

(c)



(d)



(e) fase líquida (f) sublimación

65. (e) cristales moleculares

67. El hielo tiene una estructura cristalina estabilizada por enlaces de hidrógeno. Estas fuerzas intermoleculares tienen una fuerza comparable y, por tanto, requieren la misma cantidad de energía para ser superadas. En consecuencia, el hielo se funde a una sola temperatura y no en un rango de temperaturas. Las distintas moléculas de gran tamaño que componen la mantequilla experimentan diversas atracciones de Van der Waals de distinta fuerza que se superan a distintas temperaturas, por lo que el proceso de fusión se produce en un amplio rango de temperaturas.

69. (a) iónico; (b) red covalente; (c) molecular; (d) metálico; (e) red covalente; (f) molecular; (g) molecular; (h)

iónico; (i) iónico

71. X = iónico; Y = metálico; Z = red covalente

73. (b) sólido metálico

75. La estructura de esta forma de hierro a baja temperatura (por debajo de 910 °C) es cúbica centrada en el cuerpo. Hay un octavo átomo en cada una de las ocho esquinas del cubo y un átomo en el centro del cubo.

77. ocho

79. 12

81. (a) 1,370 Å; (b) 19,26 g/cm

83. (a) 2,176 Å; (b) 3,595 g/cm^3

85. La estructura cristalina del Si muestra que está menos empaquetado (número de coordinación 4) en el sólido que el Al (número de coordinación 12).

87. En un conjunto de empaquetamiento compacto, existen dos agujeros tetraédricos para cada anión. Si solo la mitad de los agujeros tetraédricos están ocupados, los números de aniones y cationes son iguales. La fórmula del sulfuro de cadmio es CdS.

89. Co_3O_4

91. En un conjunto cúbico simple, solo un agujero cúbico puede ser ocupado por un catión para cada anión en el conjunto. La relación entre el talio y el yoduro debe ser de 1:1; por lo tanto, la fórmula del talio es TlI.

93. 59.95 %; el número de oxidación del titanio es +4.

95. Ambos iones tienen un tamaño parecido: Mg, 0,65; Li, 0,60. Esta similitud permite que ambos se intercambien con bastante facilidad. La diferencia de carga se compensa generalmente con el cambio de Si^{4+} por Al^{3+}.

97. Mn_2O_3

99. 1,48 Å

101. 2,874 Å

103. 20,2°

105. $1{,}74 \times 10^4$ eV

Capítulo 11

1. Una solución puede variar su composición, mientras que un compuesto no puede variar su composición. Las soluciones son homogéneas a nivel molecular, mientras que otras mezclas son heterogéneas.

3. (a) El proceso es endotérmico ya que la solución está consumiendo calor. (b) La atracción entre los iones K^+ y NO_3^- es más fuerte que entre los iones y las moléculas de agua (las interacciones ion-ion tienen una energía más baja y negativa). Por lo tanto, el proceso de disolución aumenta la energía de las interacciones moleculares y consume la energía térmica de la solución para compensar la diferencia. c) No, se forma una solución ideal sin desprendimiento ni consumo de calor apreciable.

5. (a) fuerzas ion-dipolo; (b) fuerzas dipolo-dipolo; (c) fuerzas de dispersión; (d) fuerzas de dispersión; (e) enlace de hidrógeno.

7. El calor se libera cuando el total de las fuerzas intermoleculares (IMF) entre las moléculas del soluto y del solvente son más fuertes que el total de las IMF en el soluto puro y en el solvente puro: Romper las IMF más débiles y formar las más fuertes libera calor. El calor se absorbe cuando el total de las IMF en la solución es más débil que el total de las del soluto puro y del solvente puro: Romper las IMF más fuertes y formar las más débiles absorbe el calor.

9. Los cristales de NaCl se disuelven en agua, un líquido polar con un momento dipolar muy grande, y los iones individuales se solvatan fuertemente. El hexano es un líquido no polar con un momento dipolar nulo y, por tanto, no interactúa significativamente con los iones de los cristales de NaCl.

11. (a) El $Fe(NO_3)_3$ es un electrolito fuerte, por lo que debería disociarse completamente en Fe^{3+} y los iones de NO_3^-. Por lo tanto, (z) representa mejor la solución. (b) $Fe(NO_3)_3(s) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + 3NO_3^-(aq)$

13. (a) alta conductividad (el soluto es un compuesto iónico que se disociará cuando se disuelva); (b) alta conductividad (el soluto es un ácido fuerte y se ionizará completamente cuando se disuelva); (c) no conductivo (el soluto es un compuesto covalente, ni ácido ni base, no reacciona con el agua); (d) baja conductividad (el soluto es una base débil y se ionizará parcialmente cuando se disuelva).

15. (a) ion-dipolo; (b) enlaces de hidrógeno; (c) fuerzas de dispersión; (d) atracciones dipolo-dipolo; (e) fuerzas de dispersión.

17. La solubilidad de los sólidos suele disminuir al enfriar una solución, mientras que la solubilidad de los gases

suele disminuir al calentarse.

19. 40%

21. 2,8 g

23. 2,9 atm

25. 102 L HCl

27. La fuerza de los enlaces entre moléculas similares es más fuerte que la fuerza entre moléculas diferentes. Por lo tanto, existirán algunas regiones en las que las moléculas de agua excluirán a las de aceite y otras regiones en las que las moléculas de aceite excluirán a las de agua, formando una región heterogénea.

29. Ambos forman soluciones homogéneas; las elevaciones de sus puntos de ebullición son las mismas, al igual que la disminución de sus presiones de vapor. La presión osmótica y el descenso del punto de congelación también son iguales para ambas soluciones.

31. (a) Halle el número de moles de HNO_3 y H_2O en 100 g de la solución. Halle las fracciones molares de los componentes. (b) La fracción molar del HNO_3 es 0,378. La fracción molar de H_2O es 0,622.

33. (a) $X_{Na_2CO_3} = 0{,}0119$; $X_{H_2O} = 0{,}988$; (b) $X_{NH_4NO_3} = 0{,}0928$; $X_{H_2O} = 0{,}907$; (c) $X_{Cl_2} = 0{,}192$; $X_{CH_2Cl_2} = 0{,}808$; (d) $X_{C_5H_9N} = 0{,}00426$; $X_{CHCl_3} = 0{,}997$

35. En una solución 1 *M*, el mol está contenido en exactamente 1 L de solución. En una solución de 1 *m*, el mol está contenido en exactamente 1 kg de solvente.

37. (a) Determine la masa molar del HNO_3. Determine el número de moles de ácido en la solución. A partir del número de moles y de la masa de solvente, determine la molalidad. (b) 33,7 *m*

39. (a) $6{,}70 \times 10^{-1}$ *m*; (b) 5,67 *m*; (c) 2,8 *m*; (d) 0,0358 *m*.

41. 1,08 *m*

43. (a) Determinar la masa molar de la sacarosa; determinar el número de moles de sacarosa en la solución; convertir la masa del solvente a unidades de kilogramos; a partir del número de moles y de la masa del solvente, determinar la molalidad; determinar la diferencia entre el punto de ebullición del agua y el punto de ebullición de la solución; determinar el nuevo punto de ebullición. (b) 100,5 °C.

45. (a) Determinar la masa molar de la sacarosa; determinar el número de moles de sacarosa en la solución; convertir la masa del solvente a unidades de kilogramos; a partir del número de moles y de la masa del solvente, determinar la molalidad; determinar la diferencia entre la temperatura de congelación del agua y la temperatura de congelación de la solución; determinar la nueva temperatura de congelación. (b) -1,8 °C.

47. (a) Determinar la masa molar de $Ca(NO_3)_2$; determinar el número de moles de $Ca(NO_3)_2$ en la solución; determinar el número de moles de iones en la solución; determinar la molaridad de los iones, y luego la presión osmótica. (b) 2,67 atm.

49. (a) Determinar la concentración molar a partir del cambio en el punto de ebullición y K_b; determinar los moles de soluto en la solución a partir de la concentración molar y la masa del solvente; determinar la masa molar a partir del número de moles y la masa del soluto. (b) $2{,}1 \times 10^2$ g mol^{-1}

51. No. El benceno puro se congela a 5,5 °C, por lo que el punto de congelación observado de esta solución está deprimido por ΔT_f = 5,5 − 0,4 = 5,1 °C. El valor calculado, suponiendo que no hay ionización del HCl, es ΔT_f = (1,0 m)(5,14 °C/*m*) = 5,1 °C. La concordancia de estos valores apoya la suposición de que el HCl no está ionizado.

53. 144 g mol^{-1}

55. 0,870 °C

57. S_8

59. $1{,}39 \times 10^4$ g mol^{-1}

61. 54 g

63. 100,26 °C

65. (a) $X_{CH_3OH} = 0{,}590$; $X_{C_2H_5OH} = 0{,}410$; (b) Las presiones de vapor son: CH_3OH: 55 torr; C_2H_5OH: 18 torr; (c) CH_3OH: 0,75; C_2H_5OH: 0,25

67. Los iones y compuestos presentes en el agua de la carne de vacuno reducen el punto de congelación de la carne por debajo de los −1 °C.

69. $$\Delta \text{bp} = K_b m = (1{,}20\ ^\circ\text{C}/m)\left(\frac{9{,}41\text{g} \times \frac{1\text{mol Hg Cl}_2}{271{,}496\text{ g}}}{0{,}03275\text{ kg}}\right) = 1{,}27\ ^\circ\text{C}$$

El cambio observado es igual al cambio teórico; por lo tanto, no hay disociación.

71.

Sistema coloidal	Fase dispersa	Medio de dispersión
dispersión de almidón	almidón	agua
humo	partículas sólidas	aire
niebla	agua	aire
perla	agua	carbonato de calcio ($CaCO_3$)
crema batida	aire	crema
jabón flotante	aire	jabón
gelatina	zumo de frutas	gel de pectina
leche	grasa butírica	agua
rubí	óxido de cromo(III) (Cr_2O_3)	óxido de aluminio (Al_2O_3)

73. Las dispersiones coloidales están formadas por partículas mucho más grandes que los solutos de las soluciones típicas. Las partículas coloidales son moléculas muy grandes o agregados de especies más pequeñas que suelen ser lo suficientemente grandes como para dispersar la luz. Los coloides son homogéneos a escala macroscópica (visual), mientras que las soluciones son homogéneas a escala microscópica (molecular).

75. Si se colocan en una celda electrolítica, las partículas dispersas se moverán hacia el electrodo que lleva una carga opuesta a la suya. En este electrodo, las partículas cargadas se neutralizarán y se coagularán como un precipitado.

Capítulo 12

1. La tasa instantánea es la tasa de una reacción en un momento determinado, un periodo tan corto que las concentraciones de reactivos y productos cambian en una cantidad insignificante. La tasa inicial es la tasa instantánea de la reacción en el momento en que se inicia (cuando el producto comienza a formarse). La tasa media es el promedio de las tasas instantáneas durante un periodo.

3. $\text{velocidad} = +\frac{1}{2}\frac{\Delta[\text{ClF}_3]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{Cl}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3}\frac{\Delta[\text{F}_2]}{\Delta t}$

5. (a) tasa media, 0 – 10 s = 0,0375 mol L^{-1} s^{-1}; tasa media, 10 – 20 s = 0,0265 mol L^{-1} s^{-1}; (b) tasa instantánea, 15 s = 0,023 mol L^{-1} s^{-1}; (c) tasa media de formación de B = 0,0188 mol L^{-1} s^{-1}; tasa instantánea de formación de B = 0,012 mol L^{-1} s^{-1}

7. Una mayor molaridad aumenta la velocidad de la reacción. Una mayor temperatura aumenta la velocidad de la reacción. Los trozos más pequeños de metal de magnesio reaccionarán más rápidamente que los trozos más grandes porque existe más superficie reactiva.

9. (a) Dependiendo del ángulo seleccionado, el átomo puede tardar mucho tiempo en colisionar con la molécula y, cuando se produce una colisión, puede que no se produzca la ruptura del enlace y la formación del otro. (b) Las partículas del reactivo deben entrar en contacto entre sí antes de poder reaccionar.

11. (a) muy lenta; (b) a medida que aumenta la temperatura, la reacción avanza a mayor velocidad. La cantidad de reactivos disminuye y la de productos aumenta. Después de un tiempo, hay una cantidad aproximadamente igual de *BC*, *AB* y *C* en la mezcla y un ligero exceso de *A*.

13. (a) 2; (b) 1

15. (a) El proceso reduce la velocidad por 4. (b) Como el CO no aparece en la ley de velocidad, esta no se ve afectada.

17. $4{,}3 \times 10^{-5}$ mol/L/s

19. $7{,}9 \times 10^{-13}$ mol/L/año

21. velocidad = k; $k = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} h^{-1} (aproximadamente 0,9 g L^{-1} h^{-1} para el hombre promedio); la reacción es de orden cero.

23. velocidad = $k[NOCl]^2$; $k = 8{,}0 \times 10^{-8}$ L/mol/h; segundo orden

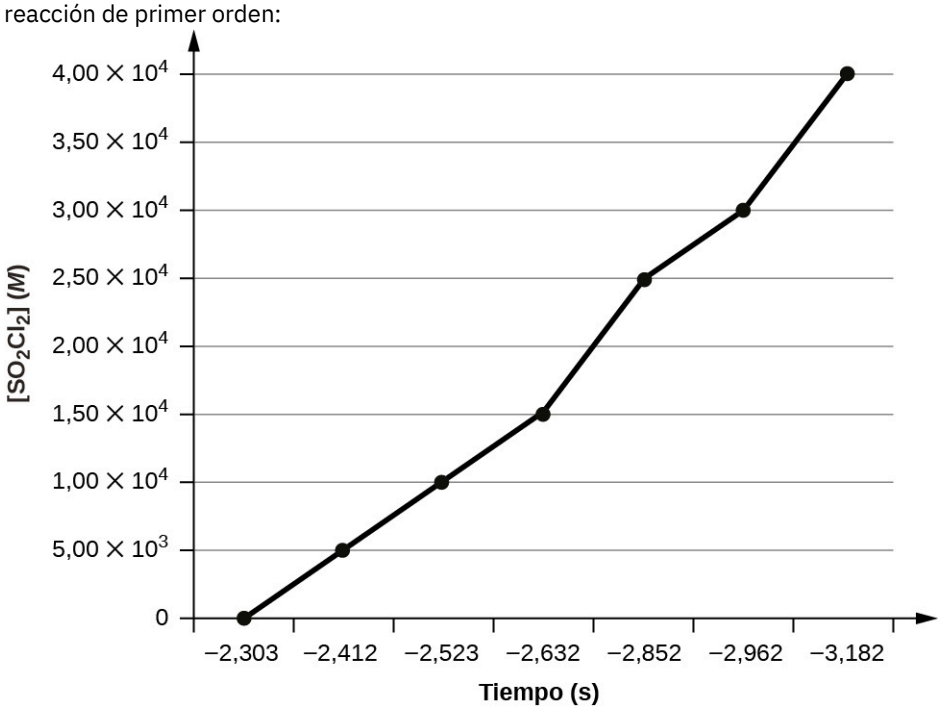
25. velocidad = $k[NO]^2[Cl_2]$; $k = 9{,}1$ L^2 mol^{-2} h^{-1}; segundo orden en NO; primer orden en Cl_2

27. (a) La ley de velocidad es de segundo orden en A y se escribe como velocidad = $k[A]^2$. (b) $k = 7{,}88 \times 10^{-3}$ L mol^{-1} s^{-1}

29. (a) $2{,}5 \times 10^{-4}$ mol/L/min

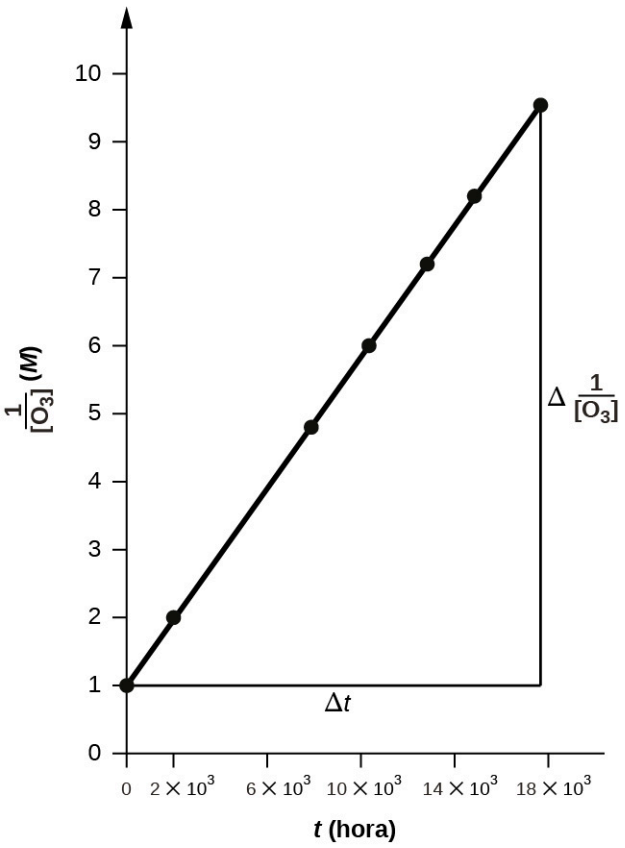
31. velocidad = $k[I^-][OCl^-]$; $k = 6{,}1 \times 10^{-2}$ L mol^{-1} s^{-1}

33. Al trazar un gráfico de $\ln[SO_2Cl_2]$ versus t revela una tendencia lineal; por lo tanto, sabemos que se trata de una reacción de primer orden:



$k = 2{,}20 \times 10^{-5}$ s^{-1}

34.



El gráfico es muy lineal, por lo que la reacción es de segundo orden. $k = 50{,}1\ \text{L mol}^{-1}\ \text{h}^{-1}$

36. 14,3 d

38. $8{,}3 \times 10^7$ s

40. 0,826 s

42. La reacción es de primer orden. $k = 1{,}0 \times 10^7\ \text{L mol}^{-1}\ \text{min}^{-1}$

44. $1{,}16 \times 10^3$ s; queda 20%

46. 252 días

48.

$[A]_0$ (M)	$k \times 10^3$ (s^{-1})
4,88	2,45
3,52	2,51
2,29	2,53
1,81	2,58
5,33	2,36
4,05	2,47
2,95	2,48
1,72	2,43

50. Es posible que los reactivos se muevan con demasiada lentitud como para tener suficiente energía cinética para superar la energía de activación de la reacción, o que la orientación de las moléculas al chocar impida que se produzca la reacción.

52. La energía de activación es la cantidad mínima de energía necesaria para formar el complejo activado en una reacción. Suele expresarse como la energía necesaria para formar un mol de complejo activado.

54. Después de hallar k a varias temperaturas diferentes, un gráfico de ln k versus $\frac{1}{T}$, da una línea recta con la pendiente $\frac{-E_a}{R}$ a partir de la cual se puede determinar E_a.

56. (a) 4 veces más rápido (b) 128 veces más rápido

58. $3{,}9 \times 10^{15}\ s^{-1}$

60. 43,0 kJ/mol

62. 177 kJ/mol

64. E_a = 108 kJ; $A = 2{,}0 \times 10^8\ s^{-1}$; $k = 3{,}2 \times 10^{-10}\ s^{-1}$; (b) $1{,}81 \times 10^8$ h o $7{,}6 \times 10^6$ día; (c) Asumir que la reacción es irreversible simplifica el cálculo porque no es necesario tener en cuenta ningún reactivo que, habiéndose convertido en producto, vuelva al estado original.

