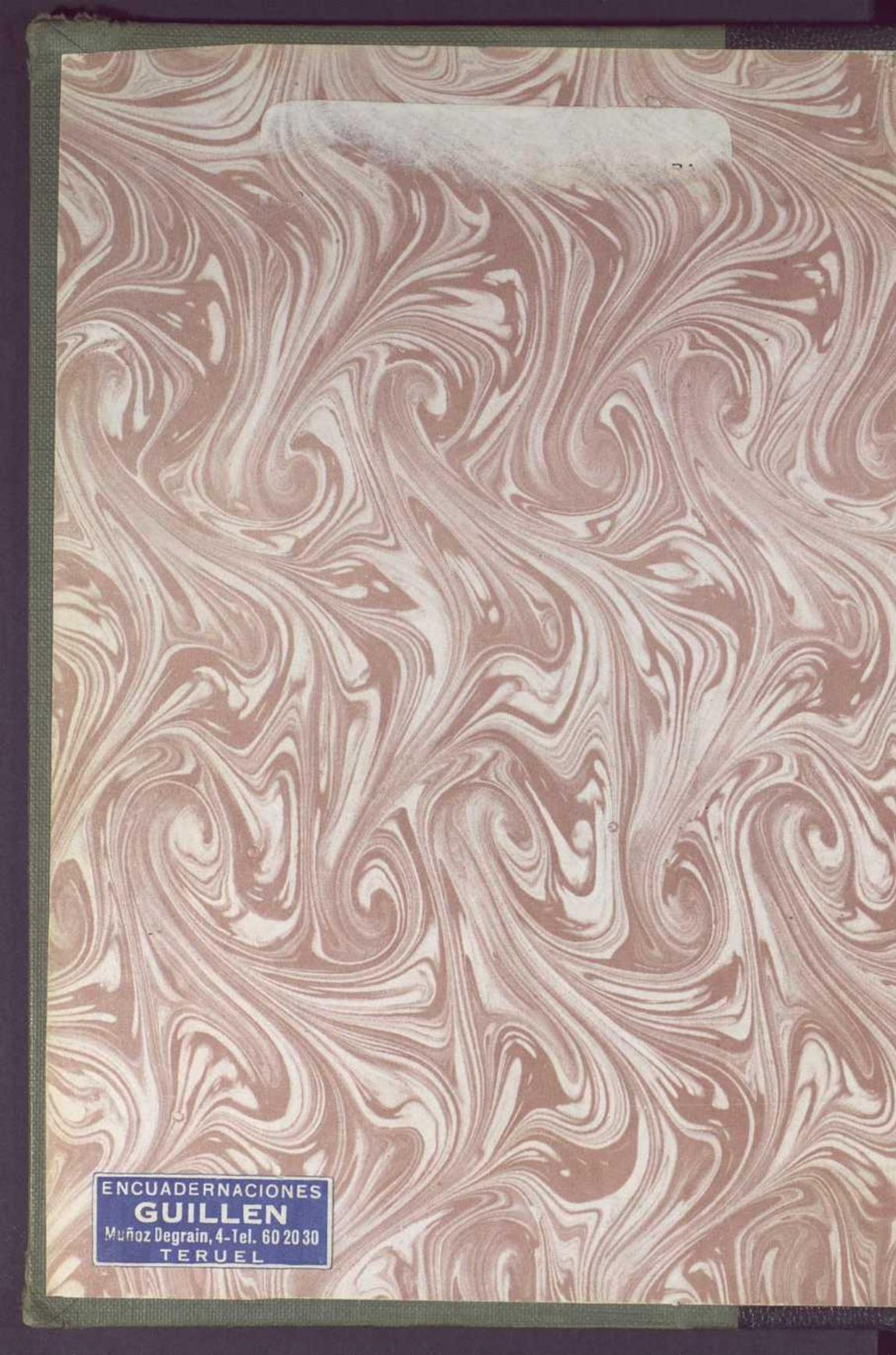
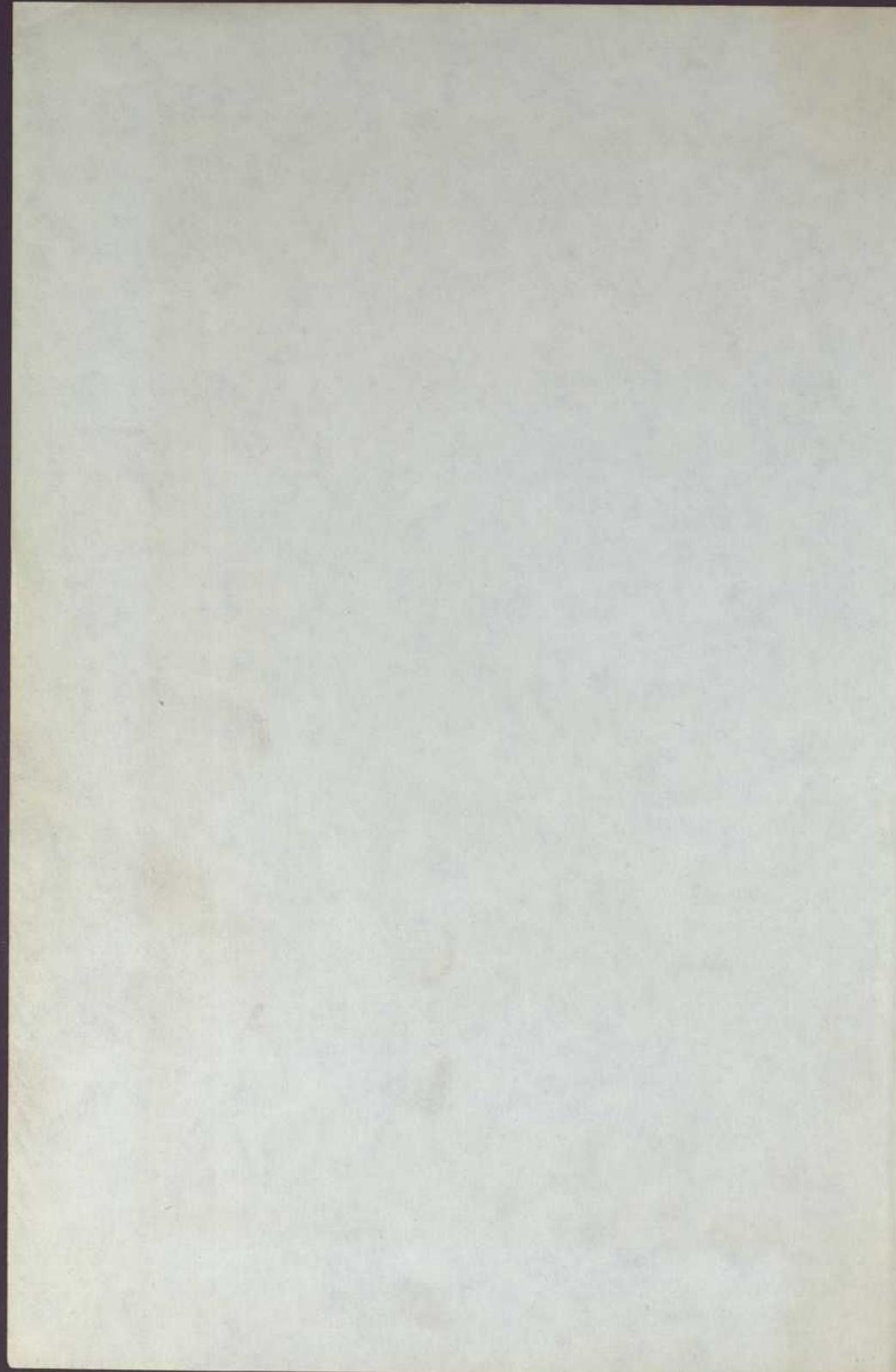


2

The background of the entire page is a classic marbled paper pattern, often referred to as a 'stone' or 'shell' pattern. It features intricate, swirling, and wavy lines in various shades of brown, tan, and cream, creating a complex, organic texture. A small, rectangular, off-white paper label is affixed to the top center of the page, but its text is illegible. In the bottom left corner, there is a blue rectangular label with white text.

ENCUADERNACIONES
GUILLEN
Muñoz Degrain, 4-Tel. 60 20 30
TERUEL





 GOBIERNO
DE ARAGON

Principios de Química
NO DESPECAR
ESTARTE
CENTRAL

N.T. 217402
C.B. 1432286

SAD-2462
MFP
PTE

K

Principios de Química

por LOREN G. HEPLER

CARNEGIE INSTITUTE OF TECHNOLOGY

~~A 18730~~
MR-11.101



EDITORIAL REVERTÉ, S. A.
BARCELONA - BUENOS AIRES - MÉXICO
MCMLXVIII

Título de la obra original

Chemical Principles

Editada por

BLAISDELL PUBLISHING COMPANY
New York - Toronto - London

Versión española por el

Dr. JOSE BELTRAN

Catedrático de la Facultad de Ciencias
de la Universidad de Valencia

© EDITORIAL REVERTÉ, S. A., 1968



PRÓLOGO

La obra Principios de Química ha sido escrita primordialmente para un curso universitario de primer año profesado ante alumnos que estén interesados seriamente en el estudio de la ingeniería o ciencia, incluyendo a los alumnos de biología y de estudios pre-médicos.

En mi opinión, este curso debe incluir los temas siguientes: (a) Discusiones de las estructuras atómicas y moleculares en el marco de la teoría cuántica, (b) aplicaciones químicas de la termodinámica, (c) un estudio de la cinética química en función de las ecuaciones de velocidad y de los mecanismos de reacción, y (d) una selección de reacciones químicas.

Casi todos los alumnos de primer curso de las universidades que se proponen concentrarse en el estudio de la Ciencia o la Ingeniería han realizado previamente algunos estudios de química. Sin embargo, la cantidad y nivel de tales cursos previos es bastante variable. Algunos alumnos han recibido los cursos tradicionales de las High Schools (bachillerato), mientras que otros han realizado los nuevos cursos del CHEM STUDY o CBA, y algunos, después de uno de estos cursos han profesado un segundo curso, ideado para subir el nivel de partida a base de un curso de química general del tipo ya universitario. Muchos de estos alumnos, además han estudiado los cursos de física tradicionales de las High Schools o el nuevo curso PSSC. Estos contactos previos de los alumnos con la química permiten que un autor o profesor presuma una familiarización de los alumnos con el vocabulario y los conceptos elementales de la química. Por otra parte, no sería realista el suponer que estos alumnos que han recibido una previa formación de diversa intensidad y con intereses distintos, hayan llegado a comprender a fondo la aplicación de estos conceptos elementales a problemas específicos. Por ello, en este texto hemos seguido el procedimiento de no omitir la discusión de los conceptos elementales y sus aplicaciones, pero la discusión de los mismos se presenta de forma más concisa y a un nivel superior al que ya poseen los alumnos por su formación previa. De esta forma queda más tiempo disponible para abordar el estudio de los temas correspondientes a la termodinámica, electroquímica y cinética.