66. El átomo *A* tiene suficiente energía para reaccionar con *BC*; sin embargo, los diferentes ángulos con los que rebota en *BC* sin reaccionar indican que la orientación de la molécula es una parte importante de la cinética de reacción y determina si se producirá una reacción.

68. No. En general, para la reacción global, no podemos predecir el efecto de cambiar la concentración sin conocer la ley de velocidad. Sí. Si la reacción es una reacción elemental, duplicar la concentración de *A* duplica la velocidad.

70. Velocidad = $k[A][B]^2$; Velocidad = $k[A]^3$

72. (a) Velocidad$_1$ = $k[O_3]$; (b) Velocidad$_2$ = $k[O_3][Cl]$; (c) Velocidad$_3$ = $k[ClO][O]$; (d) Velocidad$_2$ = $k[O_3][NO]$; (e) Velocidad$_3$ = $k[NO_2][O]$

74. (a) Al duplicar $[H_2]$ se duplica la velocidad. $[H_2]$ debe entrar en la ley de velocidad a la primera potencia. La duplicación del [NO] aumenta la velocidad en un factor de 4. El [NO] debe entrar en la ley de velocidad a la segunda potencia. (b) Velocidad = $k\,[NO]^2[H_2]$; (c) $k = 5{,}0 \times 10^3\ mol^{-2}\ L^{-2}\ min^{-1}$; (d) 0,0050 mol/L; (e) El paso II es el paso determinante de la velocidad. Si el paso I da N_2O_2 en cantidad adecuada, los pasos 1 y 2 se combinan para dar $2NO + H_2 \longrightarrow H_2O + N_2O$. Esta reacción corresponde a la ley de velocidad observada. Combine los pasos 1 y 2 con el paso 3, que se produce por suposición de forma rápida, para obtener la estequiometría adecuada.

76. El modo de acción general de un catalizador es proporcionar un mecanismo por el que los reactivos puedan unirse más fácilmente tomando una ruta con una energía de reacción más baja. Las velocidades de las reacciones directa e inversa aumentan, lo que hace que se alcance el equilibrio más rápidamente.

78. (a) Los átomos de cloro son un catalizador porque reaccionan en el segundo paso pero se regeneran en el tercero. Por lo tanto, no se agotan, lo cual es una característica de los catalizadores. (b) El NO es un catalizador por la misma razón que en la parte (a).

80. La disminución de la energía del estado de transición indica el efecto de un catalizador. (a) B; (b) B

82. La energía necesaria para pasar del estado inicial al estado de transición es (a) 10 kJ; (b) 10 kJ.

84. Ambos diagramas describen reacciones exotérmicas de dos pasos, pero con diferentes cambios en la entalpía, lo que sugiere que los diagramas representan dos reacciones globales diferentes.

Capítulo 13

1. La reacción puede proceder tanto de manera directa como inversa.

3. Cuando un sistema ha alcanzado el equilibrio no se producen más cambios en las concentraciones de reactivos y productos; las reacciones directa e inversa siguen su curso, pero a igual velocidad.

5. No necesariamente. Un sistema en equilibrio se caracteriza por tener concentraciones *constantes* de reactivo y producto, pero los valores de las concentraciones de reactivo y producto no tienen por qué ser iguales.

7. El equilibrio no puede establecerse entre la fase líquida y la gaseosa si se retira la tapa de la botella porque el sistema no está cerrado; uno de los componentes del equilibrio, el vapor de Br_2, escaparía de la botella hasta que todo el líquido desapareciera. Por lo tanto, se evaporaría más líquido del que puede condensarse de la fase gaseosa a la fase líquida.

9. (a) $K_c = [Ag^+][Cl^-] < 1$. El AgCl es insoluble, por lo que las concentraciones de iones son muy inferiores a 1 *M*; (b)

$K_c = \frac{1}{[Pb^{2+}][Cl^-]^2}$ > 1 porque el $PbCl_2$ es insoluble y la formación del sólido reducirá la concentración de iones a un nivel bajo (<1 *M*).

11. Dado que $K_c = \frac{[C_6H_6]}{[C_2H_2]^3}$, un valor de $K_c \approx 10$ significa que el C_6H_6 predomina sobre el C_2H_2. En tal caso, la reacción sería comercialmente viable si la velocidad hasta el equilibrio es adecuada.

13. $K_c > 1$

15. (a) $Q_c = \frac{[CH_3Cl][HCl]}{[CH_4][Cl_2]}$; (b) $Q_c = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}$; (c) $Q_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]}$; (d) $Q_c = [SO_2]$; (e) $Q_c = \frac{1}{[P_4][O_2]^5}$; (f) $Q_c = \frac{[Br]^2}{[Br_2]}$; (g) $Q_c = \frac{[CO_2]}{[CH_4][O_2]^2}$; (h) $Q_c = [H_2O]^5$

17. (a) Q_c 25 procede a la izquierda; (b) Q_P 0,22 procede a la derecha; (c) Q_c indefinido procede a la izquierda; (d) Q_P 1,00 procede a la derecha; (e) Q_P 0 procede a la derecha; (f) Q_c 4 procede a la izquierda

19. El sistema se desplazará hacia los reactivos para alcanzar el equilibrio.

21. a) homogéneo; b) homogéneo; c) homogéneo; d) heterogéneo; e) heterogéneo; f) homogéneo; g) heterogéneo; h) heterogéneo

23. Esta situación se da en (a) y (b).

25. (a) $K_P = 1{,}6 \times 10^{-4}$; (b) $K_P = 50{,}2$; (c) $K_c = 5{,}34 \times 10^{-39}$; (d) $K_c = 4{,}60 \times 10^{-3}$

27. $K_P = P_{H_2O} = 0{,}042.$

29. $Q_c = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$

31. La cantidad de $CaCO_3$ debe ser tan pequeña que P_{CO_2} sea menor que el valor de K_P cuando el $CaCO_3$ se ha descompuesto completamente. En otras palabras, la cantidad inicial de $CaCO_3$ no puede generar completamente la P_{CO_2} necesaria para el equilibrio.

33. Se puede utilizar el cambio de entalpía. Si la reacción es exotérmica, el calor producido puede considerarse como un producto. Si la reacción es endotérmica, el calor añadido puede considerarse como un reactivo. El calor adicional desplazaría una reacción exotérmica hacia los reactivos, pero desplazaría una reacción endotérmica hacia los productos. Enfriar una reacción exotérmica hace que la reacción se desplace hacia el lado del producto; enfriar una reacción endotérmica haría que se desplazara hacia el lado de los reactivos.

34. No, no está en equilibrio. Como el sistema no está confinado, los productos escapan continuamente de la región de la llama; también se añaden reactivos continuamente desde el quemador y la atmósfera circundante.

36. Añadir N_2; añadir H_2; disminuir el volumen del recipiente; calentar la mezcla.

38. (a) *T* aumenta = desplazamiento a la derecha, *V* disminuye = desplazamiento a la izquierda; (b) *T* aumenta = desplazamiento a la derecha, *V* = sin efecto; (c) *T* aumenta = desplazamiento a la izquierda, *V* disminuye = desplazamiento a la izquierda; (d) *T* aumenta = desplazamiento a la izquierda, *V* disminuye = desplazamiento a la derecha.

40. (a) $K_c = \frac{[CH_3OH]}{[H_2]^2[CO]}$; (b) $[H_2]$ aumenta, [CO] disminuye, $[CH_3OH]$ aumenta; (c), $[H_2]$ aumenta, [CO] disminuye, $[CH_3OH]$ disminuye; (d), $[H_2]$ aumenta, [CO] aumenta, $[CH_3OH]$ aumenta; (e), $[H_2]$ aumenta, [CO] aumenta, $[CH_3OH]$ aumenta; (f), no hay cambios.

42. (a) $K_c = \frac{[CO][H_2]}{[H_2O]}$; (b) $[H_2O]$ no hay cambio, [CO] no hay cambio, $[H_2]$ no hay cambio; (c) $[H_2O]$ disminuye, [CO] disminuye, $[H_2]$ disminuye; (d) $[H_2O]$ aumenta, [CO] aumenta, $[H_2]$ disminuye; (e) $[H_2O]$ disminuye, [CO] aumenta, $[H_2]$ aumenta. En (b), (c), (d) y (e), la masa de carbono cambiará, pero su concentración (actividad) no cambiará.

44. Solo (b)

46. Añada a la solución NaCl o alguna otra sal que produzca Cl^-. El enfriamiento de la solución fuerza el equilibrio hacia la derecha, precipitando más AgCl(*s*).

48. Aunque la solución esté saturada, la naturaleza dinámica del equilibrio de solubilidad significa que los procesos opuestos de disolución y precipitación de sólidos siguen ocurriendo (solo que a velocidades iguales, lo que significa que las concentraciones de iones disueltos y la cantidad de sólidos no disueltos permanecen constantes). Los iones radiactivos de Ag^+ detectados en la fase de solución provienen de la disolución del sólido añadido y su presencia se contrarresta con la precipitación de Ag^+ no radiactivo.

50. $K_c = \frac{[C]^2}{[A][B]^2}$. [A] = 0,1 *M*, [B] = 0,1 *M*, [C] = 1 *M*; y [A] = 0,01, [B] = 0,250, [C] = 0,791.
52. $K_c = 6{,}00 \times 10^{-2}$
54. $K_c = 0{,}50$
56. $K_P = 1{,}9 \times 10^3$
58. $K_P = 3{,}06$
60. (a) $-2x$, $+2x$; (b) $\frac{4}{3}x$, $-\frac{2}{3}x$, $-2x$; (c) $-2x$, $3x$; (d) x, $-x$, $-3x$; (e) $+x$; (f) $-\frac{1}{4}x$
62. Las actividades de los sólidos cristalinos puros son iguales a 1 y son constantes; sin embargo, la masa de Ni sí cambia.
64. $[NH_3] = 9{,}1 \times 10^{-2}$ *M*
66. $P_{BrCl} = 4{,}9 \times 10^{-2}$ atm
68. $[CO] = 2{,}04 \times 10^{-4}$ *M*
70. $P_{H_2O} = 3{,}64 \times 10^{-3}$ atm
72. Calcule *Q* en base a las concentraciones calculadas y vea si es igual a K_c. Como *Q* es igual a 4,32, el sistema debe estar en equilibrio.
74. (a) $[NO_2] = 1{,}17 \times 10^{-3}$ *M*; $[N_2O_4] = 0{,}128$ *M*; (b) La suposición de que *x* es insignificante en comparación con 0,129 se confirma comparando la concentración inicial del N_2O_4 con su concentración de equilibrio (difieren solo en 1 en el lugar del dígito menos significativo).
76. (a) $[H_2S] = 0{,}810$ atm, $[H_2] = 0{,}014$ atm, $[S_2] = 0{,}0072$ atm. (b) La suposición de que $2x$ es insignificante en comparación con 0,824 se confirma al comparar la concentración inicial del H_2S con su concentración de equilibrio (0,824 atm versus 0,810 atm, una diferencia inferior al 2%).
78. $[PCl_5] = 1{,}80$ *M*; $[Cl_2] = 0{,}195$ *M*; $[PCl_3] = 0{,}195$ *M*.
79. 507 g
81. 330 g
84. (a) 0,33 mol. (b) $[CO_2] = 0{,}50$ *M*. El H_2 añadido forma algo de agua como resultado de un desplazamiento hacia la izquierda después de añadir el H_2.
86. (a) $K_c = \frac{[NH_3]^4[O_2]^7}{[NO_2]^4[H_2O]^6}$. (b) $[NH_3]$ debe aumentar para que Q_c alcance K_c. (c) El aumento del volumen del sistema reduciría las presiones parciales de todos los reactivos (incluido el NO_2). (d) $P_{O_2} = 49$ torr
88. $P_{N_2O_3} = 1{,}90$ atm y $P_{NO} = P_{NO_2} = 1{,}90$ atm

Capítulo 14

1. Un ejemplo para el NH_3 como ácido conjugado: $NH_2^- + H^+ \longrightarrow NH_3$; como base conjugada: $NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow NH_3(aq) + H_2O(l)$
3. (a) $H_3O^+(aq) \longrightarrow H^+(aq) + H_2O(l)$; (b) $HCl(aq) \longrightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$; (c) $NH_3(aq) \longrightarrow H^+(aq) + NH_2^-(aq)$; (d) $CH_3CO_2H(aq) \longrightarrow H^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$; (e) $NH_4^+(aq) \longrightarrow H^+(aq) + NH_3(aq)$; (f) $HSO_4^-(aq) \longrightarrow H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$
5. (a) $H_2O(l) + H^+(aq) \longrightarrow H_3O^+(aq)$; (b) $OH^-(aq) + H^+(aq) \longrightarrow H_2O(l)$; (c) $NH_3(aq) + H^+(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq)$; (d) $CN^-(aq) + H^+(aq) \longrightarrow HCN(aq)$; (e) $S^{2-}(aq) + H^+(aq) \longrightarrow HS^-(aq)$; (f) $H_2PO_4^-(aq) + H^+(aq) \longrightarrow H_3PO_4(aq)$
7. (a) H_2O, O^{2-}; (b) H_3O^+, OH^-; (c) H_2CO_3, CO_3^{2-}; (d) NH_4^+, NH_2^-; (e) H_2SO_4, SO_4^{2-}; (f) $H_3O_2^+$, HO_2^-; (g) H_2S; S^{2-}; (h) $H_6N_2^{2+}$, H_4N_2
9. Las etiquetas son ácido de Brønsted-Lowry = AB; su base conjugada = BC; base de Brønsted-Lowry = BB; su ácido conjugado = AC. (a) HNO_3(AB), H_2O(BB), H_3O^+(AC), NO_3^-(BC); (b) CN^-(BB), H_2O(AB), HCN(AC), OH^-(BC); (c) H_2SO_4(AB), Cl^-(BB), HCl(AC), HSO_4^-(BC); (d) HSO_4^-(AB), OH^-(BB), SO_4^{2-}(BC), H_2O(AC); (e) O^{2-}(BB), H_2O(AB) OH^-(BC Y AC); (f) $[Cu(H_2O)_3(OH)]^+$(BB), $[Al(H_2O)_6]^{3+}$(AB), $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$(AC), $[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$(BC); (g) H_2S(AB), NH_2^-(BB), HS^-(BC), NH_3(AC)
11. Las especies anfipróticas pueden ganar o perder un protón en una reacción química, actuando así como una base o un ácido. Un ejemplo es el H_2O. Como un ácido: $H_2O(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$. Como base: $H_2O(aq) + HCl(aq) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$
13. anfiprótica: (a) $NH_3 + H_3O^+ \longrightarrow NH_4OH + H_2O$, $NH_3 + OCH_3^- \longrightarrow NH_2^- + CH_3OH$; (b) $HPO_4^{2-} + OH^- \longrightarrow PO_4^{3-} + H_2O$, $HPO_4^{2-} + HClO_4 \longrightarrow H_2PO_4^- + ClO_4^-$; no es anfiprótica: (c)

Br^-; (d) NH_4^+; (e) AsO_4^{3-}

15. En una solución neutra $[H_3O^+] = [OH^-]$. A 40 °C, $[H_3O^+] = [OH^-] = (2{,}910 \times 10^{-14})^{1/2} = 1{,}7 \times 10^{-7}$.

17. $x = 3{,}051 \times 10^{-7}$ *M* = $[H_3O^+] = [OH^-]$; pH = $-\log 3{,}051 \times 10^{-7} = -(-6{,}5156) = 6{,}5156$; pOH = pH = 6,5156

19. (a) pH = 3,587; pOH = 10,413; (b) pOH = 0,68; pOH = 13,32; (c) pOH = 3,85; pH = 10,15; (d) pOH = -0,40; pH = 14,4

21. $[H_3O^+] = 3{,}0 \times 10^{-7}$ *M*; $[OH^-] = 3{,}3 \times 10^{-8}$ *M*

23. $[H_3O^+] = 1 \times 10^{-2}$ *M*; $[OH^-] = 1 \times 10^{-12}$ *M*

25. $[OH^-] = 3{,}1 \times 10^{-12}$ *M*

27. La sal se ioniza en solución, pero el anión reacciona ligeramente con el agua para formar el ácido débil. Esta reacción también forma OH^-, lo que hace que la solución sea básica.

29. $[H_2O] > [CH_3CO_2H] > [H_3O^+] \approx [CH_3CO_2^-] > [OH^-]$

31. El estado de oxidación del azufre en el H_2SO_4 es mayor que el estado de oxidación del azufre en el H_2SO_3.

33. $$\underset{\text{BB}}{Mg(OH)_2(s)} + \underset{\text{AB}}{2HCl(aq)} \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + \underset{\text{BC}}{2Cl^-(aq)} + \underset{\text{AC}}{2H_2O(l)}$$

35. $K_a = 2{,}3 \times 10^{-11}$

37. La base más fuerte o el ácido más fuerte es el que tiene el mayor K_b o K_a, respectivamente. En estos dos ejemplos, son $(CH_3)_2NH$ y $CH_3NH_3^+$.

39. trietilamina

41. (a) HSO_4^-; mayor electronegatividad del ion central. (b) H_2O; NH_3 es una base y el agua es neutra, o decida según los valores de K_a. (c) HI; el PH_3 es más débil que el HCl; el HCl es más débil que el HI. Por lo tanto, el PH_3 es más débil que el HI. (d) PH_3; en los compuestos binarios de hidrógeno con no metales, la acidez aumenta para el elemento más bajo de un grupo. (e) HBr; en un periodo, la acidez aumenta de izquierda a derecha; en un grupo, aumenta de arriba a abajo. El Br está a la izquierda y por debajo del S, por lo que el HBr es el ácido más fuerte.

43. (a) $NaHSeO_3 < NaHSO_3 < NaHSO_4$; en los ácidos polioxilados, el elemento central más electronegativo (S, en este caso) forma el ácido más fuerte. El mayor número de átomos de oxígeno en el átomo central (lo que le confiere un estado de oxidación más alto) también crea una mayor liberación de átomos de hidrógeno, lo que da lugar a un ácido más fuerte. Al ser una sal, la acidez aumenta de la misma manera. (b) $ClO_2^- < BrO_2^- < IO_2^-$; la basicidad de los aniones en una serie de ácidos será la opuesta a la acidez en sus oxiácidos. La acidez aumenta a medida que aumenta la electronegatividad del átomo central. El Cl es más electronegativo que el Br, y el I es el menos electronegativo de los tres. (c) HOI < HOBr < HOCl; en una serie de la misma forma de oxiácidos, la acidez aumenta a medida que aumenta la electronegatividad del átomo central. El Cl es más electronegativo que el Br, y el I es el menos electronegativo de los tres. (d) HOCl < HOClO < $HOClO_2$ < $HOClO_3$; en una serie de oxiácidos del mismo elemento central, la acidez aumenta al aumentar el número de átomos de oxígeno (o al aumentar el estado de oxidación del átomo central). (e) $HTe^- < HS^- << PH_2^- < NH_2^-$; PH_2^- y NH_2^- son aniones de bases débiles, por lo que actúan como bases fuertes hacia el H^+. HTe^- y HS^- son aniones de ácidos débiles, por lo que tienen un carácter menos básico. En un grupo periódico, el elemento más electronegativo tiene el anión más básico. (f) $BrO_4^- < BrO_3^- < BrO_2^- < BrO^-$; con un mayor número de átomos de oxígeno (es decir, al aumentar el estado de oxidación del ion central), el ácido correspondiente se vuelve más ácido y el anión, en consecuencia, menos básico.

45. $[H_2O] > [C_6H_4OH(CO_2H)] > [H^+]\,0 > [C_6H_4OH(CO_2)^-] \gg [C_6H_4O(CO_2H)^-] > [OH^-]$

47. 1. Supongamos que el cambio en la concentración inicial del ácido a medida que se establece el equilibrio puede despreciarse, por lo que esta concentración puede suponerse constante e igual al valor inicial de la concentración total de ácido. 2. Supongamos que podemos despreciar la contribución del agua a la concentración de equilibrio del H_3O^+.

48. (b) adición de HCl

50. (a) La adición de HCl añadirá iones de H_3O^+, que luego reaccionarán con los iones de OH^-, disminuyendo su concentración. El equilibrio se desplazará hacia la derecha, aumentando la concentración de HNO_2, y disminuyendo la concentración de iones de NO_2^-. (b) La adición de HNO_2 aumenta la concentración de HNO_2 y desplaza el equilibrio hacia la izquierda, aumentando la concentración de iones de NO_2^- y disminuyendo la concentración de iones de OH^-. (c) La adición de NaOH añade iones de OH^-, lo que desplaza el equilibrio hacia la izquierda, aumentando la concentración de iones de NO_2^- y disminuyendo las concentraciones de HNO_2.

(d) La adición de NaCl no tiene ningún efecto sobre las concentraciones de los iones. (e) La adición de KNO_2 añade iones de NO_2^- y desplaza el equilibrio hacia la derecha, aumentando las concentraciones de iones de HNO_2 y OH^-.

52. Se trata de un caso en el que la solución contiene una mezcla de ácidos de diferente fuerza de ionización. En solución, el HCO_2H existe principalmente como moléculas de HCO_2H porque la ionización del ácido débil es suprimida por el ácido fuerte. Por lo tanto, el HCO_2H aporta una cantidad insignificante de iones de hidronio a la solución. El ácido más fuerte, el HCl, es el productor dominante de iones de hidronio porque está completamente ionizado. En una solución de este tipo, el ácido más fuerte determina la concentración de iones de hidronio, y la ionización del ácido más débil se fija por el $[H_3O^+]$ producido por el ácido más fuerte.

54. (a) $K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$; (b) $K_a = 4{,}5 \times 10^{-4}$; (c) $K_b = 6{,}4 \times 10^{-5}$; (d) $K_a = 5{,}6 \times 10^{-10}$

56. $K_a = 1{,}2 \times 10^{-2}$

58. (a) $K_b = 4{,}3 \times 10^{-12}$ (b) $K_a = 1{,}6 \times 10^{10}$ (c) $K_b = 5{,}9 \times 10^{8}$ (d) $K_b = 4{,}2 \times 10^{-3}$ (e) $K_b = 2{,}3 \times 10^{5}$ (f) $K_b = 6{,}3 \times 10^{-13}$

60. (a) $\frac{[H_3O^+][ClO^-]}{[HClO]} = \frac{(x)(x)}{(0{,}0092-x)} \approx \frac{(x)(x)}{0{,}0092} = 2{,}9 \times 10^{-8}$

Resolviendo para *x* se obtiene $1{,}63 \times 10^{-5}$ *M*. Este valor es inferior al 5% de 0,0092, por lo que la suposición de que puede despreciarse es válida. Por lo tanto, las concentraciones de las especies de solutos en el equilibrio son:

$[H_3O^+] = [ClO^-] = 1{,}6 \times 10^{-5}$ *M*

$[HClO^-] = 0{,}0092$ *M*

$[OH^-] = 6{,}1 \times 10^{-10}$ *M*;

(b) $\frac{[C_6H_5NH_3{}^+][OH^-]}{[C_6H_5NH_2]} = \frac{(x)(x)}{(0{,}0784-x)} \approx \frac{(x)(x)}{0{,}0784} = 4{,}3 \times 10^{-10}$

Resolviendo para *x* se obtiene $5{,}81 \times 10^{-6}$ *M*. Este valor es inferior al 5% de 0,0784, por lo que la suposición de que puede despreciarse es válida. Así, las concentraciones de las especies de solutos en el equilibrio son:

$[C_6H5NH_3{}^+] = [OH^-] = 5{,}8 \times 10^{-6}$ *M*

$[C_6H_5NH_2] = 0{,}0784$ *M*

$[H_3O^+] = 1{,}7 \times 10^{-9}$ *M*;

(c) $\frac{[H_3O^+][CN^-]}{[HCN]} = \frac{(x)(x)}{(0{,}0810-x)} \approx \frac{(x)(x)}{0{,}0810} = 4{,}9 \times 10^{-10}$

Resolviendo para *x* se obtiene $6{,}30 \times 10^{-6}$ *M*. Este valor es inferior al 5% de 0,0810, por lo que la suposición de que puede despreciarse es válida. Así, las concentraciones de las especies de solutos en el equilibrio son:

$[H_3O^+] = [CN^-] = 6{,}3 \times 10^{-6}$ *M*

$[HCN] = 0{,}0810$ *M*

$[OH^-] = 1{,}6 \times 10^{-9}$ *M*;

(d) $\frac{[(CH_3)_3NH^+][OH^-]}{[(CH_3)_3N]} = \frac{(x)(x)}{(0{,}11-x)} \approx \frac{(x)(x)}{0{,}11} = 6{,}3 \times 10^{-5}$

Resolviendo para *x* se obtiene $2{,}63 \times 10^{-3}$ *M*. Este valor es inferior al 5% de 0,11, por lo que la suposición de que puede despreciarse es válida. Así, las concentraciones de las especies de solutos en el equilibrio son:

$[(CH_3)_3NH^+] = [OH^-] = 2{,}6 \times 10^{-3}$ *M*

$[(CH_3)_3N] = 0{,}11$ *M*

$[H_3O^+] = 3{,}8 \times 10^{-12}$ *M*;

(e) $\frac{[Fe(H_2O)_5(OH)^+][H_3O^+]}{[Fe(H_2O)_6{}^{2+}]} = \frac{(x)(x)}{(0{,}120-x)} \approx \frac{(x)(x)}{0{,}120} = 1{,}6 \times 10^{-7}$

Resolviendo para *x* se obtiene $1{,}39 \times 10^{-4}$ *M*. Este valor es inferior al 5% de 0,120, por lo que la suposición de que puede despreciarse es válida. Así, las concentraciones de las especies de solutos en el equilibrio son:

$[Fe(H_2O)_5(OH)^+] = [H_3O^+] = 1{,}4 \times 10^{-4}$ *M*

$[Fe(H_2O)_6{}^{2+}] = 0{,}120$ *M*

$[OH^-] = 7{,}2 \times 10^{-11}$ *M*

62. pH = 2,41

64. $[C_{10}H_{14}N_2] = 0{,}049$ *M*; $[C_{10}H_{14}N_2H^+] = 1{,}9 \times 10^{-4}$ *M*; $[C_{10}H_{14}N_2H_2{}^{2+}] = 1{,}4 \times 10^{-11}$ *M*; $[OH^-] = 1{,}9 \times 10^{-4}$ *M*; $[H_3O^+] = 5{,}3 \times 10^{-11}$ *M*

66. $K_a = 1{,}2 \times 10^{-2}$

68. $K_b = 1{,}77 \times 10^{-5}$

70. (a) ácida; (b) básica; (c) ácida; (d) neutra

72. $[H_3O^+]$ y $[HCO_3^-]$ son prácticamente iguales

74. $[C_6H_4(CO_2H)_2]$ 7,2 × 10^{-3} *M*, $[C_6H_4(CO_2H)(CO_2)^-] = [H_3O^+]$ 2,8 × 10^{-3} *M*, $[C_6H_4(CO_2)_2{}^{2-}]$3,9 × 10^{-6} *M*, $[OH^-]$ 3,6 × 10^{-12} *M*

76. (a) $K_{a2} = 1{,}5 \times 10^{-11}$;
(b) $K_b = 4{,}3 \times 10^{-12}$;
(c) $\frac{[Te^{2-}][H_3O^+]}{[HTe^-]} = \frac{(x)(0{,}0141+x)}{(0{,}0141-x)} \approx \frac{(x)(0{,}0141)}{0{,}0141} = 1{,}5 \times 10^{-11}$
Resolviendo para *x* se obtiene 1,5 × 10^{-11} *M*. Por lo tanto, en comparación con 0,014 *M*, este valor es insignificante (1,1 × 10^{-7}%).

78. El exceso de H_3O^+ es eliminado principalmente por la reacción:
$H_3O^+(aq) + H_2PO_4^-(aq) \longrightarrow H_3PO_4(aq) + H_2O(l)$
El exceso de base es eliminado por la reacción $OH^-(aq) + H_3PO_4(aq) \longrightarrow H_2PO_4^-(aq) + H_2O(l)$

80. $[H_3O^+] = 1{,}5 \times 10^{-4}$ *M*

82. $[OH^-] = 4{,}2 \times 10^{-4}$ *M*

84. (a) El HCl añadido aumentará ligeramente la concentración de H_3O^+, que reaccionará con $CH_3CO_2^-$ y producirá CH_3CO_2H en el proceso. Así, $[CH_3CO_2^-]$ disminuye y $[CH_3CO_2H]$ aumenta. (b) El KCH_3CO_2 añadido aumentará la concentración de $[CH_3CO_2^-]$ que reaccionará con H_3O^+ y producirá CH_3CO_2 H en el proceso. Así, $[H_3O^+]$ disminuye ligeramente y $[CH_3CO_2H]$ aumenta. (c) El NaCl añadido no tendrá ningún efecto sobre la concentración de los iones. (d) El KOH añadido producirá iones de OH^-, que reaccionarán con el H_3O^+, reduciendo así el $[H_3O^+]$. Algunos CH_3CO_2H adicionales se disociarán, produciendo iones de $[CH_3CO_2^-]$ en el proceso. Así, $[CH_3CO_2H]$ disminuye ligeramente y $[CH_3CO_2^-]$ aumenta. (e) El CH_3CO_2H añadido aumentará su concentración, haciendo que se disocie más y produzca más $[CH_3CO_2^-]$ y H_3O^+ en el proceso. Así, $[H_3O^+]$ aumenta ligeramente y $[CH_3CO_2^-]$ aumenta.

86. pH = 8,95

88. 37 g (0,27 mol)

90. (a) pH = 5,222; (b) La solución es acídica. (c) pH = 5,220

92. En el punto de equivalencia en la titulación de una base débil con un ácido fuerte, la solución resultante es ligeramente ácida debido a la presencia del ácido conjugado. Por lo tanto, elija un indicador que cambie de color en el rango ácido y asocie el pH en el punto de equivalencia. El metil-naranja es un buen ejemplo.

94. (a) pH = 2,50; (b) pH = 4,01; (c) pH = 5,60; (d) pH = 8,35; (e) pH = 11,08

Capítulo 15

1. (a)
$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + I^-(aq)$

$x \qquad \underline{x}$

(b)
$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3{}^{2-}(aq)$

$\underline{x} \qquad x$

(c)
$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$

$x \qquad \underline{2x}$

(d)
$Mg_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3Mg^{2+}(aq) + 2PO_4{}^{3-}(aq)$

$\underline{x} \qquad \frac{2}{3}x$

(e)

$$Ca_5(PO_4)_3OH(s) \rightleftharpoons \underset{5x}{5Ca^{2+}(aq)} + \underset{3x}{3PO_4{}^{3-}(aq)} + \underset{x}{OH^-(aq)}$$

3. No hay ningún cambio. Un sólido tiene una actividad de 1 independientemente de si hay poco o mucho.

5. Hay que conocer la solubilidad del bromuro de plata a la nueva temperatura. Normalmente, la solubilidad aumenta y parte del bromuro de plata sólido se disuelve.

7. CaF_2, $MnCO_3$ y ZnS

9. (a) $LaF_3(s) \rightleftharpoons La^{3+}(aq) + 3F^-(aq)$ $\quad K_{sp} = [La^{3+}][F^-]^3$;
(b) $CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3{}^{2-}(aq)$ $\quad K_{sp} = [Ca^{2+}][CO_3{}^{2-}]$;
(c) $Ag_2SO_4(s) \rightleftharpoons 2Ag^+(aq) + SO_4{}^{2-}(aq)$ $\quad K_{sp} = [Ag^+]^2[SO_4{}^{2-}]$;
(d) $Pb(OH)_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$ $\quad K_{sp} = [Pb^{2+}][OH^-]^2$

11. (a) $1{,}77 \times 10^{-7}$; (b) $1{,}6 \times 10^{-6}$; (c) $2{,}2 \times 10^{-9}$; (d) $7{,}91 \times 10^{-22}$

13. (a) 2×10^{-2} *M*; (b) $1{,}5 \times 10^{-3}$ *M*; (c) $2{,}27 \times 10^{-9}$ *M*; (d) $2{,}2 \times 10^{-10}$ *M*

15. (a) $6{,}4 \times 10^{-9}$ *M* = $[Ag^+]$, $[Cl^-]$ = 0,025 *M*. Comprobación: $\frac{6{,}4 \times 10^{-9}\ M}{0{,}025\ M} \times 100\ \% = 2{,}6 \times 10^{-5}\ \%$, un cambio insignificante;

(b) $2{,}2 \times 10^{-5}$ *M* = $[Ca^{2+}]$, $[F^-]$ = 0,0013 *M*. Comprobación: $\frac{2{,}26 \times 10^{-5}\ M}{0{,}00133\ M} \times 100\ \% = 1{,}70\ \%$. Este valor es inferior al 5% y puede ignorarse.

(c) 0,2238 *M* = $[SO_4{}^{2-}]$; $[Ag^+] = 7{,}4 \times 10^{-3}$ *M*. Comprobación: $\frac{3{,}7 \times 10^{-3}}{0{,}2238} \times 100\% = 1{,}64 \times 10^{-2}$; la condición se cumple.

(d) $[OH^-] = 2{,}8 \times 10^{-3}$ *M*; $5{,}7 \times 10^{-12}$ *M* = $[Zn^{2+}]$. Comprobación: $\frac{5{,}7 \times 10^{-12}}{2{,}8 \times 10^{-3}} \times 100\ \% = 2{,}0 \times 10^{-7}\ \%$; *x* es inferior al 5% de $[OH^-]$ y, por tanto, es despreciable.

17. (a) $[Cl^-] = 7{,}6 \times 10^{-3}$ *M*

Comprobación: $\frac{7{,}6 \times 10^{-3}}{0{,}025} \times 100\% = 30\%$

Este valor es demasiado grande para despreciar *x*. Por lo tanto, resuelva mediante la ecuación cuadrática:
$[Ti^+] = 3{,}1 \times 10^{-2}$ *M*
$[Cl^-] = 6{,}1 \times 10^{-3}$
(b) $[Ba^{2+}] = 7{,}7 \times 10^{-4}$ *M*
Comprobación $\frac{7{,}7 \times 10^{-4}}{0{,}0313} \times 100\% = 2{,}4\%$
Por lo tanto, la condición se cumple.
$[Ba^{2+}] = 7{,}7 \times 10^{-4}$ *M*
$[F^-]$ = 0,0321 *M*;
(c) $Mg(NO_3)_2$ = 0,02444 *M*
$[C_2O_4{}^{2-}] = 2{,}9 \times 10^{-5}$
Comprobación: $\frac{2{,}9 \times 10^{-5}}{0{,}02444} \times 100\% = 0{,}12\%$
La condición se cumple; el valor anterior es inferior al 5%.
$[C_2O_4{}^{2-}] = 2{,}9 \times 10^{-5}\ M$
$[Mg^{2+}]$ = 0,0244 *M*
(d) $[OH^-]$ = 0,0501 *M*
$[Ca^{2+}] = 3{,}15 \times 10^{-3}$
Comprobación: $\frac{3{,}15 \times 10^{-3}}{0{,}050} \times 100\% = 6{,}28\%$
Este valor es superior al 5%, por lo que debe utilizarse un método más exacto, como las aproximaciones sucesivas.
$[Ca^{2+}] = 2{,}8 \times 10^{-3}$ *M*
$[OH^-] = 0{,}053 \times 10^{-2}$ *M*

19. Los cambios de concentración son superiores al 5% y, por tanto, superan el valor máximo para no tener en cuenta el cambio.

21. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ es la sal de Ca más soluble en mol/L, y también es la sal de Ca más soluble en g/L.

23. $4{,}8 \times 10^{-3}$ *M* = $[SO_4{}^{2-}]$ = $[Ca^{2+}]$; Como esta concentración es superior a $2{,}60 \times 10^{-3}$ *M*, el "agua de yeso" no cumple las normas.

25. Masa ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) = 0,72 g/L

27. (a) $[Ag^+] = [I^-] = 1{,}3 \times 10^{-5}$ *M*; (b) $[Ag^+] = 2{,}88 \times 10^{-2}$ *M*, $[SO_4{}^{2-}] = 1{,}44 \times 10^{-2}$ *M*; (c) $[Mn^{2+}] = 3{,}7 \times 10^{-5}$ *M*, $[OH^-] = 7{,}4 \times 10^{-5}$ *M*; (d) $[Sr^{2+}] = 4{,}3 \times 10^{-2}$ *M*, $[OH^-] = 8{,}6 \times 10^{-2}$ *M*; (e) $[Mg^{2+}] = 1{,}3 \times 10^{-4}$ *M*, $[OH^-] = 2{,}6 \times 10^{-4}$ *M*.

29. (a) $1{,}45 \times 10^{-4}$; (b) $8{,}2 \times 10^{-55}$; (c) $1{,}35 \times 10^{-4}$; (d) $1{,}18 \times 10^{-5}$; (e) $1{,}08 \times 10^{-10}$

31. (a) El $CaCO_3$ sí precipita. (b) El compuesto no precipita. (c) El compuesto no precipita. (d) El compuesto precipita.

33. $3{,}03 \times 10^{-7}$ *M*

35. $9{,}2 \times 10^{-13}$ *M*

37. $[Ag^+] = 1{,}8 \times 10^{-3}$ *M*

39. $6{,}3 \times 10^{-4}$

41. (a) 2,25 L; (b) $7{,}2 \times 10^{-7}$ g

43. El 100% se disuelve

45. (a) $Hg_2{}^{2+}$ y Cu^{2+}: Añadir $SO_4{}^{2-}$. (b) $SO_4{}^{2-}$ y Cl^-: Añadir Ba^{2+}. (c) Hg^{2+} y Co^{2+}: Añadir S^{2-}. (d) Zn^{2+} y Sr^{2+}: Añadir OH^- hasta que $[OH^-] = 0{,}050$ *M*. (e) Ba^{2+} y Mg^{2+}: Añadir $SO_4{}^{2-}$. (f) $CO_3{}^{2-}$ y OH^-: Añadir Ba^{2+}.

47. El AgI precipitará primero.

49. $1{,}5 \times 10^{-12}$ *M*

51. 3,99 kg

53. (a) $3{,}1 \times 10^{-11}$; (b) $[Cu^{2+}] = 2{,}6 \times 10^{-3}$; $[IO_3{}^-] = 5{,}3 \times 10^{-3}$

55. $1{,}8 \times 10^{-5}$ g $Pb(OH)_2$

57. $Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$ $\qquad K_{sp} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$

$1{,}23 \times 10^{-3}$ g $Mg(OH)_2$

59. El $MnCO_3$ se formará primero ya que tiene el menor valor de K_{sp} entre estos compuestos homólogos y por lo tanto es el menos soluble. El $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ será el último en precipitar ya que tiene el mayor valor de K_sp y es el más soluble. Valor K_{sp}.