El estudio de las reacciones químicas debe vincularse, en cuanto sea posible, con consideraciones estructurales y de termodinámica, y nos parece mejor considerar con cierto detalle la química de algunos elementos, que pasar ligeramente por la química de todos. Parte de la química descriptiva de los elementos comunes se estudia cualitativamente; después se completa el estudio de otras reacciones en función de las constantes de equilibrio, potenciales de oxidación, energías libres y calores de reacción. Se interpretan muchas de las propiedades y reacciones químicas en función de las configuraciones electrónicas, orbitales disponibles, energías de enlace, energías reticulares, energías de hidratación, etc. La relación entre la estructura electrónica y la situación de los elementos en el Sistema Periódico, se subraya mediante el uso del sistema periódico como medio para aprender y recordar la información química.

Como la Química es una materia ya muy extensa y que se encuentra en rápido crecimiento, el lograr una introducción satisfactoria a los principios químicos y al mismo tiempo una introducción sistemática a la química orgánica, requiere más tiempo del que se dispone en un curso del tipo de los que se supone que corresponden con un texto como éste. Por ello no he intentado la inclusión de una introducción sistemática tradicional a la química orgánica. Aun cuando no hay ningún capítulo que se titule «Química Orgánica», el texto contiene mucha información acerca de compuestos orgánicos y sus reacciones. Varias secciones del mismo se ocupan específicamente de las estructuras, reacciones o propiedades físicas de grupos importantes de compuestos orgánicos. Muchos de los ejemplos y problemas se refieren a compuestos orgánicos.

Son muchos los alumnos que aprenden la química de forma óptima mediante la resolución de problemas, bastante de los cuales suponen la realización de cálculos cuantitativos. Hay en el texto muchos problemas que se han planteado para ayudar al alumno a que adquiera práctica, y someta a prueba su habilidad para aplicar los conocimientos de los principios químicos que haya adquirido. Otros problemas pueden considerarse como introducciones al material tratado con más detalle después, o como materiales suplementarios para los mejores alumnos. En un Apéndice se dan las respuestas a algunos de los problemas.

Se usa la notación exponencial para representar los números grandes o pequeños, sin limitaciones, aunque realizando todos los esfuerzos posibles para que quede bien claro lo que se ha hecho. A partir del Capítulo 10 se usa algo de cálculo elemental. Se han realizado todo género de esfuerzos para explicar las operaciones matemáticas y el significado físico de tales operaciones. La formación matemática adecuada se puede lograr haciendo que el alumno curse simultáneamente estudios matemáticos adecuados.

Me place reconocer mi deuda con mis profesores de las Universidades de Kansas y de California, y con mis alumnos de la Universidad de Virginia y del Carnegie Institute of Technology. De los muchos alumnos que me han ayudado, debo men-

cionar específicamente a Bárbara Bashein, por su lectura crítica y mecanografiado de casi la mitad del manuscrito final. Mrs. Dorothy Ponsetto, Marilou Hrach y mi esposa me han ayudado también en la obtención de copias de las primeras redacciones y en el mecanografiado del manuscrito final.

Muchos amigos y colegas han leído partes de las distintas pruebas del manuscrito, haciéndome valiosas sugerencias. Me es grato manifestar mi gratitud a todos ellos, y concreta y particularmente a Stanley Angrist, Henry Bent, Leo Brewer, Paul Fugassi, Robert L. Graham, Z Z. Hugus, Jr., Edward L. King, Gilbert Mains, John Margrave, R. Bruce Martin, William McMillan, Paul Schatz, Richard Stein y Bart van't Riet.

LOREN G. HEPLER

CARNEGIE INSTITUTE OF TECHNOLOGY

The first part of the paper is devoted to a general discussion of the problem of the existence of a solution of the system of equations (1) in the case of a linear operator. It is shown that the system (1) has a solution if and only if the right-hand side of the system is orthogonal to the null space of the operator. This result is proved by using the method of Lagrange multipliers. The second part of the paper is devoted to the study of the stability of the solution of the system (1) with respect to the initial conditions. It is shown that the solution of the system (1) is stable with respect to the initial conditions if and only if the operator is dissipative. This result is proved by using the method of energy estimates.

It is shown that the system (1) has a solution if and only if the right-hand side of the system is orthogonal to the null space of the operator. This result is proved by using the method of Lagrange multipliers. The second part of the paper is devoted to the study of the stability of the solution of the system (1) with respect to the initial conditions. It is shown that the solution of the system (1) is stable with respect to the initial conditions if and only if the operator is dissipative. This result is proved by using the method of energy estimates.

It is shown that the system (1) has a solution if and only if the right-hand side of the system is orthogonal to the null space of the operator. This result is proved by using the method of Lagrange multipliers. The second part of the paper is devoted to the study of the stability of the solution of the system (1) with respect to the initial conditions. It is shown that the solution of the system (1) is stable with respect to the initial conditions if and only if the operator is dissipative. This result is proved by using the method of energy estimates.

It is shown that the system (1) has a solution if and only if the right-hand side of the system is orthogonal to the null space of the operator. This result is proved by using the method of Lagrange multipliers. The second part of the paper is devoted to the study of the stability of the solution of the system (1) with respect to the initial conditions. It is shown that the solution of the system (1) is stable with respect to the initial conditions if and only if the operator is dissipative. This result is proved by using the method of energy estimates.

It is shown that the system (1) has a solution if and only if the right-hand side of the system is orthogonal to the null space of the operator. This result is proved by using the method of Lagrange multipliers. The second part of the paper is devoted to the study of the stability of the solution of the system (1) with respect to the initial conditions. It is shown that the solution of the system (1) is stable with respect to the initial conditions if and only if the operator is dissipative. This result is proved by using the method of energy estimates.

ÍNDICE ANALÍTICO

1. INTRODUCCIÓN

EL LENGUAJE DE LA QUÍMICA	1
MATEMÁTICAS	3
MECÁNICA Y ELECTRICIDAD	17

2. ÁTOMOS

INTRODUCCIÓN	21
PARTÍCULAS SUBATÓMICAS	21
EL ÁTOMO NUCLEAR	28
ISÓTOPOS	28
NÚMEROS ATÓMICOS Y ELEMENTOS	30
PESOS ATÓMICOS	31
COMPOSICIÓN NUCLEAR	33
RADIOACTIVIDAD Y ESTRUCTURA ATÓMICA	35

3. ELECTRONES EN LOS ÁTOMOS

INTRODUCCIÓN	39
ORÍGENES DE LA TEORÍA DE LOS CUANTOS	39
TEORÍA DE BOHR SOBRE EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO	44
MECÁNICA CUÁNTICA	51
CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS DE LOS ÁTOMOS	54
ESTRUCTURA ATÓMICA Y TABLA PERIÓDICA	59

4. CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS Y COMPUESTOS QUÍMICOS

INTRODUCCIÓN	62
ENERGÍAS DE IONIZACIÓN	63
ELECTROAFINIDADES	66

X ÍNDICE ANALÍTICO

CRISTALES IÓNICOS	66
ENLACES POR PARES DE ELECTRONES	68
POLARIDAD DE LOS ENLACES COVALENTE	73
DIRECCIONES DE LOS ENLACES QUÍMICOS	75
HIBRIDACIÓN ORBITAL	76
RESONANCIA	79

p 5. GASES

INTRODUCCIÓN	83
LEYES DE LOS GASES IDEALES	83
LEYES COMBINADAS DE LOS GASES IDEALES	86
TEORÍA CINÉTICA MOLECULAR DE LOS GASES	89
LEY DE AVOGADRO Y PESOS ATÓMICOS	92
NÚMERO DE AVOGADRO	97
ESCALAS DE PESOS ATÓMICOS	99
UNA ECUACIÓN GENERAL DE LOS GASES IDEALES	100
MEZCLA DE GASÉS	104

6. REACCIONES QUÍMICAS

INTRODUCCIÓN	107
ECUACIONES CORRESPONDIENTES A LAS REACCIONES QUÍMICAS	107
RELACIONES PONDERALES EN LAS REACCIONES QUÍMICAS	114
RELACIONES ENTRE LOS VOLÚMENES EN LAS REACCIONES QUÍMICAS	116
AJUSTE DE LAS ECUACIONES QUÍMICAS	119

7. DISOLUCIONES

INTRODUCCIÓN	123
CONCENTRACIÓN	124
6 CONSIDERACIONES SOBRE LOS LÍQUIDOS	126
PROPIEDADES DE LAS DISOLUCIONES	128
DISOLUCIONES IDEALES—LEY DE RAOULT	132
LEY DE HENRY	134
DISOLUCIONES REALES	135
PUNTOS DE CONGELACIÓN DE LAS DISOLUCIONES	136
ELEVACIÓN DEL PUNTO DE EBULLICIÓN	139
PRESIÓN OSMÓTICA	139

DISOLUCIÓN DE ELECTRÓLITOS	140
ELECTRÓLITOS DÉBILES	143
SOLUBILIDAD	144
8. EL AGUA	
INTRODUCCIÓN	150
EL AGUA Y ALGUNA DE SUS PROPIEDADES	150
ÁCIDOS Y BASES	162
REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN EN DISOLUCIONES ÁCIDAS	165
REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN EN DISOLUCIONES BÁSICAS	168
9. HIDRÓGENO, OXÍGENO Y AZUFRE	
INTRODUCCIÓN	172
HIDRÓGENO	172
OXÍGENO	175
AZUFRE	180
ÓXIDOS Y SULFUROS ÁCIDOS Y BÁSICOS	184
UNA MIRADA HACIA ADELANTE	187
10. CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA	
X INTRODUCCIÓN	189
PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA	189
TRABAJO	191
CALOR	193
CALOR, ENERGÍA Y ENTALPÍA	193
CAPACIDAD CALORÍFICA	194
CALORES DE REACCIÓN	195
CALORES DE FORMACIÓN	197
ENERGÍAS DE ENLACE	203
RESUMEN	207
OTRA MIRADA HACIA ADELANTE	208
11. PROCESOS ESPONTANEOS Y EQUILIBRIO	
INTRODUCCIÓN	215
EQUILIBRIO	215
PROBABILIDAD Y ESPONTANEIDAD	217

ENTROPÍA Y CALOR	222
EL SEGUNDO PRINCIPIO	223
ENERGÍA LIBRE Y EQUILIBRIO	225
ENTROPÍA Y ENLACE POR HIDRÓGENO	231
REGLA DE TROUTON	232
12. ENERGÍA LIBRE Y EQUILIBRIO EN LAS REACCIONES QUÍMICAS	
INTRODUCCIÓN	236
CAMBIOS DE FASE	236
ENERGÍA LIBRE Y EQUILIBRIO EN LAS REACCIONES QUÍMICAS	243
USO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO	250
CONSTANTES DE EQUILIBRIO A VARIAS TEMPERATURAS	257
13. ALGUNAS REACCIONES QUÍMICAS	
INTRODUCCIÓN	266
REACCIONES DE ALGUNOS METALES	266
ALGUNAS SOLUBILIDADES	269
ALGUNOS IONES COMPLEJOS	271
REACCIONES DE ALGUNOS NO METALES	274
14. EQUILIBRIOS EN QUE INTERVIENEN SÓLIDOS Y DISOLUCIONES	
INTRODUCCIÓN	276
REACCIONES ENTRE SÓLIDOS Y GASES	276
REACCIONES EN DISOLUCIÓN	278
ÁCIDOS DÉBILES	280
DISOLUCIONES REGULADORAS	285
IONIZACIÓN DEL AGUA	287
LA ESCALA DE pH	288
BASES ACUOSAS	290
IONES ÁCIDOS DE LOS METALES	297
SOLUBILIDAD	298
15. QUÍMICA DE LOS METALES ALCALINOS Y ALCALINOTERREOS	
INTRODUCCIÓN	313