62. cuando la cantidad de sólido es tan pequeña que no se produce una solución saturada

64. $1{,}8 \times 10^{-5}$ *M*

66. 5×10^{23}

68.

	$[Cd(CN)_4{}^{2-}]$	$[CN^-]$	$[Cd^{2+}]$
Concentración inicial (*M*)	0,250	0	0
Equilibrio (*M*)	0,250 − *x*	4*x*	*x*

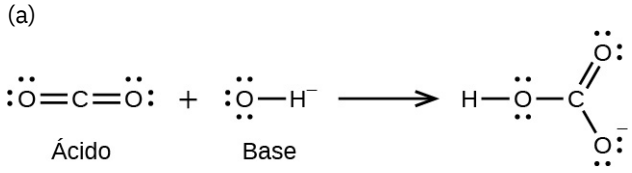
$[Cd^{2+}] = 9{,}5 \times 10^{-5}$ *M*; $[CN^-] = 3{,}8 \times 10^{-4}$ *M*

70. $[Co^{3+}] = 3{,}0 \times 10^{-6}$ *M*; $[NH_3] = 1{,}8 \times 10^{-5}$ *M*

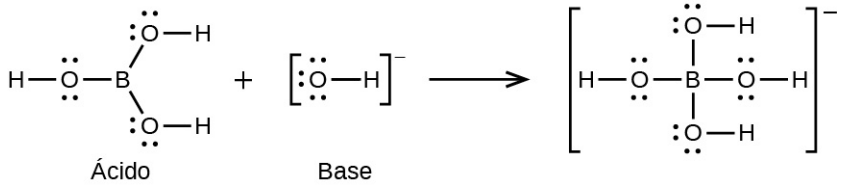
72. 1,3 g

74. 0,79 g

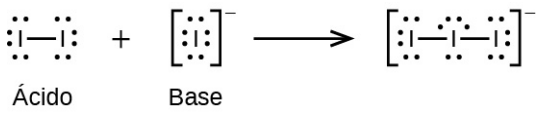
76. (a)



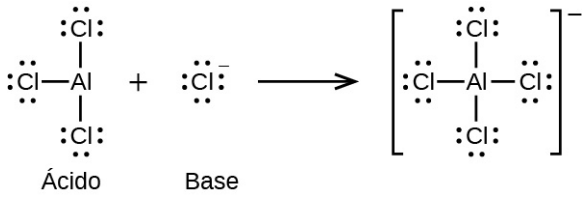
(b)



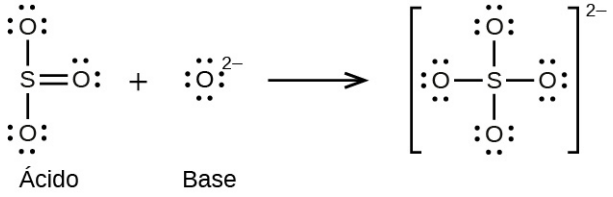
(c)



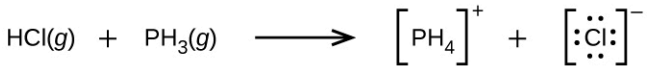
(d)

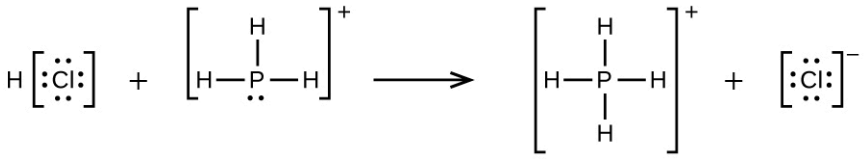


(e)

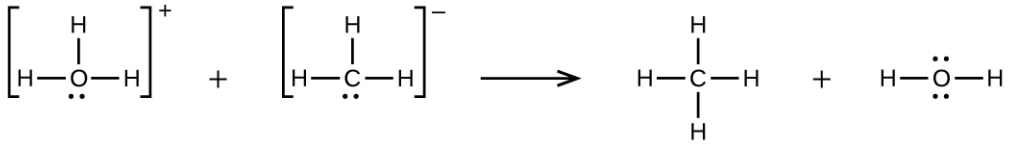


78. (a)

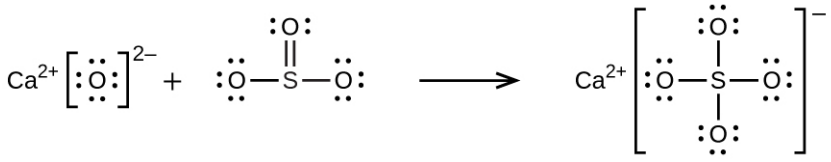




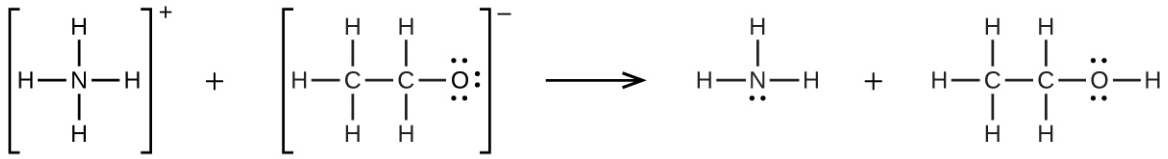
(b) $H_3O^+ + CH_3^- \longrightarrow CH_4 + H_2O$



(c) $CaO + SO_3 \longrightarrow CaSO4$



(d) $NH_4^+ + C_2H_5O^- \longrightarrow C_2H_5OH + NH_3$



80. 0,0281 g

82. $HNO_3(l) + HF(l) \longrightarrow H_2NO_3^+ + F^-$; $HF(l) + BF_3(g) \longrightarrow H^+ + BF_4$

84. (a) $H_3BO_3 + H_2O \longrightarrow H_4BO_4^- + H^+$; (b) Las formas electrónicas y moleculares son las mismas, ambas tetraédricas. (c) La estructura tetraédrica es consistente con la hibridación sp^3.

86. 0,014 *M*

88. $7{,}2 \times 10^{-15}$ *M*

90. $4{,}4 \times 10^{-22}$ *M*

93. $[OH^-] = 4{,}5 \times 10^{-6}$; $[Al^{3+}] = 2 \times 10^{-16}$ (solubilidad molar)

95. $[SO_4^{2-}] = 0{,}049\ M$; $[Ba^{2+}] = 4{,}7 \times 10^{-7}$ (solubilidad molar)

97. $[OH^-] = 7{,}6 \times 10^{-3}$ *M*; $[Pb^{2+}] = 2{,}1 \times 10^{-11}$ (solubilidad molar)

99. 7,66

101. (a) $K_{sp} = [Mg^{2+}][F^-]^2 = (1{,}21 \times 10^{-3})(2 \times 1{,}21 \times 10^{-3})^2 = 7{,}09 \times 10^{-9}$
(b) $7{,}09 \times 10^{-7}$ *M*
(c) Determine la concentración de Mg^{2+} y F^- que estará presente en el volumen final. Compare el valor del producto iónico $[Mg^{2+}][F^-]^2$ con la K_{sp}. Si este valor es mayor que la K_{sp}, se producirán precipitaciones.
$0{,}1000\ L \times 3{,}00 \times 10^{-3}\ M\ Mg(NO_3)_2 = 0{,}3000\ L \times M\ Mg(NO_3)_2$
$M\ Mg(NO_3)_2 = 1{,}00 \times 10^{-3}\ M$
$0{,}2000\ L \times 2{,}00 \times 10^{-3}\ M\ NaF = 0{,}3000\ L \times M\ NaF$
$M\ NaF = 1{,}33 \times 10^{-3}\ M$
producto iónico $= (1{,}00 \times 10^{-3})(1{,}33 \times 10^{-3})^2 = 1{,}77 \times 10^{-9}$ Este valor es menor que la K_{sp}, por lo que no se producirá precipitación.
(d) El MgF_2 es menos soluble a 27 °C que a 18 °C. Dado que el calor añadido actúa como un reactivo añadido, cuando aparece en el lado del producto, el principio de Le Châtelier establece que el equilibrio se desplazará hacia el lado de los reactivos para contrarrestar la tensión. En consecuencia, se disolverá menos reactivo. Esta situación se da en nuestro caso. Por lo tanto, la reacción es exotérmica.

103. BaF_2, $Ca_3(PO_4)_2$, ZnS; cada uno es una sal de un ácido débil, y el $[H_3O^+]$ del ácido perclórico reduce la concentración de equilibrio del anión, aumentando así la concentración de los cationes

105. Efecto sobre la cantidad de $CaHPO_4$ sólido, $[Ca^{2+}]$, $[OH^-]$: (a) aumento, aumento, disminución; (b) disminución, aumento, disminución; (c) sin efecto, sin efecto, sin efecto; (d) disminución, aumento, disminución; (e) aumento, sin efecto, sin efecto

Capítulo 16

1. Una reacción tiene una tendencia natural a producirse y tiene lugar sin el aporte continuo de energía de una fuente externa.

3. (a) espontáneo; (b) no espontáneo; (c) espontáneo; (d) no espontáneo; (e) espontáneo; (f) espontáneo

5. Aunque la oxidación de los plásticos es espontánea, el ritmo de oxidación es muy lento. Por lo tanto, los plásticos son cinéticamente estables y no se descomponen de forma apreciable ni siquiera durante periodos de tiempo relativamente largos.

7. Hay cuatro microestados iniciales y cuatro microestados finales.
$\Delta S = k \ln \frac{W_f}{W_i} = 1{,}38 \times 10^{-23}\ J/K \times \ln \frac{4}{4} = 0$

9. La probabilidad de que todas las partículas estén en un lado es $\frac{1}{32}$. Esta probabilidad es notablemente inferior al resultado de $\frac{1}{8}$ para el sistema de cuatro partículas. La conclusión a la que podemos llegar es que la probabilidad de que todas las partículas permanezcan en una sola parte del sistema disminuirá rápidamente a medida que el número de partículas aumente y, por ejemplo, la probabilidad de que todas las moléculas de gas se reúnan en un solo lado de una habitación a temperatura y presión ambiente es insignificante, dado que el número de moléculas de gas en la habitación es muy grande.

11. Solo hay un estado inicial. Para el estado final, la energía puede estar contenida en los pares A-C, A-D, B-C o B-D. Por lo tanto, hay cuatro estados finales posibles.
$\Delta S = k \text{ dentro } \left(\frac{W_f}{W_i}\right) = 1{,}38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times \ln\left(\frac{4}{1}\right) = 1{,}91 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

13. Las masas de estas moléculas sugerirían la tendencia opuesta en sus entropías. La tendencia observada es el resultado de la variación más significativa de la entropía con un estado físico. A temperatura ambiente, el I_2 es un sólido, el Br_2 es un líquido y Cl_2 es un gas.

15. (a) $C_3H_7OH(l)$, ya que es una molécula más grande (más compleja y más masiva) y, por lo tanto, se dispone de más microestados que describen sus movimientos a cualquier temperatura. (b) $C_2H_5OH(g)$, ya que se encuentra en estado gaseoso. (c) 2H(*g*), ya que la entropía es una propiedad extensiva y, por lo tanto, dos átomos de H (o dos moles de átomos de H) poseen el doble de entropía que un átomo (o un mol de átomos).

17. (a) Negativo. El sólido relativamente ordenado que precipita disminuye el número de iones móviles en la solución. (b) Negativo. Hay una pérdida neta de tres moles de gas de los reactivos a los productos. (c) Positivo. Hay un aumento neto de siete moles de gas de los reactivos a los productos.

19. $C_6H_6(l) + 7{,}5O_2(g) \longrightarrow 3H_2O(g) + 6CO_2(g)$
Hay 7,5 moles de gas inicialmente, y 3 + 6 = 9 moles de gas al final. Por lo tanto, es probable que la entropía aumente como resultado de esta reacción, y ΔS es positivo.

21. (a) 107 J/K; (b) -86,4 J/K; (c) 133,2 J/K; (d) 118,8 J/K; (e) -326,6 J/K; (f) -171,9 J/K; (g) -7,2 J/K

23. 100,6 J/K

25. (a) -198,1 J/K; (b) -348,9 J/K

27. Como $\Delta S_{univ} < 0$ a cada una de estas temperaturas, la fusión no es espontánea en ninguna de ellas. Los valores dados para la entropía y la entalpía son para el NaCl a 298 K. Se supone que estos no cambian significativamente a las temperaturas más altas utilizadas en el problema.

29. (a) 2,86 J/K; (b) 24,8 J/K; (c) -113,2 J/K; (d) -24,7 J/K; (e) 15,5 J/K; (f) 290,0 J/K

31. La reacción no es espontánea a temperatura ambiente.
Por encima de 400 K, ΔG se volverá negativo, y la reacción se volverá espontánea.

33. (a) 465,1 kJ no espontáneo; (b) -106,86 kJ espontáneo; (c) -291,9 kJ espontáneo; (d) -83,4 kJ espontáneo; (e) -406,7 kJ espontáneo; (f) -154,3 kJ espontáneo

35. (a) La energía libre estándar de formación es -1124,3 kJ/mol. (b) El cálculo coincide con el valor del Apéndice G porque la energía libre es una función de estado (al igual que la entalpía y la entropía), por lo que su cambio depende solo de los estados inicial y final, no del camino entre ellos.

37. (a) La reacción no es espontánea; (b) Por encima de 566 °C el proceso es espontáneo.

39. (a) $1{,}5 \times 10^2$ kJ; (b) -21,9 kJ; (c) -5,34 kJ; (d) -0,383 kJ; (e) 18 kJ; (f) 71 kJ

41. (a) $K = 41$; (b) $K = 0{,}053$; (c) $K = 6{,}9 \times 10^{13}$; (d) $K = 1{,}9$; (e) $K = 0{,}04$

43. En cada una de las siguientes, no se da el valor de ΔG a la temperatura de la reacción. Por lo tanto, debemos calcular ΔG a partir de los valores $\Delta H°$ y ΔS y luego calcular ΔG a partir de la relación $\Delta G = \Delta H° - T\Delta S°$. (a) $K = 1{,}07 \times 10^{-13}$; (b) $K = 2{,}51 \times 10^{-3}$; (c) $K = 4{,}83 \times 10^3$; (d) $K = 0{,}219$; (e) $K = 16{,}1$

45. El cambio de energía libre estándar es $\Delta G° = -RT \ln K = 4{,}84 \text{ kJ/mol}$. Cuando los reactivos y los productos están en sus estados estándar (1 bar o 1 atm), $Q = 1$. A medida que la reacción avanza hacia el equilibrio, la reacción se desplaza hacia la izquierda (la cantidad de productos disminuye mientras la cantidad de reactivos aumenta): $Q < 1$, y ΔG se vuelve menos positivo a medida que se acerca a cero. En equilibrio, $Q = K$, y $\Delta G = 0$.

47. La reacción será espontánea a temperaturas superiores a 287 K.

49. $K = 5{,}35 \times 10^{15}$; El proceso es exotérmico.

51. $1{,}0 \times 10^{-8}$ atm. Está es la presión máxima de los gases en las condiciones indicadas.

53. $x = 1{,}29 \times 10^{-5} \text{ atm} = P_{O_2}$

55. -0,16 kJ

56. (a) 22,1 kJ; (b) 98,9 kJ/mol

58. 90 kJ/mol

60. (a) En condiciones termodinámicas estándar, la evaporación no es espontánea; (b) $K_p = 0{,}031$; (c) La evaporación del agua es espontánea; (d) P_{H_2O} debe ser siempre inferior a K_p o a 0,031 atm. 0,031 atm representa el aire saturado de vapor de agua a 25 °C, o el 100 % de humedad.

62. (a) No espontáneo como $\Delta G° > 0$; (b) $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$,
$\Delta G = 1{,}7 \times 10^3 + \left(8{,}314 \times 310 \times \ln \frac{28}{120}\right) = -2{,}1 \text{ kJ}$. La reacción directa para producir F6P es

espontánea en estas condiciones.

64. ΔG es negativo ya que el proceso es espontáneo. ΔH es positivo ya que al enfriarse la solución, la disolución debe ser endotérmica. ΔS debe ser positivo ya que esto impulsa el proceso, y es lo que se espera para la disolución de cualquier compuesto iónico soluble.

66. (a) El aumento de la presión parcial de oxígeno producirá una disminución de Q y por lo tanto ΔG se vuelve más negativo. (b) El aumento de la presión parcial de oxígeno producirá una disminución de Q y por lo tanto ΔG se vuelve más negativo. (c) El aumento de la presión parcial de oxígeno producirá un aumento de Q y por lo tanto ΔG se vuelve más positivo.

Capítulo 17

1. (a) reducción; (b) oxidación; (c) oxidación; (d) reducción

3. (a) $F_2 + Ca \longrightarrow 2F^- + Ca^{2+}$; (b) $Cl_2 + 2Li \longrightarrow 2Li^+ + 2Cl^-$; (c) $3Br_2 + 2Fe \longrightarrow 2Fe^{3+} + 6Br^-$; (d) $MnO_4^- + 4H^+ + 3Ag \longrightarrow 3Ag^+ + MnO_2 + 2H_2O$

5. Oxidado: (a) Sn^{2+}; (b) Hg; (c) Al; reducido: (a) H_2O_2; (b) PbO_2; (c) $Cr_2O_7^{2-}$; agente oxidante: (a) H_2O_2; (b) PbO_2; (c) $Cr_2O_7^{2-}$; agente reductor: (a) Sn^{2+}; (b) Hg; (c) Al

7. Oxidado = agente reductor: (a) SO_3^{2-}; (b) $Mn(OH)_2$; (c) H_2; (d) Al; reducido = agente oxidante: (a) $Cu(OH)_2$; (b) O_2; (c) NO_3^-; (d) CrO_4^{2-}

9. En una solución básica, $[OH^-] > 1 \times 10^{-7}\ M > [H^+]$. El ion de hidrógeno no puede aparecer como reactivo porque su concentración es esencialmente cero. Si se produjera, reaccionaría instantáneamente con el exceso de ion de hidróxido para producir agua. Así, el ion de hidrógeno *no* debería aparecer como reactivo o producto en la solución básica.

11. (a) $Mg(s) \mid Mg^{2+}(aq) \| Ni^{2+}(aq) \mid Ni(s)$; (b) $Cu(s) \mid Cu^{2+}(aq) \| Ag^+(aq) \mid Ag(s)$; (c) $Mn(s) \mid Mn^{2+}(aq) \| Sn^{2+}(aq) \mid Sn(s)$; (d) $Pt(s) \mid Cu^+(aq), Cu^{2+}(aq) \| Au^{3+}(aq) \mid Au(s)$

13. (a) $Mg(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + Cu(s)$; (b) $2Ag^+(aq) + Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2Ag(s)$

15. Especies oxidadas = agente reductor: (a) Al(*s*); (b) NO(*g*); (c) Mg(*s*); y (d) $MnO_2(s)$; Especies reducidas = agente oxidante: (a) $Zr^{4+}(aq)$; (b) $Ag^+(aq)$; (c) $SiO_3^{2-}(aq)$; y (d) $ClO_3^-(aq)$

17. Sin el puente salino, el circuito estaría abierto (o roto) y no podría fluir la corriente. Con un puente salino, cada semicelda permanece eléctricamente neutra y la corriente puede fluir a través del circuito.

19. Los electrodos activos participan en la reacción de reducción-oxidación. Dado que los metales forman cationes, el electrodo perdería masa si los átomos de metal en el electrodo se oxidaran y pasaran a la solución. La oxidación se produce en el ánodo.