ESTADO NATURAL	313
PRODUCCIÓN Y REACCIONES DE LOS METALES	315
COMPUESTOS DE LOS METALES ALCALINOS	319
COMPUESTOS DE LOS METALES ALCALINOTÉRREOS	320
DUREZA DE LAS AGUAS	326
16. ELECTROQUÍMICA	
INTRODUCCIÓN	331
PILAS ELECTROQUÍMICAS	331
PILAS	339
TERMODINÁMICA DE LAS PILAS Y POTENCIALES DE OXIDACIÓN	343
CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA	356
17. QUÍMICA DE ALGUNOS NO METALES	
INTRODUCCIÓN	363
HALÓGENOS	363
HALUROS	367
COMPUESTOS E IONES HALÓGENO-OXÍGENO	374
COMPUESTOS CARBONO-HALÓGENO	379
NITRÓGENO	381
COMPUESTOS DE NITRÓGENO	384
QUÍMICA DEL AMONÍACO LÍQUIDO	390
COMPUESTOS DE CARBONO-NITRÓGENO	392
18. QUÍMICA DE LOS METALES DE TRANSICIÓN	
INTRODUCCIÓN	400
CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS DE LOS ÁTOMOS	400
COMPUESTOS DE CARBONILO DE LOS METALES DE TRANSICIÓN	407
ESTADOS DE OXIDACIÓN DE LOS METALES DE TRANSICIÓN	410
QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN	424
19. SÓLIDOS	
INTRODUCCIÓN	433
ESTRUCTURA DE LOS CRISTALES	434
METALES	449

	POLÍMEROS	455
	TERMODINÁMICA DE LOS SÓLIDOS	460
20.	CINÉTICA QUÍMICA	
	INTRODUCCIÓN	481
	EXPERIMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA	482
	ECUACIONES DE VELOCIDAD DE REACCIÓN	484
	TEORÍA DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN	493
	MECANISMO DE LAS REACCIONES QUÍMICAS	498
	VELOCIDADES DE REACCIÓN Y EQUILIBRIO	503
APÉNDICE I	<i>Dimensiones, unidades y constantes fundamentales</i>	511
APÉNDICE II	<i>Presiones de vapor del agua</i>	513
APÉNDICE III	<i>Datos termodinámicos</i>	514
APÉNDICE IV	<i>Constantes de equilibrio a 25°C</i>	518
APÉNDICE V	<i>Potenciales de oxidación normales para disoluciones acuosas a 25°C</i>	520
APÉNDICE VI	<i>Respuestas a los problemas</i>	527
	ÍNDICE ALFABÉTICO	529



ESTADO

INTRODUCCION

Principios de Química

EL RESERVA DE LA QUIMICA

La Química es la ciencia que estudia la composición, las propiedades y las transformaciones de la materia. Su objeto de estudio es la materia y sus cambios, así como las leyes que rigen estos cambios. La química se divide en varias ramas, como la química orgánica, la química inorgánica, la física química, la bioquímica, etc. En este libro se presentan los principios básicos de la química, desde la estructura atómica hasta las reacciones químicas y el equilibrio químico.

El libro está dividido en capítulos que tratan de los temas siguientes: 1. Estructura atómica y enlace químico. 2. Estequiometría. 3. Soluciones. 4. Equilibrio químico. 5. Cinética química. 6. Electroquímica. 7. Química orgánica. 8. Química inorgánica. 9. Química analítica. 10. Química ambiental. Este libro está diseñado para ser utilizado como texto de referencia y para el estudio de los temas mencionados.

El libro está escrito en un lenguaje claro y sencillo, con el fin de facilitar el aprendizaje de la química. Se han incluido ejemplos y problemas resueltos para ayudar al lector a comprender los conceptos y aplicarlos en situaciones prácticas. Este libro es una excelente herramienta para el estudio de la química y para el desarrollo de habilidades de pensamiento crítico y resolución de problemas.

Este libro es una obra de la Biblioteca Pública de Chile, que tiene el honor de publicar este libro en forma de regalo, de acuerdo a la Ley N.º 17.336, de 1979, que establece la creación de la Biblioteca Pública de Chile. Este libro es una obra de la Biblioteca Pública de Chile, que tiene el honor de publicar este libro en forma de regalo, de acuerdo a la Ley N.º 17.336, de 1979, que establece la creación de la Biblioteca Pública de Chile.

INTRODUCTION	1
CHAPTER I. THE HISTORY OF CHEMISTRY	10
CHAPTER II. THE HISTORY OF AGRICULTURE	20
CHAPTER III. THE HISTORY OF MANUFACTURES	30
CHAPTER IV. THE HISTORY OF COMMERCE	40
CHAPTER V. THE HISTORY OF THE ARTS	50
CHAPTER VI. THE HISTORY OF THE SCIENCES	60
CHAPTER VII. THE HISTORY OF THE LETTERS	70
CHAPTER VIII. THE HISTORY OF THE POLITICS	80
CHAPTER IX. THE HISTORY OF THE LAWS	90
CHAPTER X. THE HISTORY OF THE MORALS	100
CHAPTER XI. THE HISTORY OF THE RELIGIONS	110
CHAPTER XII. THE HISTORY OF THE PHILOSOPHY	120
CHAPTER XIII. THE HISTORY OF THE METAPHYSICS	130
CHAPTER XIV. THE HISTORY OF THE MATHEMATICS	140
CHAPTER XV. THE HISTORY OF THE ASTRONOMY	150
CHAPTER XVI. THE HISTORY OF THE PHYSICS	160
CHAPTER XVII. THE HISTORY OF THE METEOROLOGY	170
CHAPTER XVIII. THE HISTORY OF THE ACOUSTICS	180
CHAPTER XIX. THE HISTORY OF THE OPTICS	190
CHAPTER XX. THE HISTORY OF THE PNEUMATICS	200
CHAPTER XXI. THE HISTORY OF THE AERIAL MECHANICS	210
CHAPTER XXII. THE HISTORY OF THE HYDRAULICS	220
CHAPTER XXIII. THE HISTORY OF THE PNEUMATICS	230
CHAPTER XXIV. THE HISTORY OF THE ACOUSTICS	240
CHAPTER XXV. THE HISTORY OF THE OPTICS	250
CHAPTER XXVI. THE HISTORY OF THE PNEUMATICS	260
CHAPTER XXVII. THE HISTORY OF THE AERIAL MECHANICS	270
CHAPTER XXVIII. THE HISTORY OF THE HYDRAULICS	280
CHAPTER XXIX. THE HISTORY OF THE PNEUMATICS	290
CHAPTER XXX. THE HISTORY OF THE ACOUSTICS	300
CHAPTER XXXI. THE HISTORY OF THE OPTICS	310
CHAPTER XXXII. THE HISTORY OF THE PNEUMATICS	320
CHAPTER XXXIII. THE HISTORY OF THE AERIAL MECHANICS	330
CHAPTER XXXIV. THE HISTORY OF THE HYDRAULICS	340
CHAPTER XXXV. THE HISTORY OF THE PNEUMATICS	350
CHAPTER XXXVI. THE HISTORY OF THE ACOUSTICS	360
CHAPTER XXXVII. THE HISTORY OF THE OPTICS	370
CHAPTER XXXVIII. THE HISTORY OF THE PNEUMATICS	380
CHAPTER XXXIX. THE HISTORY OF THE AERIAL MECHANICS	390
CHAPTER XL. THE HISTORY OF THE HYDRAULICS	400
CHAPTER XLI. THE HISTORY OF THE PNEUMATICS	410
CHAPTER XLII. THE HISTORY OF THE ACOUSTICS	420
CHAPTER XLIII. THE HISTORY OF THE OPTICS	430
CHAPTER XLIV. THE HISTORY OF THE PNEUMATICS	440
CHAPTER XLV. THE HISTORY OF THE AERIAL MECHANICS	450
CHAPTER XLVI. THE HISTORY OF THE HYDRAULICS	460
CHAPTER XLVII. THE HISTORY OF THE PNEUMATICS	470
CHAPTER XLVIII. THE HISTORY OF THE ACOUSTICS	480
CHAPTER XLIX. THE HISTORY OF THE OPTICS	490
CHAPTER L. THE HISTORY OF THE PNEUMATICS	500

Principios de Quimica

INTRODUCCIÓN

EL LENGUAJE DE LA QUÍMICA

La definición de la Química, tal como la daría un diccionario, es: «la ciencia que trata de la composición de las sustancias y de las transformaciones que experimentan». Algunos químicos y estudiosos han definido la química como «lo que hacen los químicos», pero esta definición es impropia restrictiva, puesto que son muchos los que sin ser químicos hacen química en el transcurso de sus otros trabajos y también hacen uso de la química hecha por los químicos. Como una definición completa de la química no es posible en la práctica y tal vez sea imposible, iniciaremos esta obra con una introducción a los principios científicos que constituyen el fundamento de la química moderna.

El lenguaje de la química contiene términos tales como Mg, F₂ y H₂O. Estas letras se usan como abreviaturas de las sustancias magnesio, flúor y agua. También se utilizan como símbolos para representar un átomo de magnesio, una molécula de flúor consistente en dos átomos de flúor y una molécula de agua formada por dos átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno. En ciertos casos estas mismas letras se usan como símbolos que representan un gran número de átomos de magnesio ($6,02 \times 10^{23}$), o el mismo número de moléculas de flúor o de agua.

El agua y otras muchas sustancias existen en estado sólido (usualmente cristalino), en estado líquido o gaseoso a distintas temperaturas y presiones. Para indicar el estado de agregación los químicos escriben H₂O(s), H₂O(l) y H₂O(g), para representar el agua sólida (*hielo*), agua líquida y agua gaseosa. De forma semejante, Fe(s), CH₃OH(l) y N₂(g) indican hierro sólido, metanol líquido (alcohol de madera) y nitrógeno gaseoso.

Algunas sustancias existen en más de una forma sólida. Por ejemplo, el carbono puede presentarse en forma de grafito, de diamante o en una forma amorfa, no cristalina. Escribimos C(gr), C(diamante) y C(amorfo) para representar al car-

2 INTRODUCCIÓN

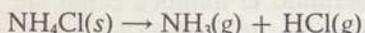
bono en estas tres formas. De forma semejante escribimos *S(romb)* o *S(mon)* para representar las formas rómbica y monoclinica del azufre.

Muchas sustancias se disuelven en el agua para formar disoluciones, cuyo comportamiento será objeto de estudio detallado en esta obra. Para indicar que una sustancia se encuentra disuelta en agua se suele escribir el símbolo (*aq*) después del símbolo de la sustancia. Así, $\text{CH}_3\text{OH}(\text{aq})$ es el símbolo de una disolución acuosa de metanol. También podemos escribir $\text{NaCl}(\text{aq})$ para representar una disolución acuosa de sal común, pero usualmente escribimos $\text{Na}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$ para así indicar que cuando el cloruro sódico se encuentra disuelto en el agua se encuentra disociado en partículas dotadas de cargas opuestas denominadas iones. En general, los símbolos químicos, las fórmulas y las ecuaciones se escriben de la forma más realista posible y de forma que nos proporcionen la mayor cantidad de información que sea posible.

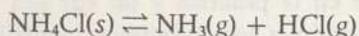
Al escribir las ecuaciones químicas representativas de las reacciones, utilizamos los símbolos \rightarrow y \rightleftharpoons . Por ejemplo, podríamos escribir



para representar la reacción del amoníaco gaseoso con cloruro de hidrógeno, también gaseoso con formación de cloruro amónico sólido, o bien

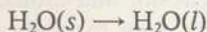


si queremos representar la reacción que se produce al calentar cloruro amónico. Finalmente podríamos escribir



si quisiéramos considerar simultáneamente la reacción directa e inversa como suele hacerse al estudiar el equilibrio químico.

También los procesos físicos se representan mediante ecuaciones. Escribimos



para representar la fusión del hielo, pero en cambio, escribimos



si nos importa tanto la fusión del hielo como la solidificación del agua, o bien, si queremos representar el estado de equilibrio entre el agua sólida y líquida a 0°C y a la presión de una atmósfera.

El lenguaje de la química contiene muchas palabras que no se usan frecuentemente fuera del mundo científico o que se usan de forma diferente en relación con cuestiones científicas o no científicas. Daremos en la presente obra algunas definiciones formales y explícitas de algunos términos científicos, pero la mayoría de las veces el significado de las nuevas palabras y expresiones se ilustrará más mediante el uso de ejemplos, que dando sus definiciones.

MATEMÁTICAS

Los cálculos numéricos forman una parte importante de la química. Entre las operaciones matemáticas más frecuentes se encuentra el manejo de logaritmos, la determinación de raíces cuadradas o de orden superior y las operaciones matemáticas con números muy grandes y muy pequeños como veremos más adelante en esta sección. Así, cuando deseamos expresar una longitud o una masa escribimos 10 cm o 5 g y no 10 ó 5. Las unidades (tales como g, cm, cal, etc.), han sido inducidas sistemáticamente en los cálculos que se han realizado en este libro, habiendo dejado de insertar las unidades algunas veces para que el calcularlas sea un ejercicio para el lector.

Las reglas algebraicas para manejar exponenciales son las siguientes:

- (1) Para multiplicar potencias de la misma base se suman los exponentes.
- (2) Para dividir potencias de la misma base se restan los exponentes, substrayendo el exponente del divisor del exponente del dividendo.
- (3) Para elevar una potencia a una potencia se multiplican los exponentes.
- (4) Para obtener la raíz- n -ésima de una potencia se divide el exponente por n .
- (5) La potencia x^n es igual a $\frac{1}{x^{-n}}$ y x^{-n} , a la inversa $= \frac{1}{x^n}$.

Ejemplo. Problema 1.1

Calcular la siguiente expresión

$$\frac{(3^{1.5})^2(3^2)(x^{14})(x^{-2})}{(3x^5)^2(x^2)}$$

Al aplicar la regla 3 a los primeros términos del numerador y del denominador y la regla 5 al último término en el numerador se obtiene

$$\frac{(3^3)(3^2)(x^{14})}{(3^2)(x^{10})(x^2)(x^2)}$$

y las reglas 1 y 2 nos llevan a $(3^3) = 27$ como el resultado deseado.

Ejemplo. Problema 1.2

Calcular la expresión

$$\frac{10^{3,167} \times (10^{2,664})^{1/2}}{(10^{1,080})^{1/2}}$$

Reducimos la expresión anterior a

$$\frac{10^{3,167} \times 10^{1,332}}{10^{1,620}}$$

4 INTRODUCCIÓN

y después a

$$10^{2,879}$$

Las tablas de logaritmos nos permiten convertir la respuesta exponencial en el número más conveniente 757.

Antes de proceder a estudiar detalladamente el uso de los logaritmos insistiremos en el uso de potencias como medio conveniente para expresar números muy grandes y muy pequeños. El número 4683 puede expresarse como $4,683 \times 1000$ o como $4,683 \times 10^3$. De forma semejante 602.000.000.000.000.000.000 se puede expresar de forma más conveniente como $6,02 \times 10^{23}$. El número pequeño 0,00321 puede expresarse como $3,21/1000$ ó $3,21/10^3$ ó $3,21 \cdot 10^{-3}$.

Ejemplo. Problema 1.3

Calcular la siguiente expresión:

$$\frac{[(3,12 \times 10^{-4}) - (5,6 \times 10^{-5})](1,27 \times 10^3)}{(4,22 \times 10^{-2})^2(2,50 \times 10^{-3})^{1/2}}$$

Primeramente expresamos $5,6 \times 10^{-5}$ como $0,56 \times 10^{-4}$, que se subtrae de $3,12 \times 10^{-4}$, dando $2,56 \times 10^{-4}$. Multiplicando $2,56 \times 10^{-4} \times 1,27 \times 10^3$ se obtiene $3,25 \times 10^{-1}$ para el numerador de la fracción anterior.

Elevando al cuadrado $4,22 \times 10^{-2}$ se obtiene $17,8 \times 10^{-4} \times 1,78 \times 10^{-3}$. Expresamos $2,50 \times 10^{-3}$ como $25,0 \times 10^{-4}$ y después extraemos la raíz cuadrada para obtener $5,0 \times 10^{-2}$ que se multiplica por $1,78 \times 10^{-3}$, obteniendo $8,90 \times 10^{-5}$ como denominador.

Dividiendo el numerador por el denominador se obtiene 3650.

La multiplicación, división, obtención de raíces y elevación a potencias son operaciones aritméticas que se realizan convenientemente con la ayuda de los logaritmos. El logaritmo común de un número es la potencia a que debe elevarse 10 para obtener un número igual al considerado. Así, el log de 1 es 0, el log de 10 es 1, el log de 100 es 2 y (por la regla 5 acerca del manejo de potencias), el log de 0,01 es -2 . En general, el log de 10^n es n .

Los logaritmos de los números que no sean potencias enteras de 10 se suelen obtener mediante el uso de tablas de logaritmos o con una regla de cálculo. Como las tablas de logaritmos contienen los exponentes a que debe ser elevado 10 para obtener números entre 1 y 10, se suelen expresar todos los números como números entre 1 y 10 veces la potencia apropiada de 10^n . Así escribimos 462,1 en la forma $4,621 \times 10^2$ y 0,0000387 como $3,87 \times 10^{-5}$. El log de 4,621 que aparece en las tablas de logaritmos es 0,6647 y el de 10^2 es 2. De acuerdo con la regla 1 sobre el manejo de potencias de la misma base sumamos 0,6647 a 2 para así obtener 2,6647 como el logaritmo deseado de $4,621 \times 10^2$. De forma semejante el log de 3,87 es 0,5877 y el de 10^{-5} es -5 . Sumando 0,5877 a -5 obtenemos $-4,4123$ como logaritmo de $3,87 \times 10^{-5}$.

Un antilogaritmo es el número al que corresponde el logaritmo. Por ejemplo, el antilog de 2 es 100. Para hallar el antilogaritmo de 2,6647 vemos en una tabla

de logaritmos que 4,621 es el antilogaritmo de 0,6647 y como ya sabemos que 100 es el antilogaritmo de 2, como $2,6647 = 2 + 0,6647$, multiplicamos $4,621 \times 100$ (o $4,621 \times 10^2$) para obtener el deseado antilogaritmo de 2,6647.

Para hallar el antilogaritmo correspondiente a un logaritmo negativo escribimos el logaritmo negativo en forma de un número positivo entre 0 y 1 menos el entero apropiado. Así, escribimos $-4,4123$ como $0,5877 - 5$. El antilogaritmo de 0,5877 es 3,87 y el de -5 , 10^{-5} , de modo que el antilogaritmo de $-4,4123$ es $3,87 \times 10^{-5}$.

Ejemplo. Problema 1.4

Usar logaritmos para hallar el valor de la expresión

$$\left[\frac{5,12 \times 10^{-2} \times 6,42 \times 10^4}{3,62 \times 10^{-3}} \right]^{3/5}$$

Procedemos como sigue, añadiendo y substrayendo logaritmos (exponentes de 10) para multiplicar y dividir y multiplicando un logaritmo por un exponente para determinar el valor de una raíz.

$$\log(5,12 \times 10^{-2}) = 0,7093 - 2 = -1,2907$$

$$\log(6,42 \times 10^4) = \quad \quad \quad +4,8075$$

$$\text{Suma} \quad +3,5168$$

$$\log(3,62 \times 10^{-3}) = 0,5587 - 3 = -2,4413$$

$$\text{Diferencia} \quad +5,9581$$

$$\frac{3}{5} \times 5,9581 = 0,6 \times 5,9581 = 3,57486$$

El antilogaritmo de 3,5749 es $3,76 \times 10^3$ y tenemos el número deseado.

Comúnmente aplicamos las matemáticas para deducir una ecuación general a partir de cierta información específica. Por ejemplo, dada la información de que la temperatura a que funde el hielo o se solidifica el agua (agua y hielo en equilibrio) es 0°C o 32°F y que el punto de ebullición normal (temperatura a la que la presión de vapor es igual a una atmósfera) del agua es 100°C o 212°F , podemos deducir una relación general entre las temperaturas en las escalas Fahrenheit y Celsius (comúnmente llamada centígrada).

Para hallar la relación deseada a partir de datos específicos suele constituir una ayuda el trazar un esquema adecuado, tal como el que aparece en la Fig. 1.1. Vemos en dicha figura que el intervalo de temperaturas entre los puntos de fusión y de ebullición es 100°C , o sea, $212^\circ - 32^\circ = 180^\circ\text{F}$ y concluimos que el

grado Fahrenheit es igual a $\frac{100}{180} = \frac{5}{9}$ de grado Celsius. Teniendo en cuenta el

hecho de que el punto cero en las dos escalas es diferente, escribimos

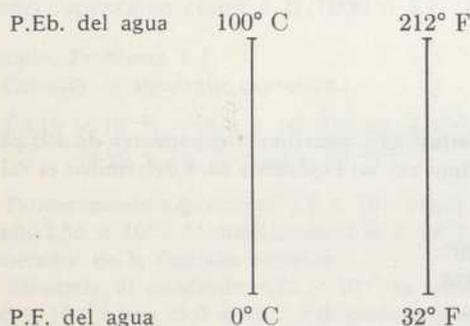
$$F = \frac{9}{5}C + 32^\circ$$

o

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

FIGURA 1.1

Ilustración acerca de las escalas Celsius y Fahrenheit.



La validez de cualquiera de estas ecuaciones puede confirmarse substituyendo un valor determinado de la temperatura en una escala y determinando si así se calcula la temperatura correcta en la otra escala. Por ejemplo, haciendo la temperatura Celsius igual a 100° , calculamos

$$F = \frac{9}{5} 100^\circ + 32^\circ = 212^\circ$$

comprobando así la primera de las dos ecuaciones.