21. (a) +2,115 V (espontánea); (b) +0,4626 V (espontánea); (c) +1,0589 V (espontánea); (d) +0,727 V (espontánea)

23. $3Cu(s) + 2Au^{3+}(aq) \longrightarrow 3Cu^{2+}(aq) + 2Au(s)$; +1,16 V; espontánea

25. $3Cd(s) + 2Al^{3+}(aq) \longrightarrow 3Cd^{2+}(aq) + 2Al(s)$; -1,259 V; no espontánea

27. (a) 0 kJ/mol; (b) -83,7 kJ/mol; (c) +235,3 kJ/mol

29. (a) potencial estándar de celda: 1,50 V, espontánea; potencial de celda en las condiciones indicadas: 1,43 V, espontánea; (b) potencial estándar de celda: 1,405 V, espontánea; potencial de celda en las condiciones indicadas: 1,423 V, espontánea; (c) potencial estándar de celda: -2,749 V, no espontánea; potencial de celda en las condiciones indicadas: -2,757 V, no espontánea

31. (a) $1{,}7 \times 10^{-10}$; (b) $2{,}6 \times 10^{-21}$; (c) $4{,}693 \times 10^{21}$; (d) $1{,}0 \times 10^{-14}$

33. (a) ánodo: $Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-$ $\quad E^\circ_{\text{ánodo}} = 0{,}34\ \text{V}$; (b) $3{,}5 \times 10^{15}$; (c) $5{,}6 \times 10^{-9}\ M$

cátodo: $2 \times \left(Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)\right)$ $\quad E^\circ_{\text{cátodo}} = 0{,}7996\ \text{V}$

34. Las baterías son autónomas y tienen un suministro limitado de reactivos para gastar antes de morir. Alternativamente, los subproductos de la reacción de la batería se acumulan e interfieren con la reacción. Como una pila de combustible se reabastece constantemente de reactivos y los productos son expulsados, puede seguir funcionando mientras se suministren reactivos.

36. La E_{celda}, tal como se describe en la ecuación de Nernst, tiene un término que es directamente proporcional a la temperatura. A bajas temperaturas, este término disminuye, lo que da lugar a un menor voltaje de celda proporcionado por la batería al dispositivo, el mismo efecto que una batería que se agota.

38. Mg y Zn

40. Ambos ejemplos implican una protección catódica. El ánodo (de sacrificio) es el metal que se corroe (se oxida o reacciona). En el caso del hierro (-0,447 V) y del zinc (-0,7618 V), el zinc tiene un potencial de reducción estándar más negativo y, por lo tanto, sirve de ánodo. En el caso del hierro y el cobre (0,34 V), el hierro tiene el potencial de reducción estándar más pequeño y por eso se corroe (sirve de ánodo).

42. Aunque el potencial de reducción del litio lo haría capaz de proteger a los otros metales, este alto potencial también es indicativo de lo reactivo que es el litio; tendría una reacción espontánea con la mayoría de las sustancias. Esto significa que el litio reaccionaría rápidamente con otras sustancias, incluso con aquellas que no oxidarían el metal que intenta proteger. Una reactividad así significa que el ánodo de sacrificio se agotaría rápidamente y tendría que ser sustituido con frecuencia. (Razón adicional opcional: peligro de incendio en presencia de agua).

46. (a) $\begin{array}{l}\text{masa de Ca} = 69{,}1\text{ g}\\ \text{masa de Cl}_2 = 122\text{ g}\end{array}$; (b) $\begin{array}{l}\text{masa de Li} = 23{,}9\text{ g}\\ \text{masa de H}_2 = 3{,}48\text{ g}\end{array}$; (c) $\begin{array}{l}\text{masa de Al} = 31{,}0\text{ g}\\ \text{masa de Cl}_2 = 122\text{ g}\end{array}$; (d) $\begin{array}{l}\text{masa de Cr} = 59{,}8\text{ g}\\ \text{masa de Br}_2 = 276\text{ g}\end{array}$

48. 0,79 L

Capítulo 18

1. Todos los metales alcalinos tienen un solo electrón *s* en su capa más externa. En cambio, los metales alcalinotérreos tienen una subcapa *s* completa en su capa más externa. En general, los metales alcalinos reaccionan más rápidamente y son más reactivos que los correspondientes metales alcalinotérreos en el mismo periodo.

3.

$$\text{Na} + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{NaI}$$
$$2\text{Na} + \text{Se} \longrightarrow \text{Na}_2\text{Se}$$
$$2\text{Na} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{O}_2$$
$$\text{Sr} + \text{I}_2 \longrightarrow \text{SrI}_2$$
$$\text{Sr} + \text{Se} \longrightarrow \text{SrSe}$$
$$2\text{Sr} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{SrO}$$
$$2\text{Al} + 3\text{I}_2 \longrightarrow 2\text{AlI}_3$$
$$2\text{Al} + 3\text{Se} \longrightarrow \text{Al}_2\text{Se}_3$$
$$4\text{Al} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3$$

5. Las posibles formas de distinguir entre los dos incluyen la espectroscopia infrarroja por comparación de compuestos conocidos, una prueba de llama que da el color amarillo característico para el sodio (el estroncio tiene una llama roja), o la comparación de sus solubilidades en agua. A 20 °C, el NaCl se disuelve hasta $\frac{35{,}7\text{ g}}{100\text{ mL}}$ en comparación con $\frac{53{,}8\text{ g}}{100\text{ mL}}$ para $SrCl_2$. El calentamiento a 100 °C proporciona una prueba fácil, ya que la solubilidad del NaCl es $\frac{39{,}12\text{ g}}{100\text{ mL}}$, pero la del $SrCl_2$ es $\frac{100{,}8\text{ g}}{100\text{ mL}}$. La determinación de la densidad en un sólido es a veces difícil, pero hay suficiente diferencia (2,165 g/mL del NaCl y 3,052 g/mL del $SrCl_2$) como para que este método sea viable y quizás la prueba más fácil y menos costosa de realizar.

7. (a) $2\text{Sr}(s) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{SrO}(s)$; (b) $\text{Sr}(s) + 2\text{HBr}(g) \longrightarrow \text{SrBr}_2(s) + \text{H}_2(g)$; (c) $\text{Sr}(s) + \text{H}_2(g) \longrightarrow \text{SrH}_2(s)$; (d) $6\text{Sr}(s) + \text{P}_4(s) \longrightarrow 2\text{Sr}_3\text{P}_2(s)$; (e) $\text{Sr}(s) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{Sr(OH)}_2(aq) + \text{H}_2(g)$

9. 11 lb

11. Sí, el estaño reacciona con el ácido clorhídrico para producir hidrógeno gaseoso.

13. En el $PbCl_2$, el enlace es iónico, como indica su punto de fusión de 501 °C. En el $PbCl_4$, el enlace es covalente, como lo demuestra que sea un líquido inestable a temperatura ambiente.

15. $2\text{CsCl}(l) + \text{Ca}(g) \xrightarrow[\text{contracorriente}]{\text{columna de fraccionamiento a}} 2\text{Cs}(g) + \text{CaCl}_2(l)$

17. Cátodo (reducción): $2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Li}(l)$; Ánodo (oxidación): $2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2(g) + 2\text{e}^-$; Reacción global: $2\text{Li}^+ + 2\text{Cl}^- \longrightarrow 2\text{Li}(l) + \text{Cl}_2(g)$

19. 0,5035 g H_2

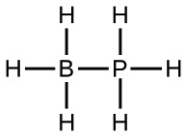
21. A pesar de su reactividad, el magnesio puede utilizarse en la construcción incluso cuando va a entrar en contacto con una llama, ya que se forma una capa de óxido protectora que impide la oxidación bruta. Una llama de alta intensidad provocará su rápida combustión solo si el metal está finamente subdividido o se presenta en una lámina fina.

23. Extracción del mineral: $\mathrm{AlO(OH)}(s) + \mathrm{NaOH}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \longrightarrow \mathrm{Na}\left[\mathrm{Al(OH)_4}\right](aq)$
Recuperación: $2\mathrm{Na}\left[\mathrm{Al(OH)_4}\right](s) + \mathrm{H_2SO_4}(aq) \longrightarrow 2\mathrm{Al(OH)_3}(s) + \mathrm{Na_2SO_4}(aq) + 2\mathrm{H_2O}(l)$
Sinterización: $2\mathrm{Al(OH)_3}(s) \longrightarrow \mathrm{Al_2O_3}(s) + 3\mathrm{H_2O}(g)$
Disuelva en $Na_3AlF_6(l)$ y electrolice: $\mathrm{Al^{3+}} + 3\mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{Al}(s)$

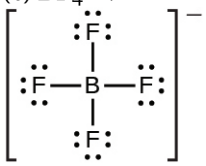
25. 25.83%

27. 39 kg

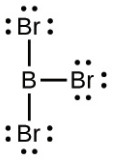
29. (a) H_3BPH_3:



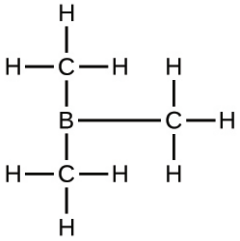
(b) BF_4^- :



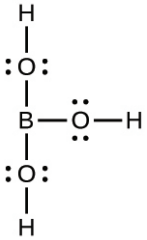
(c) BBr_3:



(d) $B(CH_3)_3$:



(e) $B(OH)_3$:



31. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 3d^0$.

33. (a) $(CH_3)_3SiH$: enlace sp^3 sobre el Si; la estructura es tetraédrica; (b) SiO_4^{4-} : enlace sp^3 sobre el Si; la estructura es tetraédrica; (c) Si_2H_6: enlace sp^3 sobre cada Si; la estructura es lineal a lo largo del enlace Si-Si; (d) $Si(OH)_4$: enlace sp^3 sobre el Si; la estructura es tetraédrica; (e) SiF_6^{2-} : enlace sp^3d^2 sobre el Si; la

estructura es octaédrica

35. (a) no polar; (b) no polar; (c) polar; (d) no polar; (e) polar

37. (a) dióxido de teluro u óxido de teluro(IV); (b) sulfuro de antimonio(III); (c) fluoruro de germanio(IV); (d) hidruro de silano o de silicio(IV); (e) hidruro de germanio(IV)

39. El boro solo dispone de orbitales *s* y *p*, que pueden albergar un máximo de cuatro pares de electrones. A diferencia del silicio, el boro no dispone de orbitales *d*.

41. (a) $\Delta H°$ = 87 kJ; $\Delta G°$ = 44 kJ; (b) $\Delta H°$ = -109,9 kJ; $\Delta G°$ = -154,7 kJ; (c) $\Delta H°$ = -510 kJ; $\Delta G°$ = -601,5 kJ

43. Una solución suave de ácido fluorhídrico disolvería el silicato y no dañaría el diamante.

45. En la molécula de N_2, los átomos de nitrógeno tienen un enlace σ y dos enlaces π que mantienen unidos a los dos átomos. La presencia de tres enlaces fuertes hace del N_2 una molécula muy estable. El fósforo es un elemento del tercer periodo y, como tal, no forma enlaces π de manera eficiente; por lo tanto, debe cumplir su requisito de enlace formando tres enlaces σ.

47. (a) H = 1+, C = 2+, y N = 3-; (b) O = 2+ y F = 1-; (c) As = 3+ y Cl = 1-

49. S < Cl < O < F

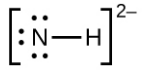
51. La electronegatividad de los no metales es mayor que la del hidrógeno. Por lo tanto, la carga negativa está mejor representada en el no metal, que tiene mayor tendencia a atraer electrones en el enlace hacia sí mismo.

53. El hidrógeno solo tiene un orbital con el que se puede unir a otros átomos. En consecuencia, solo se puede formar un enlace de dos electrones.

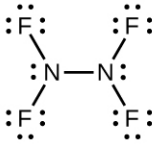
55. 0,43 g de H_2

57. (a) $Ca(OH)_2(aq) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l)$; (b) $CaO(s) + SO_2(g) \longrightarrow CaSO_3(s)$;
(c) $2NaHCO_3(s) + NaH_2PO_4(aq) \longrightarrow Na_3PO_4(aq) + 2CO_2(g) + 2H_2O(l)$

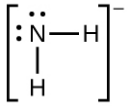
59. (a) NH^{2-}:



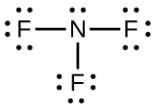
(b) N_2F_4:



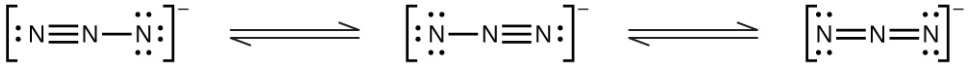
(c) NH_2^- :



(d) NF_3:

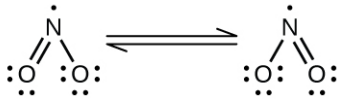


(e) N_3^- :



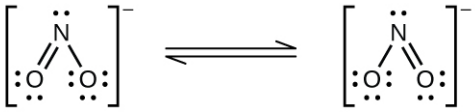
61. El amoníaco actúa como una base de Brønsted porque acepta fácilmente protones y como una base de Lewis porque tiene un par de electrones que donar.
Base de Brønsted: $NH_3 + H_3O^+ \longrightarrow NH_4^+ + H_2O$
Base de Lewis: $2NH_3 + Ag^+ \longrightarrow [H_3N{-}Ag{-}NH_3]^+$

63. (a) NO_2:



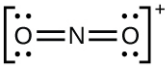
El nitrógeno está hibridado sp^2. La molécula tiene una geometría doblada con un ángulo de enlace del ONO de aproximadamente 120°.

(b) NO_2^- :



El nitrógeno está hibridado sp^2. La molécula tiene una geometría doblada con un ángulo de enlace del ONO ligeramente inferior a 120°.

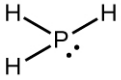
(c) NO_2^+ :



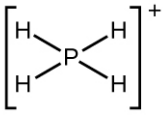
El nitrógeno está hibridado *sp*. La molécula tiene una geometría lineal con un ángulo de enlace del ONO de 180°.

65. El nitrógeno no puede formar una molécula NF_5 porque no tiene orbitales *d* para enlazar con los dos átomos de flúor adicionales.

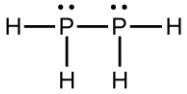
67. (a)



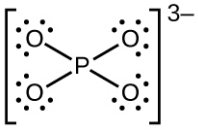
(b)



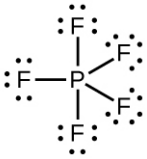
(c)



(d)



(e)

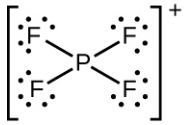


69. (a) $P_4(s) + 4Al(s) \longrightarrow 4AlP(s)$; (b) $P_4(s) + 12Na(s) \longrightarrow 4Na_3P(s)$; (c) $P_4(s) + 10F_2(g) \longrightarrow 4PF_5(l)$; (d) $P_4(s) + 6Cl_2(g) \longrightarrow 4PCl_3(l)$ o $P_4(s) + 10Cl_2(g) \longrightarrow 4PCl_5(l)$; (e) $P_4(s) + 3O_2(g) \longrightarrow P_4O_6(s)$ o $P_4(s) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$; (f) $P_4O_6(s) + 2O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$

71. 291 mL

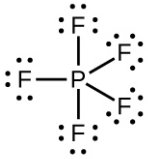
73. 28 toneladas

75. (a)



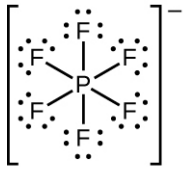
Tetraédrica

(b)



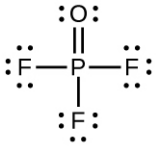
Bipirámide trigonal

(c)



Octaédrica

(d)



Tetraédrica

77. (a) P = 3+; (b) P = 5+; (c) P = 3+; (d) P = 5+; (e) P = 3-; (f) P = 5+

79. FrO_2

81. (a) $2Zn(s) + O_2(g) \longrightarrow 2ZnO(s)$; (b) $ZnCO_3(s) \longrightarrow ZnO(s) + CO_2(g)$; (c) $ZnCO_3(s) + 2CH_3COOH(aq) \longrightarrow Zn(CH_3COO)_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$; (d) $Zn(s) + 2HBr(aq) \longrightarrow ZnBr_2(aq) + H_2(g)$

83. $Al(OH)_3(s) + 3H^+(aq) \longrightarrow Al^{3+} + 3H_2O(l)$; $Al(OH)_3(s) + OH^- \longrightarrow \left[Al(OH)_4\right]^-(aq)$

85. (a) $Na_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(aq)$; (b) $Cs_2CO_3(s) + 2HF(aq) \longrightarrow 2CsF(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$; (c) $Al_2O_3(s) + 6HClO_4(aq) \longrightarrow 2Al(ClO_4)_3(aq) + 3H_2O(l)$; (d) $Na_2CO_3(aq) + Ba(NO_3)_2(aq) \longrightarrow 2NaNO_3(aq) + BaCO_3(s)$; (e) $TiCl_4(l) + 4Na(s) \longrightarrow Ti(s) + 4NaCl(s)$

87. El $HClO_4$ es el ácido más fuerte porque, en una serie de oxiácidos con fórmulas similares, cuanto más alta es la electronegatividad del átomo central, más fuerte es la atracción del átomo central por los electrones del oxígeno(s). La mayor atracción del electrón del oxígeno se traduce en una mayor atracción del oxígeno por los electrones del enlace O-H, lo que hace que el hidrógeno se libere más fácilmente. Cuanto más débil sea este enlace, más fuerte será el ácido.

89. Como el H_2SO_4 y el H_2SeO_4 son oxiácidos y sus átomos centrales tienen el mismo número de oxidación, la fuerza del ácido depende de la electronegatividad relativa del átomo central. Como el azufre es más electronegativo que el selenio, el H_2SO_4 es el ácido más fuerte.

91. SO_2, sp^2 4+; SO_3, sp^2, 6+; H_2SO_4, sp^3, 6+

93. SF_6: S = 6+; SO_2F_2: S = 6+; KHS: S = 2-

95. El azufre solo puede formar dobles enlaces a altas temperaturas (condiciones sustancialmente endotérmicas), lo que no ocurre con el oxígeno.

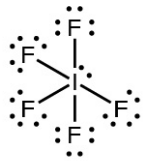
97. Hay muchas respuestas posibles, entre ellas: $\mathrm{Cu}(s) + 2\mathrm{H_2SO_4}(l) \longrightarrow \mathrm{CuSO_4}(aq) + \mathrm{SO_2}(g) + 2\mathrm{H_2O}(l)$ y $\mathrm{C}(s) + 2\mathrm{H_2SO_4}(l) \longrightarrow \mathrm{CO_2}(g) + 2\mathrm{SO_2}(g) + 2\mathrm{H_2O}(l)$

99. $5{,}1 \times 10^4$ g

101. El $SnCl_4$ no es una sal porque está enlazado covalentemente. Una sal debe tener enlaces iónicos.

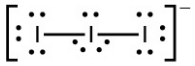
103. En los oxiácidos con fórmulas similares, la fuerza del ácido aumenta a medida que aumenta la electronegatividad del átomo central. El $HClO_3$ es más fuerte que el $HBrO_3$; el Cl es más electronegativo que el Br.

105. (a)



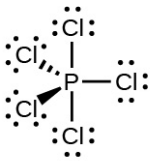
Pirámide cuadrada

(b)



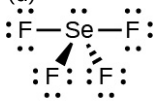
Lineal

(c)



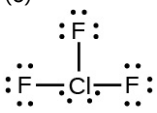
Bipiramide trigonal

(d)



Balancín

(e)



En forma de T

107. (a) trifluoruro de bromo; (b) bromato de sodio; (c) pentabromuro de fósforo; (d) perclorato de sodio; (e) hipoclorito de potasio

109. (a) I: 7+; (b) I: 7+; (c) Cl: 4+; (d) I: 3+; Cl: 1-; (e) F: 0

111. (a) hibridado sp^3d; (b) hibridado sp^3d^2; (c) hibridado sp^3; (d) hibridado sp^3; (e) hibridado sp^3d^2;

113. (a) no polar; (b) no polar; (c) polar; (d) no polar; (e) polar

115. La fórmula empírica es XeF_6, y las reacciones balanceadas son:

$$\mathrm{Xe}(g) + 3\mathrm{F_2}(g) \xrightarrow{\Delta} \mathrm{XeF_6}(s)$$
$$\mathrm{XeF_6}(s) + 3\mathrm{H_2}(g) \longrightarrow 6\mathrm{HF}(g) + \mathrm{Xe}(g)$$

Capítulo 19

1. (a) Sc: [Ar]$4s^2 3d^1$; (b) Ti: [Ar]$4s^2 3d^2$; (c) Cr: [Ar]$4s^1 3d^5$; (d) Fe: [Ar]$4s^2 3d^6$; (e) Ru: [Kr]$5s^2 4d^6$

3. (a) La: [Xe]$6s^2 5d^1$, La^{3+}: [Xe]; (b) Sm: [Xe]$6s^2 4f^6$, Sm^{3+}: [Xe]$4f^5$; (c) Lu: [Xe]$6s^2 4f^{14} 5d^1$, Lu^{3+}: [Xe]$4f^{14}$

5. Se utiliza el Al porque es el agente reductor más fuerte y la única opción de la lista que puede proporcionar una fuerza impulsora suficiente para convertir el La(III) en La.

7. Mo

9. La escoria de $CaSiO_3$ es menos densa que el hierro fundido, por lo que puede separarse fácilmente. Además, la capa de escoria flotante crea una barrera que impide que el hierro fundido se exponga al O_2, que volvería a oxidar el Fe a Fe_2O_3.

11. 2,57 %

13. 0,167 V

15. $E°$= -0,6 V, $E°$ es negativo por lo que esta reducción no es espontánea. $E°$= +1,1 V

17. (a) $Fe(s) + 2H_3O^+(aq) + SO_4{}^{2-}(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + SO_4{}^{2-}(aq) + H_2(g) + 2H_2O(l)$; (b) $FeCl_3(aq) + 3Na^+(aq) + 3OH^-(aq) \longrightarrow Fe(OH)_3(s) + 3Na^+(aq) + 3Cl^+(aq)$; (c) $Mn(OH)_2(s) + 2H_3O^+(aq) + 2Br^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2Br^-(aq) + 4H_2O(l)$; (d) $4Cr(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Cr_2O_3(s)$; (e) $Mn_2O_3(s) + 6H_3O^+(aq) + 6Cl^-(aq) \longrightarrow 2MnCl_3(s) + 9H_2O(l)$; (f) $Ti(s) + xsF_2(g) \longrightarrow TiF_4(g)$

19. (a) $Cr_2(SO_4)_3(aq) + 2Zn(s) + 2H_3O^+(aq) \longrightarrow 2Zn^{2+}(aq) + H_2(g) + 2H_2O(l) + 2Cr^{2+}(aq) + 3SO_4{}^{2-}(aq)$; (b) $4TiCl_3(s) + CrO_4{}^{2-}(aq) + 8H^+(aq) \longrightarrow 4Ti^{4+}(aq) + Cr(s) + 4H_2O(l) + 12Cl^-(aq)$; (c) En solución ácida entre pH 2 y pH 6, $CrO_4{}^{2-}$ forma $HCrO_4{}^-$, que está en equilibrio con el ion de dicromato. La reacción es $2HCrO_4{}^-(aq) \longrightarrow Cr_2O_7{}^{2-}(aq) + H_2O(l)$. A otros pH acídicos, la reacción es $3Cr^{2+}(aq) + CrO_4{}^{2-}(aq) + 8H_3O^+(aq) \longrightarrow 4Cr^{3+}(aq) + 12H_2O(l)$; (d) $8CrO_3(s) + 9Mn(s) \xrightarrow{\Delta} 4Cr_2O_3(s) + 3Mn_3O_4(s)$; (e) $CrO(s) + 2H_3O^+(aq) + 2NO_3{}^-(aq) \longrightarrow Cr^{2+}(aq) + 2NO_3{}^-(aq) + 3H_2O(l)$; (f) $CrCl_3(s) + 3NaOH(aq) \longrightarrow Cr(OH)_3(s) + 3Na^+(aq) + 3Cl^-(aq)$

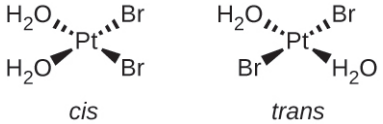
21. (a) $3Fe(s) + 4H_2O(g) \longrightarrow Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$; (b) $3NaOH(aq) + Fe(NO_3)_3(aq) \xrightarrow{H_2O} Fe(OH)_3(s) + 3Na^+(aq) + 3NO_3{}^-(aq)$; (c) $MnO^{4-} + 5Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe_3 + 4H_2O$; (d) $Fe(s) + 2H_3O^+(aq) + SO_4{}^{2-}(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + SO_4{}^{2-}(aq) + H_2(g) + 2H_2O(l)$; (e) $4Fe^{2+}(aq) + O_2(g) + 4HNO_3(aq) \longrightarrow 4Fe^{3+}(aq) + 2H_2O(l) + 4NO_3{}^-(aq)$; (f) $FeCO_3(s) + 2HClO_4(aq) \longrightarrow Fe(ClO_4)_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$; (g) $3Fe(s) + 2O_2(g) \xrightarrow{\Delta} Fe_3O_4(s)$

23. A medida que se añade CN^-,
$Ag^+(aq) + CN^-(aq) \longrightarrow AgCN(s)$
A medida que se añade más CN^-,
$Ag^+(aq) + 2CN^-(aq) \longrightarrow [Ag(CN)_2]^-(aq)$
$AgCN(s) + CN^-(aq) \longrightarrow [Ag(CN)_2]^-(aq)$

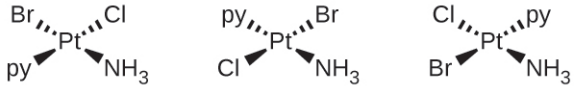
25. (a) Sc^{3+}; (b) Ti^{4+}; (c) V^{5+}; (d) Cr^{6+}; (e) Mn^{4+}; (f) Fe^{2+} y Fe^{3+}; (g) Co^{2+} y Co^{3+}; (h) Ni^{2+}; (i) Cu^+

27. (a) 4, $[Zn(OH)_4]^{2-}$; (b) 6, $[Pd(CN)_6]^{2-}$; (c) 2, $[AuCl_2]^-$; (d) 4, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$; (e) 6, $K[Cr(NH_3)_2Cl_4]$; (f) 6, $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$; (g) 6, $[Co(en)_2Br_2]NO_3$

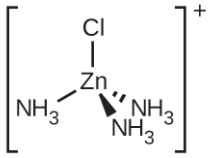
29. (a) $[Pt(H_2O)_2Br_2]$:



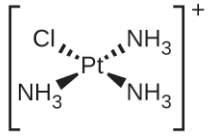
(b) $[Pt(NH_3)(py)(Cl)(Br)]$:



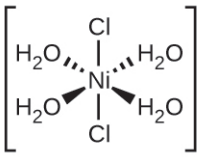
(c) $[Zn(NH_3)_3Cl]^+$:



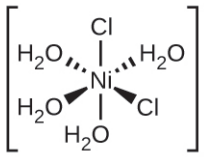
(d) $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$:



(e) $[Ni(H_2O)_4Cl_2]$:

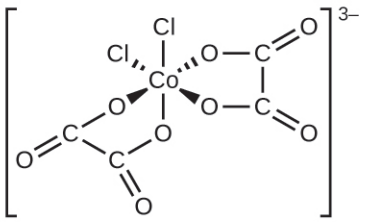


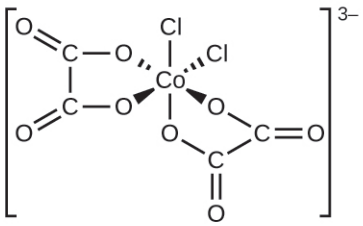
trans

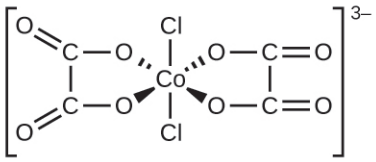


cis

(f) $[Co(C_2O_4)_2Cl_2]^{3-}$:



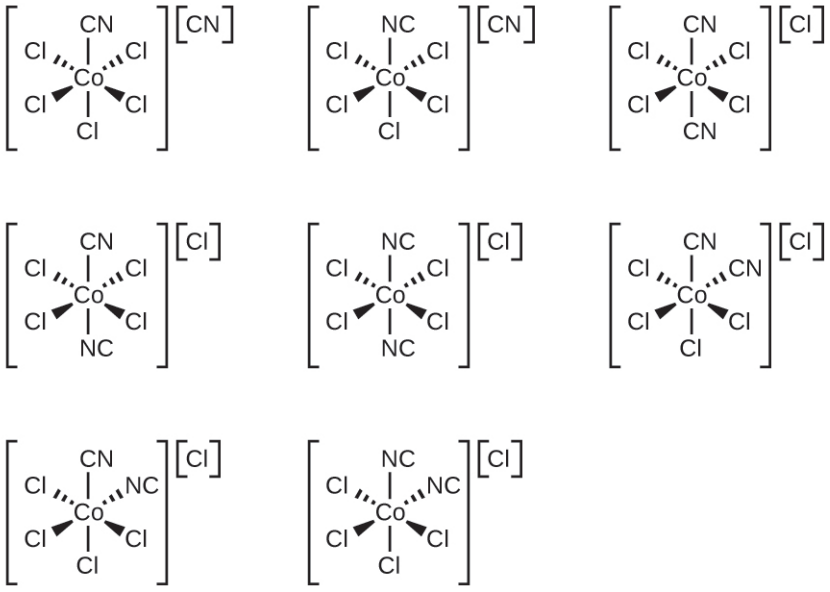




31. (a) ion de tricarbonatocobaltato(III); (b) ion de tetraaminecobre(II); (c) sulfato de tetraaminoibromocobalto(III); (d) tetraaminoplatino(II) tetracloroplatinato(II); (e) nitrato de *tris*-(etilendiamina)cromo(III); (f) diaminoibromopaladio(II); (g) pentaclorocuprato(II) de potasio; (h) diaminoiclorozinc(II)

33. (a) ninguno; (b) ninguno; (c) Los dos ligandos de Cl pueden ser *cis* o *trans*. Cuando son *cis*, también habrá un isómero óptico.

35.



37.



39. $[Co(H_2O)_6]Cl_2$ con tres electrones desapareados.

41. (a) 4; (b) 2; (c) 1; (d) 5; (e) 0

43. (a) $[Fe(CN)_6]^{4-}$; (b) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; (c) $[Mn(CN)_6]^{4-}$

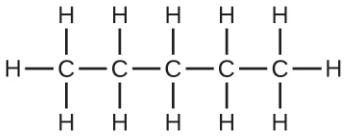
45. El complejo carece de electrones desapareados. El complejo no tiene ningún isómero geométrico, pero la imagen especular no es superpuesta, por lo que tiene un isómero óptico.

47. No. Au^+ tiene un subnivel 5*d* completo.

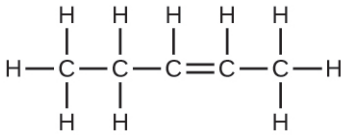
Capítulo 20

1. Hay varias series de respuestas; una es:

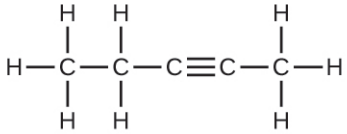
(a) C_5H_{12}



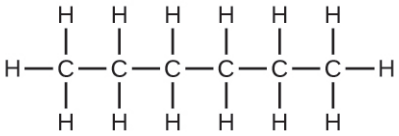
(b) C_5H_{10}



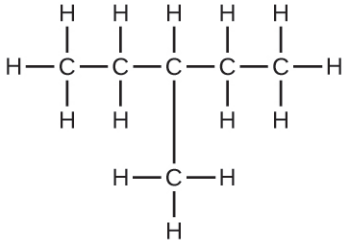
(c) C_5H_8



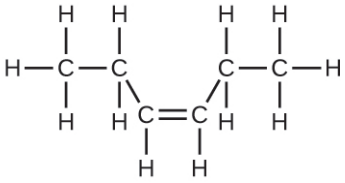
3. Ambas reacciones dan lugar a la incorporación de bromo en la estructura del producto. La diferencia es la forma en que se produce esa incorporación. En el hidrocarburo saturado, se rompe un enlace C-H existente y se puede formar un enlace entre el C y el Br. En el hidrocarburo insaturado, el único enlace roto en el hidrocarburo es el enlace π cuyos electrones pueden utilizarse para formar un enlace con uno de los átomos de bromo del Br_2 (los electrones del enlace Br-Br forman el otro enlace C-Br en el otro carbono que formaba parte del enlace π en el hidrocarburo insaturado de partida).
5. Los alcanos no ramificados tienen rotación libre sobre los enlaces C-C, lo que hace que todas las orientaciones de los sustituyentes sobre estos enlaces sean equivalentes, intercambiables por rotación. En los alquenos no ramificados, la incapacidad de rotar alrededor del enlace $\mathrm{C=C}$ da lugar a orientaciones fijas (invariables) de los sustituyentes, lo que permite la existencia de diferentes isómeros. Dado que estos conceptos se refieren a fenómenos a nivel molecular, esta explicación implica el ámbito microscópico.
7. Son el mismo compuesto porque cada uno es un hidrocarburo saturado que contiene una cadena no ramificada de seis átomos de carbono.
9. (a) C_6H_{14}



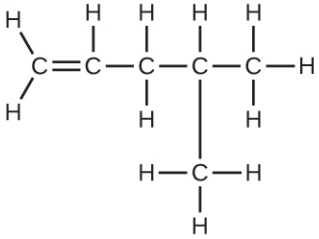
(b) C_6H_{14}



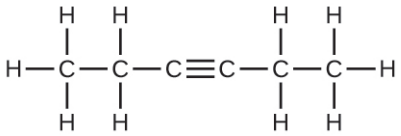
(c) C_6H_{12}



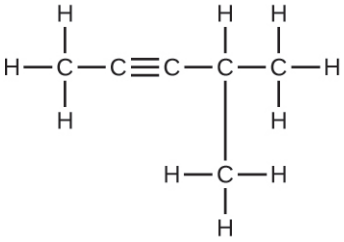
(d) C_6H_{12}



(e) C_6H_{10}

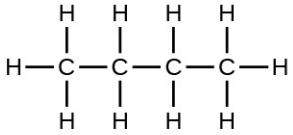


(f) C_6H_{10}

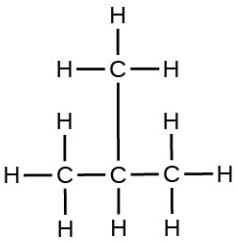


11. (a) 2,2-dibromobutano; (b) 2-cloro-2-metilpropano; (c) 2-metilbutano; (d) 1-buteno; (e) 4-fluoro-4-metil-1-octano; (f) *trans*-1-cloropropeno; (g) 4-metil-1-penteno

13.

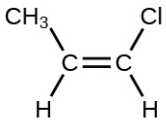


n-butano

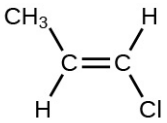


2-metilpropano

15.

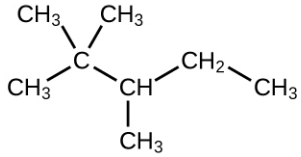


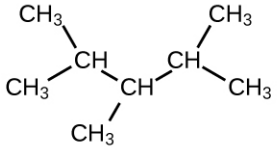
cis-

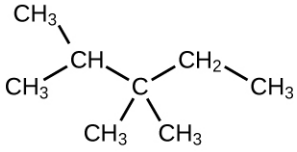


trans-

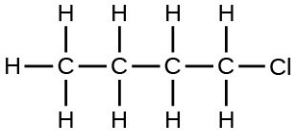
17. (a) 2,2,4-trimetilpentano; (b) 2,2,3-trimetilpentano, 2,3,4-trimetilpentano y 2,3,3-trimetilpentano:



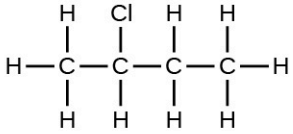




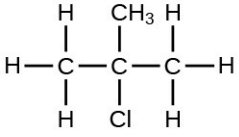
19.



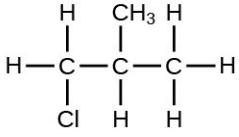
1-clorobutano



2-clorobutano

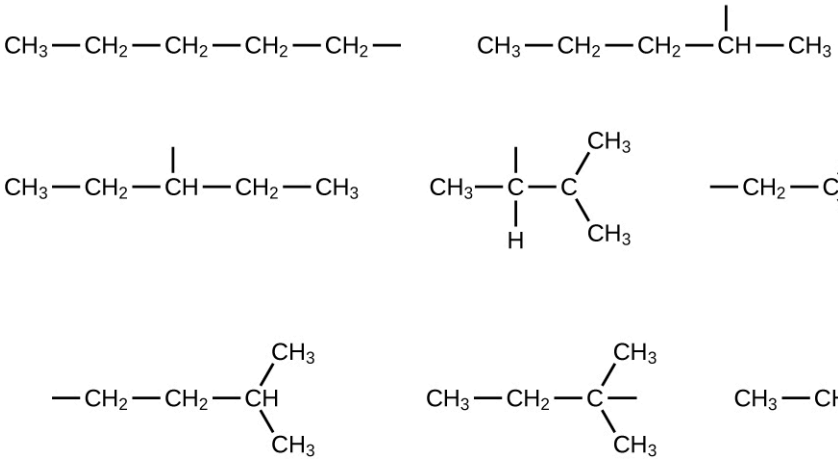


2-cloro-2-metilpropano

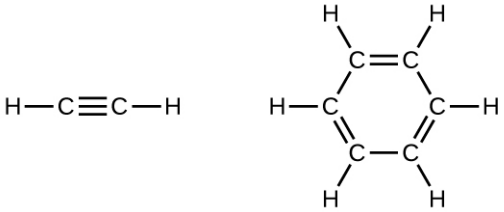


1-cloro-2-metilpropano
(1-cloro-2-metilpropano)

21. A continuación, se muestra la columna vertebral del carbono y el número apropiado de átomos de hidrógeno en forma condensada:

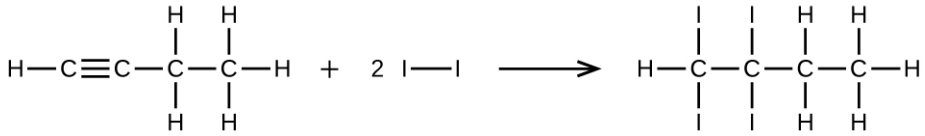


23.

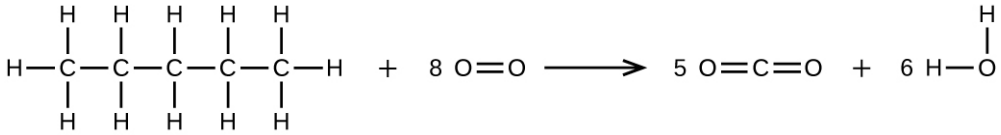


En el acetileno, el enlace utiliza híbridos *sp* en los átomos de carbono y orbitales *s* en los átomos de hidrógeno. En el benceno, los átomos de carbono están hibridados sp^2.