Las ecuaciones de la forma

$$ax^2 + bx + c = 0 \quad (1.1)$$

se llaman ecuaciones de segundo grado y pueden resolverse por medio de

$$x = \frac{-b \pm (b^2 - 4ac)^{1/2}}{2a} \quad (1.2)$$

Las ecuaciones de segundo grado se presentan usualmente en forma algo diferente de la (1.1), de modo que es necesario ordenarlas algebráicamente antes de que se pueda aplicar la ecuación (1.2). Generalmente, para un determinado problema solamente resulta físicamente posible una de las dos soluciones o valores de x .

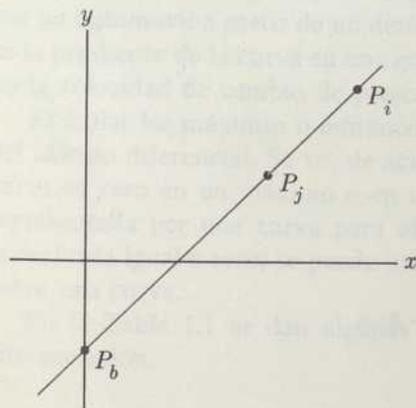
Las ecuaciones de la forma

$$y = mx + b \quad (1.3)$$

representan una recta de pendiente m y ordenada en el origen b , tal como la representada en la Figura 1.2.

FIGURA 1.2

Representación de una línea recta de pendiente m y de ordenada en el origen b dada por la ecuación $y = mx + b$.



La pendiente de una línea recta es la relación entre el incremento vertical y el correspondiente incremento horizontal. Es decir, la pendiente de una recta se calcula hallando

$$m = \frac{y_i - y_j}{x_i - x_j} \quad (1.4)$$

expresión en que y_i y x_i y y_j y x_j se refieren a las coordenadas de dos puntos cualquiera P_i y P_j . La ordenada en el origen b es el valor que tiene y para $x = 0$ y se representa por la correspondiente al punto P_b en la Fig. 1.2.

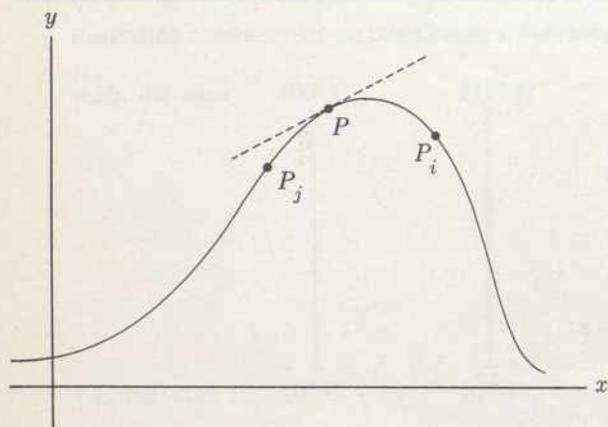
No haremos uso del cálculo algebraico en este libro hasta llegar al capítulo 10. Como muchos de los lectores a quienes va destinado este texto estarán estudiando cálculo simultáneamente, solamente incluiremos un breve resumen en este momento.

Comenzaremos considerando la pendiente P de la línea de la Fig. 1.3. La línea de trazos de la figura es la tangente a la curva en el punto P y tiene la misma pendiente que la curva en dicho punto. Se aplica la ecuación (1.4) para calcular la pendiente de dicha recta de trazos que es tangente a la curva en el punto P , con

lo cual obtendremos la pendiente deseada en el punto P . Pero la aplicación de la ecuación (1.4) a la curva por medio de puntos tales como el P_i y el P_j conduce a pendientes que dependen de la elección de los puntos P_i y P_j . Para muchas de las

FIGURA 1.3

Ilustración general de una gráfica $y = f(x)$. La línea de trazos es tangente a la curva en el punto P y tiene la misma pendiente que la curva en el punto P .



elecciones P_i y P_j , las pendientes calculadas de esta forma no coinciden con la pendiente de la tangente y por tanto no nos dan el valor de la pendiente de la curva en el punto P . Sin embargo, si escogemos los puntos P_i y P_j de forma que sean muy próximos al punto P , calcularemos una pendiente que se encontrará en buen acuerdo con la pendiente de la tangente.

La ecuación (1.4) puede escribirse en la forma

$$m = \frac{\Delta y}{\Delta x} \quad (1.5)$$

en que Δ indica un incremento de la cantidad situada detrás. Cuando se trate de una línea recta (que posee una pendiente constante) podemos escoger los puntos P_i y P_j sobre dicha línea y calcular después la pendiente correctamente por medio de cualquiera de las ecuaciones (1.4) o (1.5). Pero, de acuerdo con el párrafo anterior, podemos calcular las ecuaciones (1.4) o (1.5) al cálculo de la pendiente de una curva (línea que tiene pendientes diferentes en distintos puntos) en un punto determinado P , solamente cuando los puntos P_i y P_j se escogen muy próximos al punto P que nos interesa, de modo que los incrementos en y y x (representados por Δy y Δx) sean ambos muy pequeños.

En lugar de Δ , en la ecuación (1.5) podemos usar la letra d específicamente, para indicar incrementos infinitesimales en x e y correspondientes a posiciones muy próximas de P_i y P_j . La ecuación correspondiente a la pendiente es

$$m = \frac{dy}{dx}. \quad (1.6)$$

Usando el lenguaje del cálculo infinitesimal, diremos que la derivada de y con respecto a x (o sea el cociente de las diferenciales de y y x) es igual a la pendiente deseada en cualquier punto. La pendiente tiene como significación física la velocidad de variación de y cuando varía x . Por ejemplo, si D es la distancia recorrida por un automóvil a partir de un determinado punto y t representa el tiempo, dD/dt es la pendiente de la curva en una gráfica de D en función de t , y es al mismo tiempo la velocidad de cambio de posición (la velocidad) del automóvil.

El hallar los máximos o mínimos de una función constituye una aplicación útil del cálculo diferencial. Se ve, de acuerdo con la Fig. 1.4, que la pendiente de una curva es cero en un máximo o en un mínimo. Diferenciando la ecuación que es representada por una curva para obtener la derivada dy/dx y haciendo después la derivada igual a cero, se puede hallar la posición de un máximo o de un mínimo sobre una curva.

En la Tabla 1.1 se dan algunas fórmulas importantes correspondientes a la diferenciación.

FIGURA 1.4

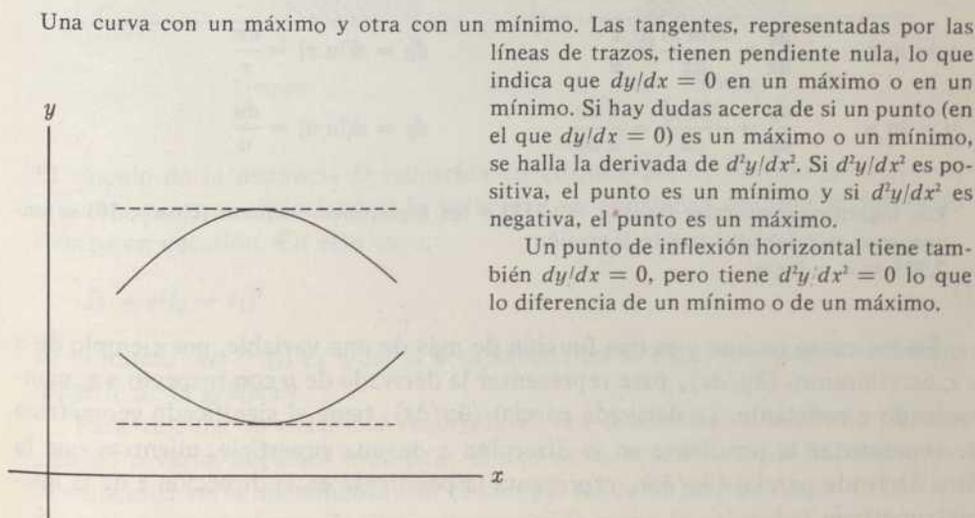


TABLA 1.1

FÓRMULAS PARA LA DIFERENCIACIÓN

(En todo lo que sigue, \ln se refiere a logaritmos naturales de base 2,718..., y u y v representan funciones de x ; c representa una constante.)

Función	Derivada	Diferencial
$y = c$	$\frac{dy}{dx} = \frac{d(c)}{dx} = 0$	$dy = d(c) = 0$
$y = cu$	$\frac{dy}{dx} = \frac{d(cu)}{dx} = c \frac{du}{dx}$	$dy = d(cu) = cdu$
$y = x^n$	$\frac{dy}{dx} = \frac{d(x^n)}{dx} = nx^{n-1}$	$dy = d(x^n) = nx^{n-1}dx$
$y = u^n$	$\frac{dy}{dx} = \frac{d(u^n)}{dx} = nu^{n-1} \frac{du}{dx}$	$dy = d(u^n) = nu^{n-1}du$
$y = w$	$\frac{dy}{dx} = \frac{d(w)}{dx} = u \frac{dw}{dx} + v \frac{du}{dx}$	$dy = d(w) = udw + vdu$
$y = \frac{u}{v}$	$\frac{dy}{dx} = \frac{d(u/v)}{dx} = \frac{v \frac{du}{dx} - u \frac{dv}{dx}}{v^2}$	$dy = d(u/v) = \frac{vdu - u dv}{v^2}$
$y = e^x$	$\frac{dy}{dx} = \frac{d(e^x)}{dx} = e^x$	$dy = d(e^x) = e^x dx$
$y = e^u$	$\frac{dy}{dx} = \frac{d(e^u)}{dx} = e^u \frac{du}{dx}$	$dy = d(e^u) = e^u du$
$y = \ln x$	$\frac{dy}{dx} = \frac{d(\ln x)}{dx} = \frac{1}{x}$	$dy = d(\ln x) = \frac{dx}{x}$
$y = \ln u$	$\frac{dy}{dx} = \frac{d(\ln u)}{dx} = \frac{1}{u} \frac{du}{dx}$	$dy = d(\ln u) = \frac{du}{u}$

Los logaritmos naturales (base $c = 2,718$) y los logaritmos comunes (base = 10) se encuentran relacionados por la expresión

$$2,303 \ln u = \log u$$

En los casos en que y es una función de más de una variable, por ejemplo de x y z , escribiremos $(\partial y / \partial x)_z$ para representar la derivada de y con respecto a x , manteniendo z constante. La derivada parcial $(\partial y / \partial x)_z$ tiene el significado geométrico de representar la pendiente en la dirección x de una superficie, mientras que la otra derivada parcial $(\partial y / \partial z)_x$ representa la pendiente en la dirección z de la misma superficie.

La integración es la operación inversa de la diferenciación, de la misma forma que hallar el cuadrado de un número es la inversa de la obtención de su raíz cuadrada. Como la diferenciación de x^n/n da x^{n-1} , la integración de $x^{n-1}dx$ da x^n/n . En general, las reglas para integrar se deducen de las reglas correspondientes a la diferenciación.

Para comprender el sentido de la integración consideremos un automóvil que acelera partiendo del reposo hasta que adquiere cierta velocidad constante, como puede apreciarse en la Fig. 1.5.

FIGURA 1.5

Gráfica correspondiente a la velocidad de un automóvil, que está inicialmente en reposo y después se acelera hasta que su velocidad es constante.