25. (a) $\mathrm{CH \equiv CCH_2CH_3 + 2I_2 \longrightarrow CHI_2CI_2CH_2CH_3}$



(b) $\mathrm{CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 + 8O_2 \longrightarrow 5CO_2 + 6H_2O}$



27. 65,2 g

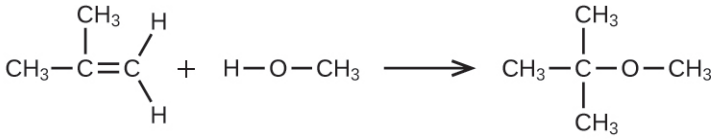
29. $9{,}328 \times 10^2$ kg

31. (a) alcohol etílico, etanol: CH_3CH_2OH; (b) alcohol metílico, metanol: CH_3OH; (c) etilenglicol, etanodiol: $HOCH_2CH_2OH$; (d) alcohol isopropílico, 2-propanol: $CH_3CH(OH)CH_3$; (e) glicerina, l,2,3-trihidroxipropano: $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$

33. (a) 1-etoxibutano, etil butil éter; (b) 1-etoxipropano, etil propil éter; (c) 1-metoxipropano, metil propil éter

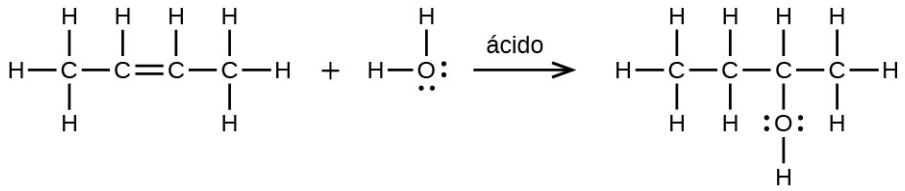
35. $HOCH_2CH_2OH$, dos grupos de alcohol; CH_3OCH_2OH, grupos de éter y alcohol.

37. (a)

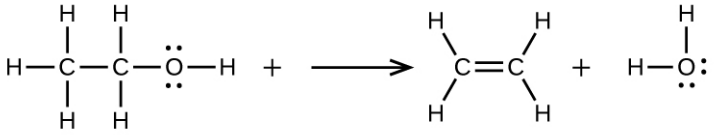


(b) $4{,}593 \times 10^2$ L

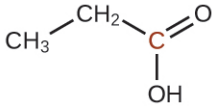
39. (a) $\mathrm{CH_3CH = CHCH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2CH(OH)CH_3}$



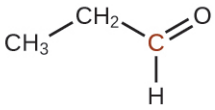
(b) $CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O$



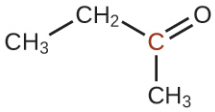
41. (a)



(b)



(c)

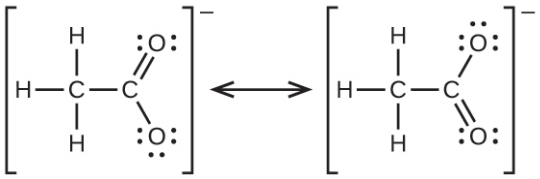


43. Una cetona contiene un grupo unido a dos átomos de carbono adicionales; por lo tanto, tiene que haber un mínimo de tres átomos de carbono.

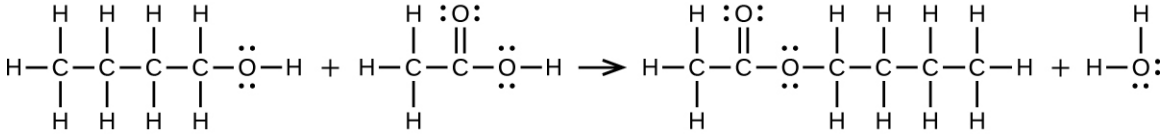
45. Dado que ambos son ácidos carboxílicos, cada uno contiene el grupo funcional –COOH y sus características. La diferencia es que la cadena de hidrocarburos de un ácido graso saturado no contiene dobles ni triples enlaces, mientras que la cadena de hidrocarburos de un ácido graso insaturado contiene uno o más enlaces múltiples.

47. (a) $CH_3CH(OH)CH_3$: todos los carbonos son tetraédricos; (b) CH_3COCH_3: los carbonos de los extremos son tetraédricos y el carbono central es trigonal plano; (c) CH_3OCH_3: todos son tetraédricos; (d) CH_3COOH: el carbono metilo es tetraédrico y el carbono ácido es trigonal plano; (e) $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CHCH_2$: todos son tetraédricos, salvo por los dos carbonos de la derecha, que son trigonal planos.

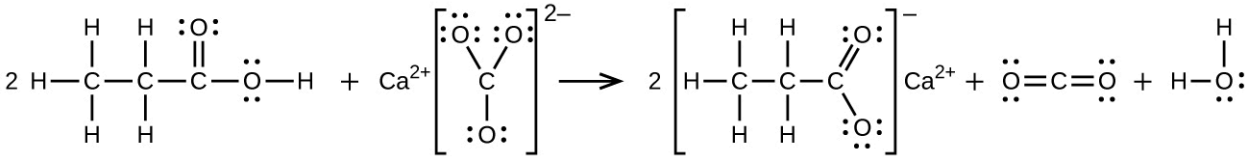
49.



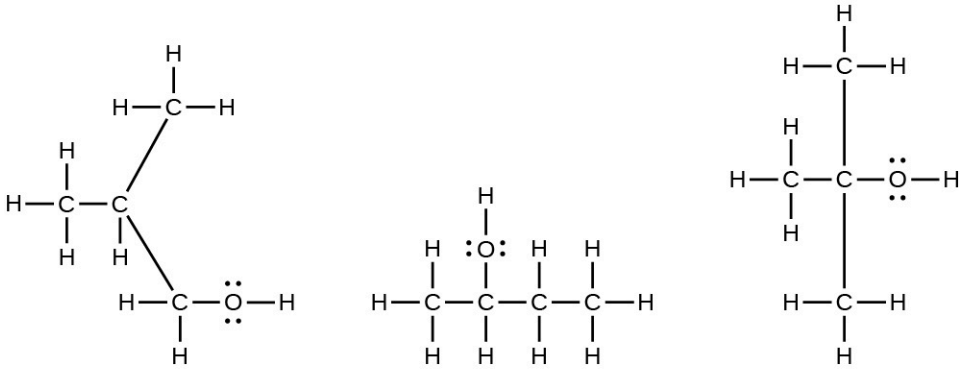
51. (a) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH + CH_3C(O)OH \longrightarrow CH_3C(O)OCH_2CH_2CH_2CH_3 + H_2O$:



(b) $2CH_3CH_2COOH + CaCO_3 \longrightarrow (CH_3CH_2COO)_2Ca + CO_2 + H_2O$:



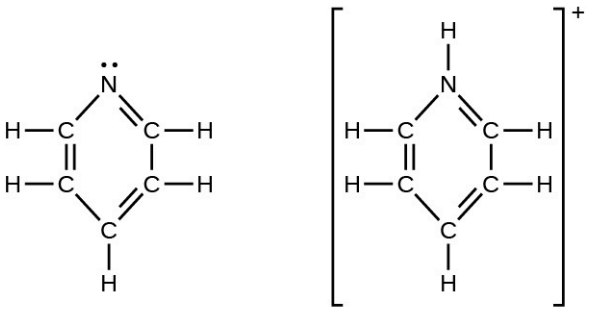
53.



Compuesto A Compuesto B Compuesto C

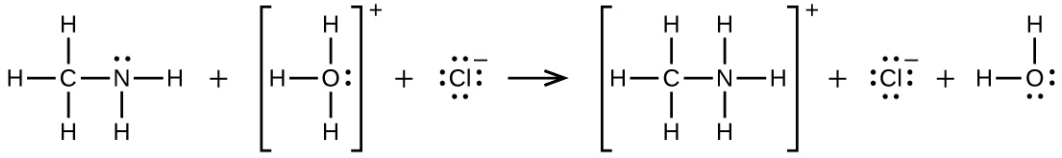
55. Trimetil amina: piramidal trigonal, sp^3; ion de trimetil amonio: tetraédrico, sp^3

57.



piridina, trigonal plana, sp^2 ion piridinio, trigonal plana, sp^2

59. $CH_3NH_2 + H_3O^+ \longrightarrow CH_3NH_3^+ + H_2O$



61. $CH_3\underline{C}H = \underline{C}HCH_3(sp^2) + Cl \longrightarrow CH_3\underline{C}H(Cl)H(Cl)CH_3(sp^3)$; $2\underline{C}_6H_6(sp^2) + 15O_2 \longrightarrow 12\underline{C}O_2(sp) + 6H_2O$

63. El carbono en CO_3^{2-}, inicialmente en sp^2, cambia de hibridación a sp en CO_2.

Capítulo 21

1. (a) sodio-24; (b) aluminio-29; (c) criptón-73; (d) iridio-194

3. (a) $^{34}_{14}Si$; (b) $^{36}_{15}P$; (c) $^{57}_{25}Mn$; (d) $^{121}_{56}Ba$

5. (a) $^{45}_{25}Mn^{+1}$; (b) $^{69}_{45}Rh^{+2}$; (c) $^{142}_{53}I^{-1}$; (d) $^{243}_{97}Bk$

7. Las reacciones nucleares cambian un tipo de núcleo por otro; los cambios químicos reorganizan los átomos. Las reacciones nucleares implican energías mucho mayores que las reacciones químicas y tienen cambios de masa medibles.

9. (a), (b), (c), (d) y (e)

11. (a) El nucleón es cualquier partícula contenida en el núcleo del átomo, por lo que puede referirse a protones y neutrones. (b) La partícula α es el producto de la radiactividad natural y es el núcleo de un átomo de helio. (c) La partícula β es el producto de la radiactividad natural y es un electrón de alta velocidad. (d) El positrón es una

partícula con la misma masa que un electrón, pero con carga positiva. (e) Los rayos gama componen una radiación electromagnética de alta energía y corta longitud de onda. (f) Nucleido es un término que se utiliza para referirse a un solo tipo de núcleo. (g) El número de masa es la suma del número de protones y el número de neutrones de un elemento. (h) El número atómico es el número de protones en el núcleo de un elemento.

13. (a) $^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{30}_{15}\mathrm{P} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$; (b) $^{239}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{242}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$; (c) $^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{17}_{8}\mathrm{O} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$; (d) $^{235}_{92}\mathrm{U} \longrightarrow {}^{96}_{37}\mathrm{Rb} + {}^{135}_{55}\mathrm{Cs} + 4{}^{1}_{0}\mathrm{n}$

15. (a) $^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{17}_{8}\mathrm{O} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$; (b) $^{14}_{7}\mathrm{C} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{14}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$; (c) $^{232}_{90}\mathrm{Th} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{233}_{90}\mathrm{Th}$; (d) $^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{239}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$

17. (a) 148,8 MeV por átomo; (b) 7,808 MeV/nucleón

19. Las partículas α (núcleos de helio), β (electrones), β^+ (positrones) y η (neutrones) pueden emitirse a partir de un elemento radiactivo, todos los cuales son partículas; también pueden emitirse rayos γ.

21. (a) conversión de un neutrón en un protón: $^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{1}_{1}\mathrm{p} + {}^{0}_{+1}\mathrm{e}$; (b) conversión de un protón en un neutrón; el positrón tiene la misma masa que un electrón y la misma magnitud de carga positiva, igual a la carga negativa que tiene el electrón; cuando el cociente n:p de un núcleo es demasiado bajo, un protón se convierte en un neutrón con la emisión de un positrón: $^{1}_{1}\mathrm{p} \longrightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{0}_{+1}\mathrm{e}$; (c) En un núcleo rico en protones, puede absorberse un electrón atómico interno. En términos sencillos, esto cambia un protón en un neutrón: $^{1}_{1}\mathrm{p} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} \longrightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{p}$

23. El electrón atraído hacia el núcleo se encontraba muy probablemente en el orbital 1*s*. Cuando un electrón cae desde un nivel de energía superior para sustituirlo, la diferencia de energía del electrón sustituto en sus dos niveles de energía se emite como un rayo X.

25. El manganeso-51 es más probable que decaiga por emisión de positrones. El cociente n:p para el Cr-53 es $\frac{29}{24}$ = 1,21; para el Mn-51, es $\frac{26}{25}$ = 1,04; para el Fe-59, es $\frac{33}{26}$ = 1,27. El decaimiento de positrones tiene lugar cuando el cociente n:p es bajo. El Mn-51 tiene el cociente n:p más bajo; por ende, es más probable que decaiga por emisión de positrones. Además, $^{53}_{24}\mathrm{Cr}$ es un isótopo estable, y $^{59}_{26}\mathrm{Fe}$ decae por emisión beta.

27. (a) decaimiento β; (b) decaimiento α; (c) emisión de positrones; (d) decaimiento β; (e) decaimiento α

29. $^{238}_{92}\mathrm{U} \longrightarrow {}^{234}_{90}\mathrm{Th} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$; $^{234}_{90}\mathrm{Th} \longrightarrow {}^{234}_{91}\mathrm{Pa} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}$; $^{234}_{91}\mathrm{Pa} \longrightarrow {}^{234}_{92}\mathrm{U} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}$; $^{234}_{92}\mathrm{U} \longrightarrow {}^{230}_{90}\mathrm{Th} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$ $^{230}_{90}\mathrm{Th} \longrightarrow {}^{226}_{88}\mathrm{Ra} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$ $^{226}_{88}\mathrm{Ra} \longrightarrow {}^{222}_{86}\mathrm{Rn} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$; $^{222}_{86}\mathrm{Rn} \longrightarrow {}^{218}_{84}\mathrm{Po} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$

31. La semivida es el tiempo necesario para que la mitad de los átomos de una muestra decaigan. Ejemplo (las respuestas pueden variar): Para el C-14, la semivida es de 5770 años. Una muestra de 10 g de C-14 contendría 5 g de C-14 después de 5770 años; una muestra de 0,20 g de C-14 contendría 0,10 g después de 5770 años.

33. $\left(\frac{1}{2}\right)^{0,04} = 0,973$ o el 97,3 %

35. 2×10^3 a

37. 0,12 h^{-1}

39. (a) 3.800 millones de años; (b) La roca sería más nueva que la edad calculada en la parte (a). Si el Sr estaba originalmente en la roca, la cantidad producida por el decaimiento radiactivo sería igual a la cantidad actual menos la cantidad inicial. Dado que esta cantidad sería menor que la utilizada para calcular la edad de la roca y la edad es proporcional a la cantidad de Sr, la roca sería más nueva.

41. $c = 0$. Esto revela que no pudo quedar Pu-239 desde la formación de la Tierra. En consecuencia, el plutonio ahora presente no pudo haberse formado con el uranio.

43. 17,5 MeV

45. (a) $^{212}_{83}\mathrm{Bi} \longrightarrow {}^{212}_{84}\mathrm{Po} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}$; (b) $^{8}_{5}\mathrm{B} \longrightarrow {}^{8}_{4}\mathrm{Be} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}$; (c) $^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{239}_{93}\mathrm{Np} + {}^{0}_{-1}\mathrm{Np}$, $^{239}_{93}\mathrm{Np} \longrightarrow {}^{239}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}$; (d) $^{90}_{38}\mathrm{Sr} \longrightarrow {}^{90}_{39}\mathrm{Y} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}$

47. (a) $^{241}_{95}\mathrm{Am} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{244}_{97}\mathrm{Bk} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$; (b) $^{239}_{94}\mathrm{Pu} + 15{}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{254}_{100}\mathrm{Fm} + 6{}^{0}_{-1}\mathrm{e}$; (c) $^{250}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{11}_{5}\mathrm{B} \longrightarrow {}^{257}_{103}\mathrm{Lr} + 4{}^{1}_{0}\mathrm{n}$; (d) $^{249}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{15}_{7}\mathrm{N} \longrightarrow {}^{260}_{105}\mathrm{Db} + 4{}^{1}_{0}\mathrm{n}$

49. Dos núcleos deberán colisionar para que se produzca la fusión. Se necesitan altas temperaturas para que los núcleos tengan la suficiente energía cinética para superar la fuerte repulsión resultante de sus cargas positivas.

51. El reactor nuclear consta de los siguientes elementos:

1. Un combustible nuclear. Un isótopo fisionable deberá estar presente en cantidades suficientes para mantener una reacción en cadena controlada. El isótopo radiactivo está contenido en tubos llamados varillas de combustible.
2. Un moderador. El moderador ralentiza los neutrones que producen las reacciones nucleares para que los

absorba el combustible y causar más reacciones nucleares.

3. Un refrigerante. El refrigerante transporta el calor de la reacción de fisión a una caldera y una turbina externas, donde se transforma en electricidad
4. Un sistema de control. El sistema de control consiste en varillas de control, colocadas entre las varillas de combustible para absorber neutrones, y se utiliza para ajustar el número de neutrones y mantener la velocidad de la reacción en cadena en un nivel seguro.
5. Un sistema de blindaje y contención. La función de este componente es proteger a los operarios de las radiaciones que emiten las reacciones nucleares y soportar las fuertes presiones resultantes de estas reacciones a alta temperatura.

53. La fisión del uranio genera calor, que se transporta a un generador de vapor externo (caldera). El vapor resultante hace girar una turbina que acciona un generador eléctrico.

55. La introducción de Ag^+ o Cl^- radiactivo en la solución que contiene la reacción indicada, con el consiguiente tiempo de equilibrio, producirá un precipitado radiactivo, inicialmente desprovisto de radiación.

57. (a) ${}^{133}_{53}\mathrm{I} \longrightarrow {}^{133}_{54}\mathrm{Xe} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}$; (b) 37,6 días

59. Las partículas alfa pueden detenerse con un blindaje muy fino, pero tienen un potencial ionizante mucho mayor que las partículas beta, los rayos X y los rayos γ. Cuando se inhala, no hay ninguna piel protectora que cubra las células de los pulmones, lo que posiblemente dañe el ADN de esas células y produzca cáncer.

61. (a) $7{,}64 \times 10^9$ Bq; (b) $2{,}06 \times 10^{-2}$ Ci

ÍNDICE

Símbolos

Δoct 963
σs*σs* orbital molecular 393

A

acción capilar 488
aceleradores de partículas 1044
acero 942
ácida 695
ácido 167
ácido binario 102
ácido de Brønsted-Lowry 692
ácido de Lewis 762
ácido triprótico 722
ácidos 96
ácidos carboxílicos 1004
ácidos débiles 168
ácidos dipróticos 720
ácidos fuertes 168
ácidos monopróticos 720
actínidos 87
actividad 579
aducto ácido-base de Lewis 762
afinidad electrónica 299
agente emulsificante 584
agente oxidante (oxidante) 173
agente reductor (reductor) 173
agujero octaédrico 523
agujero tetraédrico 523
agujeros 523
alcanos 980
aldehídos 1001
aleaciones 546
alótropos 864
alquenos 990
alquinos 994
amidas 1010
amorfa 870
amplitud 255
análisis cuantitativo 189
análisis de combustión 193
análisis de titulación 190
análisis dimensional 42
análisis gravimétrico 192
analito 190
anfifílicas 585
anfipáticas 693
anfóteras 693
ángulo de enlace 341
anhídridos de ácido 877
anhídridos de base 904
anión 72
anión bicarbonato 891
ánodo 819
ánodos de sacrificio 840
antimateria 1031
Arrhenius 692
atmósfera (atm) 415
átomo 18, 62
átomo donante 949
atracción dipolo-dipolo 480
atracción ion-dipolo 551
aumento del punto de ebullición 568
autoionización 693
Autumn 479

B

balanceada 159
Balmer 265
banda de estabilidad 1027
bar 415
barómetro 417
Bartlett 920
base 169
base de Brønsted-Lowry 692
base de Lewis 762
base diprótica 722
bases débiles 169
bases fuertes 169
básica 695
batería 832
batería de ácido-plomo 837
baterías alcalinas 834
baterías de ion de litio 836
becquerel (Bq) 1065
biocombustible 236
bismuto 864
Bohr 265, 266
Boltzmann 786
boratos 873
Born 275
Boyle 692
Bragg 528
bureta 190

C

calor (q) 212
caloría nutricional (Caloría) 228
calorías (cal) 213
calorimetría 218
calorímetro 218
calorímetro de bomba 227
cambio de energía libre (ΔG) 795
cambio de entalpía (ΔH) 231
cambio de entropía estándar (ΔS°) 793
cambio físico 23
cambio químico 24
cambios de energía libre estándar, ΔG° 797
capa de valencia 291
capacidad calorífica (C) 214
capacidad calorífica específica (c) 214
capacidad tampón 726
capas 275
captura de electrones 1035
carbonatos 890
carbonatos de hidrógeno 890
carga formal 330
carga nuclear efectiva, o Zeff 295
Carnot 785
catalizador heterogéneo 637
catalizador homogéneo 634
catalizadores 605
cationes 72
cátodo 819
celda de concentración 831
celda de Downs 865
celda de Hall-Héroult. 866
celda unitaria 514
celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo 517
celda unitaria cúbica centrada en la cara, todas ellas 517
celda unitaria cúbica simple 515

celdas galvánicas 819
celdas primarias 833
celdas secundarias 833
celdas voltaicas 819
Celsius (°C) 30
centímetro cúbico (cm3) 31
cero absoluto 425
cetonas 1001
Chadwick 71, 1032
ciclo de Born-Haber 339
cifras significativas 35
Clausius 785
cociente de reacción (Q) 658
coeficientes 158
coloides 581
combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA) 393
combustible nuclear 1051
complejo activado 624
complejos de alto espín 964
complejos de bajo espín 964
composición porcentual 129
compuesto iónico 93
compuestos 16
compuestos binarios 96
compuestos de coordinación 938, 949
compuestos moleculares 95
compuestos orgánicos 980
concentración 137
concentrada 137
condensación 491
configuración cis 955
configuración de electrones 284
configuración trans 955
congelación 497
constante de aumento del punto de ebullición 568
constante de disociación (Kd) 763
constante de equilibrio, K 661
constante de formación (Kf) 763
constante de ionización ácida, Ka 701
constante de ionización básica (Kb) 702
constante de los gases ideales 431
constante de velocidad 606
constante del descenso crioscópico 571
contador de centelleo 1064
contador Geiger 1064
corrosión 838
Cottrell 586
crenación 576
Crick 530
cristalografía de rayos X 528
Cronin 82
cuantización 259
cuarta serie de transición 936
cuerpo negro 260
Curie 1032
curio (Ci) 1065
curva de titulación 729

D

Dalton 19
Dalton (Da) 71
datación por radiocarbono 1040
datación radiométrica 1040
Davisson 272
Davy 692
De Broglie 271
Debye 579
decaimiento alfa (α) 1034
decaimiento beta (β) 1034
decaimiento radiactivo 1033
defecto de masa 1025
densidad 31
deposición 498
descenso crioscópico 571
desdoblamiento del campo cristalino 963
diagrama de fase 501
diagrama de orbitales moleculares 397
diagramas de orbitales 286
diagramas de reacción 625
diamagnéticos 392
difracción 528
difusión 447
dígitos significativos 35
dilución 140
diluida 137
dipolo inducido 476
dipolo instantáneo 476
disociación 552
dispersiones coloidales 581
distancia de enlace 341
disuelven 137
doble enlace 323
dominio macroscópico 12
dominio microscópico 13
dominio simbólico 13
dosímetros de radiación 1064
dosis de radiación absorbida (rad) 1065
dualidad onda-partícula 262

E

ecuación de Arrhenius 625
ecuación de Bragg 528
ecuación de Clausius-Clapeyron 494
ecuación de equivalencia entre masa y energía 1025
ecuación de Henderson-Hasselbalch 728
ecuación de Nernst 830
ecuación de Van der Waals 458
ecuación iónica completa 163
ecuación iónica neta 163
ecuación molecular 162
ecuación química 158
ecuaciones de velocidad 605
efecto de par inerte 313
efecto Tyndall 582
eficacia biológica relativa 1065
efusión 448
electrodo estándar de hidrógeno (Standard Hydrogen Electrode, SHE) 823
electrodo inerte 821
electrodos activos 821
electrólisis 841
electrolito débil 550
electrolito fuerte 550
electrolitos 550
electrón 67
electronegatividad 317
electrones centrales 288
electrones de valencia 288
elemento 62
elementos 16
elementos de tierras raras 937
elementos del bloque d 935
elementos del bloque f 935
elementos del grupo principal 87

elementos representativos 87, 856
elementos transuránicos 1046
emisión de positrones (decaimiento β+ 1035
emisión gama (emisión γ) 1034
empaquetamiento cúbico compacto (cubic closest packing, CCP) 518
empaquetamiento hexagonal más compacto (hexagonal closest packing, HCP 519
emulsión 583
enantiómeros 956
energía 210
energía cinética 211
energía de activación (Ea) 625
energía de apareamiento (P) 964
energía de enlace nuclear 1025
energía de enlace por nucleón 1029
energía de ionización 296
energía de red (ΔHred) 338
energía interna (U) 230
energía libre de Gibbs (G 795
energía libre estándar de formación ΔGf° 797
energía potencial 211
energía térmica 211
enlace covalente de coordinación 761
enlace covalente polar 317
enlace covalente puro 316
enlace de hidrógeno 481
enlace simple 322
enlaces covalentes 92, 315
enlaces iónicos 92, 311
enlaces sigma (enlaces σ) 376
entalpía (H) 231
Entalpía estándar de combustión 234
entalpía estándar de formación ΔHf°ΔHf° 237
entorno 218
entramado espacial 526
entropía (S) 785
entropías estándar (S°) 793
equilibrio 656
equilibrio dinámico 491
equilibrio heterogéneo 665
equilibrio homogéneo 663
equivalente en roentgen para el hombre (rem) 1065
esfera de coordinación 949
espacios intersticiales 513
espectro continuo 260
espectro electromagnético 255
espectros de líneas 264
esquemas de celdas 820
estado de oxidación 173
estado de transición 624
estado electrónico excitado 267
estado estándar 234
estado fundamental electrónico 267
estequiometría 179
ésteres 1004
estructura cúbica simple 515
estructura esquelética 981
estructura molecular 332, 343
éteres 998
etiqueta radiactiva 1057
exactitud 40
exceso de reactivo 185
expresión de velocidad 598

F

f son 277
factor de compresibilidad (Z) 457
factor de conversión de unidades 42
factor de frecuencia 625
factor de van't Hoff (i) 579
factores estequiométricos 179
Fahrenheit 46
fase dispersa 583
fijación del nitrógeno 893
fisible 1048
fisión 1046
fisionable 1048
fluido supercrítico 506
formas de resonancia 333
fórmula de masa 118
fórmula empírica 81
fórmula estructural 80
fórmula molecular 79
fotones 262
fotosíntesis 899
fracción molar (X) 439
Franklin 530
frecuencia 255
fuerza de dispersión 476
fuerza de dispersión de London 476
fuerza nuclear fuerte 1025
fuerzas adhesivas 488
fuerzas de cohesión 486
fuerzas de Van der Waals 476
fuerzas intermoleculares 474
Fuller 311, 879
función de estado 231
funciones de onda 275
fundición 940
fusión 497, 1055, 1056

G

galvanización 840
galvanoplastia 844
gas 14
gas ideal 431
gases inertes 87
gases nobles 87
Geiger 69
Geim 512, 880
gel 587
geometría de pares de electrones 343
Germer 272
Gibbs 795
Gouy 391
gray (Gy) 1065
Greaney 479
grupo alquilo 986
grupo carbonilo 1001
grupo funcional 990
grupos 85

H

Hall 866
haluros 917
haluros de hidrógeno 889
Hasselbalch 728
hemólisis 576
Henderson 728
hercio (Hz) 255
Héroult 866
hibridación 378
híbrido de resonancia 333

hidratos 98
hidrocarburos 234
hidrocarburos aromáticos 995
hidrocarburos saturados 980
hidrogenación 886
hidrometalurgia 943
hidróxidos 901
hipertónica 576
hipótesis 12
hipotónica 576
Hu 479
Hückel 579
Huygens 254

I

incertidumbre 35
indicadores 190
indicadores ácido-base 733
inmiscibles 559
insaturada 553
insolubles 164
interhalógenos 919
intermedios 629
intervalo de cambio de color 734
ion 72
iones espectadores 163
iones monoatómicos 91
iones poliatómicos 91
ionización de ácidos 692
ionización de la base 692
ionización secuencial 720
isoelectrónicos 296
isómeros 83
isómeros de coordinación 957
isómeros de enlace 957
isómeros de ionización 957
isómeros espaciales 84
isómeros estructurales 83
isómeros ópticos 956
isomorfos 518
isotónicas 576
isótopos 70
IUPAC 30, 985

J

julio (J) 213

K

kelvin (K) 30
kilogramo (kg) 30
Kohn 395

L

la ley de Avogadro 431
la ley de Graham de efusión 448
La molalidad 562
La molaridad (M) 137
lantánidos 87
Las aminas 1006
las estructuras de Lewis 322
Las vacantes 513
Lavoisier 435
Lewis 761
ley de acción de masas 661
ley de Amontons 424
ley de Boyle 429
ley de Charles 426
ley de conservación de la materia 15
ley de Gay-Lussac 424
ley de Henry 555, 557
ley de Hess 239, 242
ley de la composición constante 64
ley de las proporciones definidas 64
ley de las proporciones múltiples 65
ley de los gases ideales 431
ley de presiones parciales de Dalton 438
ley de Raoult 565
ley periódica 85
leyes 12
leyes de tasas integradas 612
leyes de velocidad 605
libras por pulgada cuadrada (psi) 415
ligando polidentado 950
ligandos 763, 949
ligandos bidentados 950
ligandos de campo débil 964
ligandos de campo fuerte 964
ligandos quelantes 950
lineal 342
líquido 14
litro (L) 31
London 476
longitud 29
longitud de enlace 315
longitud de onda 255
Los alcoholes 997
los calcógenos 87
los electronvoltios (eV 1026
los halógenos 87
los metales 856
Los oxianiones 91
Los sólidos iónicos 509

M

manómetro 418
Marsden 69
masa 15
masa atómica 77
masa crítica 1049
masa de fórmula empírica 134
masa molar 120
masa molecular 81
masa subcrítica 1049
masa supercrítica 1049
materia 14
Maxwell 254
mecánica cuántica 275
mecanismo de reacción 628
media reacción 172
medio de dispersión 583
membranas semipermeables 573
Mendeleev 85
metales 86
metales alcalinos 87
metales alcalinotérreos 87, 859
metales de transición 87
metales de transición interna 87
metales del grupo del platino 938
metales representativos 856
metálico central 949
metaloide 856
metaloides 86
método científico 12
método de factores de conversión 42
método de las velocidades iniciales 607
metro (m) 29
metro cúbico (m3) 31
Meyer 85
mezcla 17
mezcla heterogénea 17
mezcla homogénea 17

mezcla s-p 400
microestado 786
milicurio (mCi) 1065
mililitro (mL 31
Millikan 67
miscibles 558
modelo de Bohr 266
moderador nuclear 1051
mol 120
molécula 20
molécula polar 352
molecularidad 629
moléculas diatómicas homonucleares 393
moléculas hipervalentes 329
Molina 635
momento dipolar 352
momento dipolar de enlace 352
monodentado 950
ms 279

N

Nagaoka 68
neutra 695
neutrones 71
Newton 254
níquel-cadmio 835
nitratos 908
no electrolitos 550
no metales 86
nodo 376
nodos 259
nomenclatura 96
notaciones de celdas 820
Novoselov 512, 880
nucleido 1024
nucleido hija 1033
nucleido padre 1033
núcleo 69
nucleones 1024
número atómico (Z) 72
número cuántico de espín 279
número cuántico magnético 278
número cuántico principal 275
número cuántico secundario (de momento angular) 276
número de Avogadro (NA) 120
número de coordinación 515, 950
número de masa (A) 72
número de oxidación 173
número exacto 34
números cuánticos 270
números mágicos 1028

O

octaédrica 342
onda 254
ondas 258
ondas estacionarias 258
orbital atómico 276
orbital molecular (Ψ2) 392
orbital molecular de antienlace π* 394
orbital molecular de enlace pi (π) 394
orbital moleculars 393
orbitales d 276
orbitales de antienlace 393
orbitales de enlace 393
orbitales degenerados 279
orbitales degenerados. 394
orbitales híbridos 378
orbitales híbridos sp 379
orbitales híbridos sp2 380
orbitales híbridos sp3 382
orbitales híbridos sp3d 384
orbitales híbridos sp3d2 384
orbitales p 276
orbitales s 276
orbitales t2g 963
orbitaleseg 963
orden de enlace 398
orden de reacción global 606
órdenes de reacción 606
ósmosis 573
oxiácidos 103, 714
oxidación 172
óxidos 901
ozono 900

P

paramagnetismo 391
parcialmente miscibles 559
pares solitarios 322
partes por mil millones (ppb) 146
partes por millón (ppm) 146
partículas alfa 1031
partículas alfa (partículas α) 69
partículas beta 1031
pascal (Pa) 415
pasivación 857
paso limitante de la velocidad 630
patrones de interferencia 258
Pauling 318
periodos 85
peróxidos 901
Perrier 1033
peso 15
pH 695
pi (enlace π) 376
pila de combustible 838
pila seca 833
plasma 14
pnictógenos 87
pOH 695
polarizabilidad 477
polimorfos 874
porcentaje de ionización 701
porcentaje de masa 143
porcentaje de masa volumen 146
porcentaje de rendimiento 187
porcentaje de volumen 145
posición axial 345
posición ecuatorial 345
positrones 1031
potencial de electrodo (EX) 823
potencial de electrodo estándar, E°X 823
potencial estándar de celda, E°celda 822
potenciales de celda, Ecelda 822
precipitación selectiva 757
precipitará 164
precisión 40
presión 414
presión de vapor 491
presión de vapor del agua 441
presión hidrostática 417
presión osmótica (Π) 574
presión parcial 438
primera ley de termodinámica 230
primera serie de transición 936
principio Aufbau 285
principio de exclusión de Pauli

280
principio de incertidumbre de Heisenberg 274
principio de Le Châtelier 667
proceso cloro-álcali 904
proceso de Frasch 913
proceso de Haber 887
proceso de Ostwald 907
proceso de Pidgeon 867
proceso endotérmico 213
proceso espontáneo 547, 782
proceso exotérmico 213
proceso no espontáneo 782
proceso reversible 785
producto iónico del agua, Kw 693
productos 158
propiedad extensiva 25
propiedad física 23
propiedad intensiva 25
propiedad química 24
propiedades coligativas 561
protección catódica 840
protón 70
puente salino 819
punto crítico 506
punto de congelación 497
punto de ebullición 493
punto de ebullición normal 493
punto de equivalencia 190
punto de fusión 497
punto final 190
punto triple 504

Q

quelato 950
química 11
química nuclear 1024
quimioterapia 1058

R

radiación electromagnética 254
radiación ionizante 1061
radiación no ionizante 1061
radiactividad 1028
radicales libres 328
radio covalente 293
radioisótopo 1028
radioterapia 1058
radioterapia de haz externo 1058
radioterapia interna (braquiterapia) 1058
rayos catódicos 66
rayos gama (γ) 1031
RBE 1065
reacción ácido-base 167
reacción bimolecular 629
reacción de adición 993
reacción de neutralización 170
reacción de precipitación 164
reacción de sustitución 989
reacción elemental 628
reacción elemental termolecular 630
reacción en cadena 1048
reacción unimolecular 629
reacciones de combustión 175
reacciones de desplazamiento único (reemplazo) 175
reacciones de desproporción 877
reacciones de reducción-oxidación (redox) 174
reacciones nucleares 1030
reacciones reversibles 656
reactivo limitante 185
reactivos 158
reactor nuclear 1050
redondeo 36
reducción química 867
reduce 173
refrigerante del reactor 1052
regla de Hund 287
regla del octeto 322
rendimiento real 187
rendimiento teórico 187
resonancia 333
Rutherford 69, 266, 1032
Rydberg 265

S

sal 170
saturada 553
se superponen 374
Segre 1033
segunda ley de la termodinámica 791
segunda serie de transición 936
segundo (s) 31
semiceldas 819
semivida 1037
semivida de una reacción (t1/2) 620
serie de decaimiento radiactivo 1036
serie de lantánidos 936
serie de los actínidos 936
serie de los actinoides 936
serie de los lantanoides 936
serie espectroquímica 963
series 85
sievert (Sv) 1065
silicatos 875
símbolo de Lewis 321
símbolo químico 73
sistema 218
sistema de Atwater 229
sistema de contención 1053
Sistema Internacional de Unidades 28
Smalley 327, 879
sobresaturadas 553
Soddy 70
sólido 14
sólido cúbico centrado en el cuerpo (body-centered cubic, BCC) 517
sólido cúbico centrado en la cara (face-centered cubic, FCC) 518
sólidos amorfos 508
sólidos cristalinos 508
sólidos de red covalentes 510
sólidos metálicos 509
sólidos moleculares 510
Solomon 446
solubilidad 164, 553
solubles 164
solución 17
solución acuosa 137
solución ideal 547
soluto 137
solvatación 548
solvente 137
subcapa 276
sublimación 498
sulfatos 906
sulfatos de hidrógeno 906
sulfitos 906

sulfitos de hidrógeno 906
superconductor 947
superóxidos 901
suspensiones 581
sustancia pura 16
sustituyentes 985

T

tabla periódica 85
tampón 723
tasa inicial 599
tasa instantánea 599
tasa media 599
temperatura 45, 211
temperatura y presión estándar (STP 434
tensión superficial 487
Teoría ácido-base de Lewis 762
teoría atómica de Dalton 62
teoría cinética molecular 452
teoría de colisiones 624
teoría de los orbitales moleculares 392
teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (teoría VSEPR) 342
teoría del campo cristalino 962
teoría del enlace de valencia 374
teorías 12
tercera ley de la termodinámica 793
tercera serie de transición 936
termodinámica química 230
termoquímica 210
tetraédrica 342
Thomson 66
titulante 190
torr 417
trabajo (w) 210
trabajo de expansión 230
transmutación 1044
transmutación nuclear 1044
trayectoria libre media 447
trazador radiactivo 1056
trigonal bipiramidal 342
trigonal plana 342
triple enlace 323

U

unidad de carga fundamental (e) 71
unidad de masa atómica (uma o su equivalente u) 71
unidad de masa atómica unificada (u) 71
unidades 27
Unidades SI 28
urms 454

V

vaporización 491
varillas de control 1052
vector 352
velocidad de difusión 448
velocidad de reacción 598
velocidad media cuadrática 454
viscosidad 485
volumen 31
volumen molar estándar 434

W

Watson 530
Wilkins 530
Wohler 979

Y

Young 254