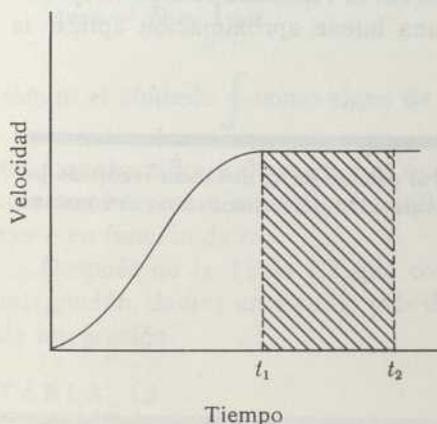
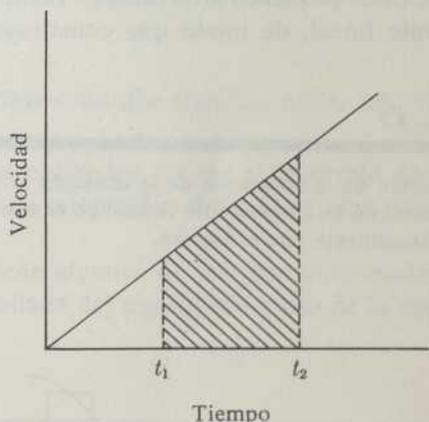


FIGURA 1.6

Gráfica correspondiente a la velocidad de un automóvil, que aumenta linealmente con el tiempo.



El cálculo de la distancia D recorrida en el intervalo de tiempo $\Delta t = t_2 - t_1$ no presenta ninguna dificultad si la velocidad es constante durante el intervalo de tiempo en cuestión. En este caso,

$$D = v(t_2 - t_1). \quad (1.7)$$

El producto $v(t_2 - t_1)$ es igual al área rayada en la Fig. 1.4 y puede determinarse a partir de la gráfica.

Para calcular la distancia recorrida en un determinado intervalo de tiempo cuando v varía, debemos modificar el uso de la ecuación (1.7). Supongamos que la velocidad varía linealmente con el tiempo, tal como se representa en la Fig. 1.6. En este caso calculamos la distancia recorrida como la velocidad media multipli-

cada por el tiempo,

$$D = \frac{v_1 + v_2}{2} (t_2 - t_1) \quad (1.8)$$

La velocidad media es la velocidad correspondiente al punto medio del intervalo de tiempo, de modo que podemos calcular la distancia recorrida como

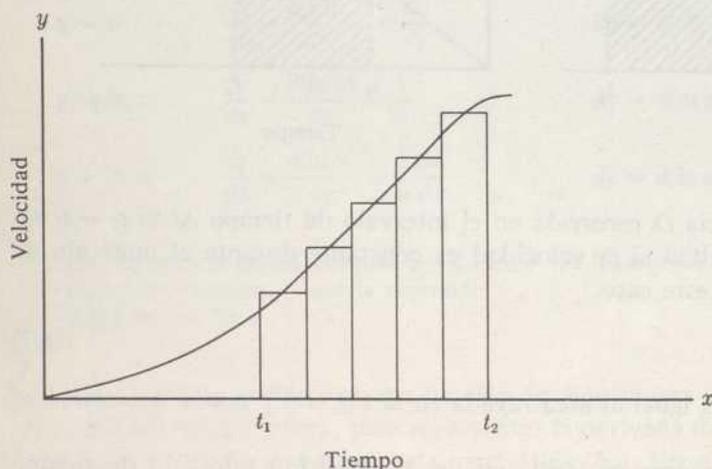
$$D = v_m(t_2 - t_1) = v_m \Delta t \quad (1.9)$$

en que v_m representa la velocidad en el punto medio del intervalo de tiempo. La distancia calculada mediante (1.8) o (1.9) es igual al área rayada en la Fig 1.6 y podría determinarse a partir de la gráfica.

Para calcular la distancia recorrida en un determinado intervalo de tiempo cuando la velocidad cambia de forma no lineal con éste, debemos dividir el intervalo de tiempo que nos interesa en muchos intervalos menores. Dentro de cualquiera de estos pequeños intervalos de tiempo, la curva velocidad-tiempo es aproximadamente lineal, de modo que constituye una buena aproximación aplicar la

FIGURA 1.7

Ilustración de la aplicación de la ecuación (1.10) al cálculo de la distancia recorrida por un automóvil en un intervalo de tiempo en el que la velocidad del automóvil no es constante ni varía linealmente con el tiempo.



ecuación (1.9) para calcular la distancia recorrida durante cada pequeño intervalo de tiempo. Después se pueden sumar todas estas distancias para obtener la distan-

cia recorrida en todo el intervalo de tiempo por la fórmula

$$D = \Sigma v_m \Delta t \quad (1.10)$$

en que Σ se usa como signo de la operación de suma. Este procedimiento es equivalente a determinar el área de todos los rectángulos representados en la Fig. 1.7, de modo que también podíamos haber determinado la distancia deseada midiendo el área situada bajo la porción de curva comprendida entre t_1 y t_2 .

La distancia calculada aplicando la ecuación (1.10) no es exactamente correcta, ya que las velocidades en los centros de los intervalos de tiempo no son exactamente iguales a las velocidades medias en los correspondientes intervalos de tiempo. La magnitud de la discrepancia puede disminuirse simplemente escogiendo intervalos de tiempo menores para aplicar la ecuación (1.10).

Si escogemos dos intervalos de tiempo de modo que sean infinitamente pequeños, podremos escribir la ecuación (1.10) en la forma:

$$\text{Area} = D = \int v dt \quad (1.11)$$

siendo el símbolo \int como signo de integración que significa hallar una suma de

un número infinito de áreas $v dt$ que se extienden a todo el intervalo de tiempo que nos interese. Con el fin de realizar la integración deseada es necesario conocer v en función de t .

Después de la Tabla 1.2 que contiene algunas de las fórmulas usadas en la integración, damos un estudio más detallado del significado y uso de la operación de integración.

TABLE 1.2

INTEGRALES

(Las letras a y c representan constantes.)

$$\int du = u + c \quad \int u^n du = \frac{u^{n+1}}{n+1} + c \quad (\text{when } n \neq -1)$$

$$\int \frac{du}{u} = \ln u + c \quad \int e^u du = e^u + c$$

$$\int a^u du = \frac{a^u}{\ln a} + c \quad \int e^{au} du = \frac{e^{au}}{a} + c$$

Supongamos que por consideraciones químicas obtenemos la ecuación

$$\frac{dy}{dx} = 6.8 \quad (1.12)$$

y nos enfrentamos con el problema de integrar para obtener una ecuación ordinaria que no contenga diferenciales. Se deduce

$$dy = 6.8dx$$

y por tanto

$$\int dy = 6.8 \int dx.$$

Integrando de acuerdo con la Tabla 1.2, obtenemos

$$y = 6.8x + c \quad (1.13)$$

en que c es una constante de integración que puede evaluarse con ayuda de la información específica que tengamos acerca de y y x . Por ejemplo, si $y = 18.8$ cuando $x = 2.0$, será

$$c = y - 6.8x = 18.8 - 13.6 = 5.2$$

de modo que podemos escribir la ecuación (1.13) en la forma

$$y = 6.8x + 5.2.$$

Como la diferenciación de la ecuación (1.13) con respecto a x da $dy/dx = 6.8$ con independencia del valor asignado a c , hay un número infinito de ecuaciones que son soluciones de la ecuación (1.12). Pero sólo hay una que sea compatible con (1.12) y la condición de que $y = 18.8$ cuando $x = 2.0$.

Consideremos ahora la distancia recorrida por un automóvil con velocidad dada por

$$v = at + bt^2 \quad (1.14)$$

en que a y b representan constantes numéricas conocidas, de modo que v pueda calcularse en cualquier momento t . Según la ecuación (1.11) calculamos la distancia recorrida desde el momento en que $t = 0$ al t ,

$$\begin{aligned} D &= \int v dt \\ &= \int (at + bt^2) dt \\ &= a \int t dt + b \int t^2 dt \\ &= \frac{at^2}{2} + \frac{bt^3}{3} + c. \end{aligned} \quad (1.15)$$

Como sabemos que $D = 0$ para $t = 0$, vemos que la constante de integración es igual a cero en este caso y que no es posible calcular la distancia D recorrida en cualquier tiempo t a partir de la ecuación

$$D = \frac{at^2}{2} + \frac{bt^3}{3}. \quad (1.16)$$

La diferenciación de (1.15) con respecto a t , nos da

$$\frac{dD}{dt} = v = at + bt^2$$

como debe, ya que la integración es la operación inversa de la diferenciación.

La integración que conduce a la aparición de una constante de integración, c , como aparece en (1.13) y (1.15), es llamada integración indefinida. Algunas veces es más conveniente trabajar con las llamadas integrales definidas, como en el caso de que se trate de hallar la distancia recorrida en un intervalo de tiempo entre t_1 y t_2 que se ilustra en la Fig. 1.6. Siguiendo (1.11), escribiremos:

$$D = \int_{t_1}^{t_2} v dt$$

y para el caso en que

$$v = at + bt^2$$

tendremos

$$D = \int_{t_1}^{t_2} (at + bt^2) dt.$$

La integración da

$$D = \left[\frac{at^2}{2} + \frac{bt^3}{3} \right]_{t_1}^{t_2}$$

en donde $\left[\right]_{t_1}^{t_2}$ significa que hemos integrado entre los límites t_1 y t_2 y que nos importa el valor de D que resulta al substraer el valor que adquiere D en el tiempo t_1 del valor de D correspondiente a t_2 . De esta forma obtenemos

$$\begin{aligned} D &= \frac{a}{2} t_2^2 + \frac{b}{3} t_2^3 - \frac{a}{2} t_1^2 - \frac{b}{3} t_1^3 \\ &= \frac{a}{2} (t_2^2 - t_1^2) + \frac{b}{3} (t_2^3 - t_1^3). \end{aligned} \quad (1.17)$$

Si se sustituyen los valores escogidos para t_1 y t_2 en (1.17) se puede calcular la distancia recorrida en el tiempo entre t_1 y t_2 . Nótese que $(t_2^2 - t_1^2) \neq (t_2 - t_1)^2$.

Tomando el caso especial de $t_1 = 0$ se obtiene a partir de (1.17)

$$D = \frac{a}{2}t_2^2 + \frac{b}{3}t_2^3. \quad (1.18)$$

Las ecuaciones (1.16) y (1.18) dan el mismo valor para D en cualquier momento t , lo que indica que se puede obtener el mismo resultado realizando una integración definida entre límites o una integración indefinida con una constante de integración que puede calcularse a partir de la información disponible.

La elección del procedimiento de integración se realiza con frecuencia según lo que convenga con respecto a los cálculos numéricos subsiguientes.

En capítulos posteriores se describen y elaboran con detalle algunas aplicaciones químicas del cálculo diferencial e integral.

Frecuentemente se desea expresar un conjunto de datos experimentales mediante una ecuación. Por ejemplo, las consideraciones termodinámicas que describiremos en el Capítulo 12 nos conducen a una ecuación del tipo

$$\log P = \frac{A}{T} + B \quad (1.19)$$

que representa la variación de la presión de vapor P en función de la temperatura. Aun sin hacer uso de los principios teóricos que nos conducen a la ecuación conveniente (1.19) podríamos expresar P como una función de T usando expresiones del tipo de series, tales como

$$\log P = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$$

TABLA 1.3

SERIES INFINITAS

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots \quad -1 < x \leq 1$$

$$\ln x = (x-1) - \frac{(x-1)^2}{2} + \frac{(x-1)^3}{3} - \dots \quad 0 < x \leq 2$$

e incluyendo todos los términos que sean necesarios para alcanzar la precisión que se desee. Además de su utilidad como medio para resumir información por medio de una ecuación, las series son también útiles para realizar cálculos aproximados.

En la Tabla 1.3 damos algunas expresiones importantes referentes a las series, que estudiaremos a continuación.

Encontraremos usos particulares para las series de la Tabla 1.3 al obtener valores aproximados de e^x y de $\ln(1+x)$ cuando x es muy pequeño. En tales casos no es necesario considerar más que los primeros términos de la serie (ya que los términos en que intervienen x^2 , x^3 y las potencias superiores de x son despreciablemente pequeños) y podremos escribir

$$e^x \cong 1 + x$$

y

$$\ln(1+x) \cong x$$

como excelentes aproximaciones. De forma semejante, cuando x sea próximo a 1 podremos escribir

$$\ln x \cong x - 1$$

como aproximación excelente.

MECÁNICA Y ELECTRICIDAD

Un objeto que se mueve se dice que experimenta un *desplazamiento*. La extensión de este desplazamiento, la distancia recorrida se representa por D . La velocidad de cambio de D es la velocidad v , que tiene las dimensiones de una distancia, longitud o espacio, dividida por un tiempo. La velocidad de variación de la velocidad es la *aceleración* a que tiene las dimensiones de una longitud dividida por el cuadrado del tiempo. Las relaciones entre D , v y a quedan resumidas por la igualdad

$$v = \frac{dD}{dt} \tag{1.20}$$

y

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{d^2D}{dt^2} \tag{1.21}$$

En que d^2D/dt^2 representa la segunda derivada de D con respecto al tiempo.

La fuerza mecánica f , puede calcularse como el producto de la masa m por la aceleración

$$f = ma. \tag{1.22}$$

La fuerza tiene las dimensiones de una masa multiplicada por una longitud y dividida por el cuadrado del tiempo. Expresando la masa en gramos, la longitud en

centímetros y el tiempo en segundos (sistema cgs), la unidad de fuerza recibe el nombre de *dina*.

El momento representado por p , se calcula por la relación

$$p = mv. \quad (1.23)$$

Como $f = ma = m(dv/dt)$ y $m(dv/dt) = d(mv)/dt$, tendremos también

$$f = \frac{dp}{dt}. \quad (1.24)$$

La fuerza debida a la gravedad viene dada por el producto de la masa del objeto multiplicada por la constante gravitatoria g (véase el Apéndice I en que hay valores de ésta y de otras constantes fundamentales)

$$f = mg. \quad (1.25)$$

La constante gravitatoria tiene las dimensiones de una longitud dividida por el cuadrado del tiempo.

Cuando la acción de una fuerza sobre un objeto produce un desplazamiento del mismo, se realiza un trabajo w , que se expresa por

$$w = fD. \quad (1.26)$$

La presión P se define como la fuerza por unidad de área A ,

$$P = \frac{f}{A}. \quad (1.27)$$

Multiplicando $P \cdot A$ de la ecuación (1.27) por D de la ecuación (1.26) se obtiene w . Teniendo en cuenta que el producto $A \times D$ tiene las dimensiones de un volumen y que el producto en este caso representa una variación de volumen, tenemos

$$w = P(V_2 - V_1) = P\Delta V \quad (1.28)$$

en que V_2 y V_1 , representan los volúmenes final e inicial. La ecuación (1.28) da el trabajo de expansión o de compresión para procesos en los que se mantiene constante la presión, pero si la presión varía en el transcurso del proceso es necesario sumar muchos elementos de trabajo según indica

$$w = \int PdV \quad (1.29)$$

Como la energía es una medida de la capacidad para realizar trabajo, las dimensiones de la energía y del trabajo son las mismas. La energía que posee un objeto como consecuencia del movimiento de su masa se llama energía cinética y puede

calcularse mediante

$$E_c = \frac{1}{2} mv^2 \quad (1.30)$$

La energía potencial es una consecuencia de la posición de un objeto y depende del lugar que ocupa. Por ejemplo, la energía potencial de un aeroplano o de una pelota dependen de su distancia a la Tierra. La energía potencial de importancia en química nace como consecuencia de la atracción y repulsión de las cargas eléctricas.

La fuerza ejercida entre cuerpos cargados, separados por una distancia D y que posean las cargas q_1 y q_2 se expresa por la ley de Coulomb,

$$f = \frac{q_1 q_2}{\epsilon D^2} \quad (1.31)$$

en que ϵ representa la constante dieléctrica del medio entre los cuerpos cargados. Si las cargas de los cuerpos son de signos opuestos, la fuerza es atractiva y f tiene signo negativo. Las unidades comunes de carga son, la unidad electrostática de carga, la carga de un electrón y el culombio. En el Apéndice I se dan las relaciones entre estas unidades.

Un grupo de partículas eléctricas que se desplaza recibe el nombre de corriente eléctrica. El flujo de un culombio de carga por segundo es un amperio, la unidad más frecuente de intensidad. Una intensidad constante i se define por la ecuación:

$$i = \frac{q}{t} \quad (1.32)$$

y la cantidad total de carga transferida por una corriente de intensidad constante en el tiempo t viene dada por

$$q = it. \quad (1.33)$$

La cantidad total de carga transferida por una corriente cuya intensidad cambia con el tiempo viene dada por

$$q = \int idt.$$

La intensidad transportada a lo largo de un conductor viene dada por la ley de Ohm,

$$i = \frac{V}{R} \quad (1.34)$$

expresión en que V y R representan la diferencia de potencial eléctrico y la resistencia del conductor respectivamente (expresadas usualmente en voltios y ohmios).

La potencia eléctrica puede calcularse por Vi , i^2R o V^2/R . La energía es igual a la potencia multiplicada por el tiempo, de modo que la energía eléctrica se cal-

cula mediante el producto Vit , i^2Rt o V^2t/R . Como $it = q$ según la ecuación (1.33) la energía eléctrica se expresa también por Vq .

Un condensador simple está formado por dos placas metálicas paralelas separadas por una cierta distancia y es un dispositivo usado para almacenar electricidad. La carga q que puede almacenarse en un condensador es proporcional a la diferencia de potencial entre las placas, tal como indica

$$q = CV \quad (1.35)$$

recibiendo la constante de proporcionalidad C el nombre de capacidad. La capacidad puede definirse por

$$C = \frac{q}{V}.$$

Las Tablas de dimensiones de las cantidades eléctricas y mecánicas que damos en el Apéndice I pueden ser de considerable utilidad para recordar e incluso deducir relaciones importantes. Por ejemplo, la afirmación que hemos expresado de que la energía viene dada por el producto de la potencia por el *tiempo* puede deducirse teniendo en cuenta las dimensiones de la energía (ML^2T^{-2}) y las de la potencia (ML^2T^{-3}).

Recomendamos a los alumnos que utilicen los datos contenidos en este Capítulo y en el Apéndice I, cuando estén trabajando sobre los problemas y siguiendo las deducciones que daremos en los Capítulos posteriores.

ÁTOMOS

INTRODUCCIÓN

Actualmente es un conocimiento de dominio común que los científicos creen que la materia ordinaria está formada por átomos. Gran parte de la Ciencia moderna, en particular la química y la física, se dedica a la investigación de nuevos conocimientos o de las aplicaciones de los conocimientos que se poseen acerca de los mismos. Aun cuando gran parte del interés químico se centra en torno a las formas en que los átomos se combinan con otros átomos y a las propiedades de las distintas combinaciones de átomos, dedicaremos considerable atención a las propiedades de los átomos individuales con el fin de construir los cimientos en que se basarán los estudios posteriores de las agrupaciones de átomos.

X Desde el tiempo de los antiguos griegos hasta el siglo diecisiete, el concepto de los átomos como bloques fundamentales a partir de los que se forma la materia fue completamente filosófico. Esta situación empezó a cambiar cuando los filósofos naturales empezaron a relacionar sus ideas y especulaciones sobre la naturaleza de la materia con las propiedades observables de la misma y empezaron a realizar experimentos. Los resultados de las experiencias realizadas en gran número en torno a 1700 proporcionaron muchas pruebas indirectas en apoyo de la teoría atómica. Las pruebas indirectas acerca de la realidad de los átomos proceden de varias leyes empíricas con respecto a la composición de los compuestos químicos, de la interpretación atomística de las reacciones químicas, de las leyes de la electrolisis establecidas por Faraday y de la teoría cinética de los gases.

Las pruebas directas de la existencia de los átomos sólo se lograron un poco antes de 1900 y proporcionaron una nueva comprensión de la naturaleza y comportamiento de los átomos. Por ejemplo, se supo, gradualmente, que los átomos se componen de partículas más pequeñas. Para los fines de esta obra las más importantes entre estas partículas sub-atómicas son el electrón, el protón y el neutrón.

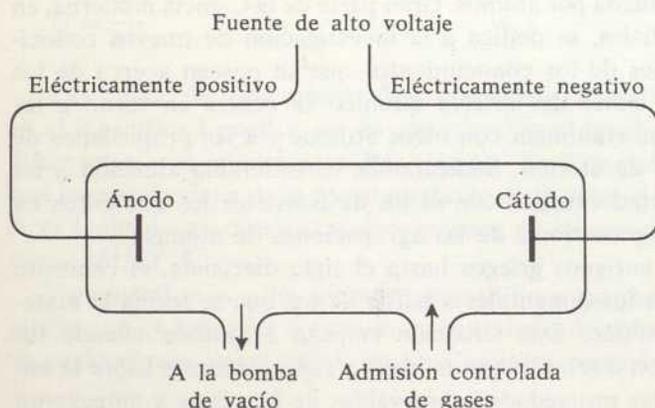
X PARTICULAS SUB-ATÓMICAS

El electrón. En torno a 1830, en Inglaterra, Michael Faraday realizó muchas investigaciones cuantitativas para determinar el comportamiento de la materia

cuando se pasa una corriente eléctrica a través de la misma. Muchos años después G. J. Stoney, partiendo de los experimentos de Faraday, llegó a la conclusión de que la electricidad estaba formada por unidades discretas y en 1891 fue propuesto el nombre de *electrón* para la postulada unidad fundamental de electricidad. En la misma época J. J. Thomson y otros miembros de la Universidad de Cambridge realizaron una serie de experimentos que proporcionaron pruebas de la existencia de los electrones y suministraron información acerca de algunas de sus propiedades.

FIGURA 2.1

Tubo de descarga simple.



Thomson estudió en Cambridge el comportamiento de los gases sometidos a la acción de un campo eléctrico. En las Figs. 2.1 y 2.2. damos diagramas esquemáticos de los tubos de descarga usados para realizar estos experimentos. El aparato está formado por un tubo de vidrio provisto de electrodos y de aberturas a través de las que pueden admitirse gases o bien eliminarlos. Los gases a presión atmosférica son malos conductores de la electricidad y para que se inicie el paso de una corriente se necesita aplicar un elevado voltaje. Los experimentos con tubos de descarga que contenían gases a baja presión demostraron que parte de la conductividad eléctrica se debía a partículas cargadas negativamente, que procedían del cátodo y fueron llamados rayos catódicos. Los rayos catódicos obtenidos a partir de cátodos metálicos diferentes y con gases diferentes en el tubo de descarga eran todos iguales. Thomson, por tanto, concluyó que estos rayos catódicos estaban formados por las partículas sub-atómicas, diminutas, a las que damos el nombre de electrones.

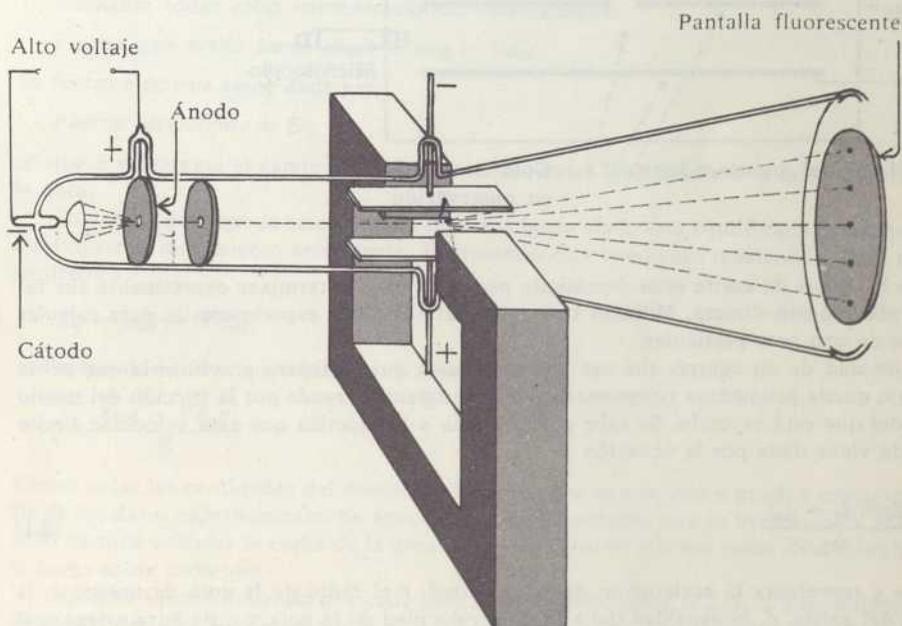
Sobre 1909, R. A. Millikan, un físico americano, inició los experimentos que le condujeron a la primera evaluación precisa de la carga del electrón. En la Fig. 2.3

hemos dado un esquema simplificado del aparato que utilizó. Millikan obtuvo diversas gotas muy pequeñas de varios aceites, provocando la formación de una

FIGURA 2.2

Diagrama esquemático del aparato usado por J. J. Thomson para investigar la relación entre la carga y la masa del electrón.

Algunos de los electrones emitidos por el cátodo pasan a través del orificio practicado en el ánodo y a continuación a través del orificio de la placa situada a la derecha. En ausencia de campos externos estos electrones continuarían en línea recta hasta chocar con la pantalla fluorescente. El sentido del desplazamiento del haz de electrones cuando se someten a la acción de los campos externos, demuestra que los electrones se encuentran negativamente cargados. El estudio cuantitativo de las desviaciones del haz de electrones permite el cálculo de la relación entre la carga y la masa del electrón.

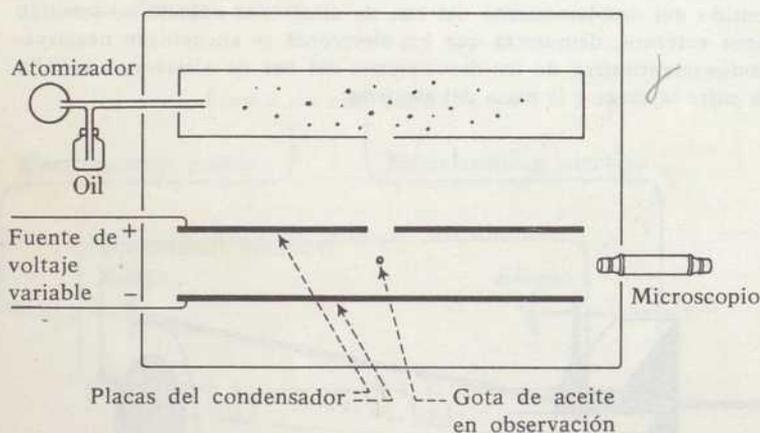


niebla con un atomizador en el espacio situado entre las dos placas paralelas de un condensador. Estas gotitas adquieren carga eléctrica como consecuencia del frotamiento durante su pulverización. Algunas de las gotitas caen a través del agujero

existente en la placa superior y se observan mediante un microscopio. Después de observar la velocidad de caída de una gota particular, se ajustó el campo eléctrico entre las placas hasta que la gota cargada quedó en reposo. Los resultados de estos experimentos permitieron realizar el cálculo de que la carga del electrón es $1,6 \times 10^{-19}$ culombios.

FIGURA 2.3

Diagrama esquemático simplificado del aparato de la gota de aceite usado por Millikan.



Como las gotas de aceite eran demasiado pequeñas para determinar exactamente sus radios por observación directa, Millikan tuvo que usar sus datos experimentales para calcular el tamaño de una gota particular.

La velocidad de un cuerpo que cae aumenta hasta que la fuerza gravitatoria que actúa hacia abajo queda justamente compensada por la resistencia creada por la fricción del medio a través del que está cayendo. Se sabe por la teoría y la práctica que esta velocidad límite de la caída viene dada por la ecuación

$$v = \frac{2gr^2(d_0 - d_a)}{9\eta} \quad (2.1)$$

en la que g representa la aceleración de la gravedad, r el radio de la gota de aceite, d_0 la densidad del aceite, d_a la densidad del aire, v la velocidad de la gota y η (la letra griega *eta*) la viscosidad del aire a través del que cae la gota. Todas las cantidades que aparecen en (2.1), excepto v y r , son conocidas. Como Millikan midió v para una gota particular, pudo resolver (2.1) y calcular el radio r de aquella gota en particular. La ecuación que permite hallar r es

$$r = \left[\frac{9\eta v}{2g(d_0 - d_a)} \right]^{1/2} \quad (2.2)$$

El radio así calculado se usa después para calcular el volumen V de la gota, aplicando la relación

$$V = \left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3. \quad (2.3)$$

Conociendo la densidad del aceite d_0 , a partir del volumen de la gota se puede calcular su masa m_0 de acuerdo con la ecuación

$$m_0 = Vd_0. \quad (2.4)$$

Cuando el movimiento de la gota que cae queda detenido por acción del campo electrostático entre las placas del condensador, la fuerza gravitatoria que actúa hacia abajo debe quedar igualada por la fuerza electrostática que actúa hacia arriba. La fuerza gravitatoria en un vacío viene dada por el producto de la aceleración de la gravedad por la masa del cuerpo; pero como la caída de la gota de aceite tiene lugar en el seno del aire, se habrá de tener en cuenta el empuje de éste para calcular la fuerza resultante que actúa verticalmente hacia abajo. El efecto del empuje sobre la fuerza en cuestión es hacer que la fuerza que realmente actúa sea menor que la que actúa en un vacío en una cantidad igual a la masa del aire desplazado por la gota multiplicada por la aceleración de la gravedad. La masa de aire desplazada se calcula a partir del volumen de la gota y de la densidad del aire y es Vd_a ; por tanto, el efecto del empuje del aire es $Vd_a g$.

Mediante todas estas consideraciones, obtendremos:

$$\text{Fuerza que actúa hacia abajo} = m_0 g - Vd_a g \quad (2.5)$$

La fuerza eléctrica viene dada por

$$\text{Fuerza ascendente} = Eq \quad (2.6)$$

en que E representa el campo eléctrico que actúa entre las placas y q la carga eléctrica sobre la gota.

Cuando la gota queda estacionaria, la fuerza hacia abajo está equilibrada por la que tiende a producir el movimiento ascendente. Expresando esta condición igualando (2.5) y (2.6), obtendremos:

$$Eq = m_0 g - Vd_a g. \quad (2.7)$$

y dividiendo los dos miembros de (2.7) por E

$$q = \frac{m_0 g - Vd_a g}{E}. \quad (2.8)$$

Como todas las cantidades del miembro de la derecha se conocen o pueden calcularse a partir de los datos experimentales de acuerdo con las ecuaciones que ya hemos dado, la ecuación (2.8) permite calcular la carga de la gota. Millikan observó muchas gotas diferentes y calculó la carga sobre cada una.

Millikan razonó diciendo que cada gota cargada debe tener 1, 2, 3, ... o un número entero de electrones, que le comunican la carga. La carga mínima que encontró sobre una gota fue 1.6×10^{-19} culombios y observó que q siempre era algún múltiplo entero de 1.6×10^{-19} culombios. Otros métodos para determinar la carga del electrón se encuentran de acuerdo con el valor de Millikan.

Los experimentos de Millikan fueron realizados realmente de forma algo diferente de la descrita y parte de la interpretación fue también diferente. Después de aplicar un campo eléctrico suficientemente grande para hacer que la gota que cae deje de caer y se mueva

hacia arriba, observó la velocidad del movimiento ascensional. Sus cálculos fueron también algo más complicados que los que hemos indicado porque no hizo que se detuviese la gota que caía y además por haber utilizado una relación más exacta entre la velocidad límite de caída y el radio de la gota que la que hemos dado en (2.1).

Más de veinte años después de los primeros experimentos de Millikan se encontró que su valor para la carga del electrón era algo erróneo a causa de que el valor de la viscosidad del aire que usó en sus cálculos era ligeramente erróneo. Los experimentos que condujeron al descubrimiento de este error fueron realizados porque las pequeñas diferencias entre los valores hallados para la carga del electrón por el método de la gota de aceite y por otro método basado en la reflexión de los rayos X por los cristales, resultó mayor que los supuestos errores combinados de los dos métodos.

Thomson y otros estaban investigando la relación carga/masa del electrón aun antes de que Millikan determinase la carga del electrón. La observación de la intensidad de la desviación de un haz de electrones que se desplazaban, por acción de campos eléctricos y magnéticos permitió calcular esta relación suministrando los datos experimentales necesarios. Un valor reciente para la relación carga/masa del electrón determinada por el método de Thomson es $1,76 \times 10^8$ culombios/gramo. A partir de este valor y de la carga del electrón se calcula que la masa del electrón es $9,1 \times 10^{-28}$ gm.

Ya en 1900 se sabía por razonamientos químicos que el átomo de hidrógeno poseía una masa de unos $1,67 \times 10^{-24}$ gm, de modo que desde hace mucho tiempo se sabía que el más ligero de todos los átomos tenía una masa de unas 1840 veces mayor que la del electrón. \square

\times *El protón.* El descubrimiento del electrón condujo naturalmente a intentos de identificación de la partícula fundamental cargada positivamente correspondiente al electrón negativo al menos en cuanto a la magnitud de su carga. Un estudio cuidadoso de la relación carga/masa de los *rayos positivos* producidos en los tubos de descarga demostró que esta relación dependía del gas presente en el tubo. Como la relación máxima carga/masa fue la que se observó cuando el tubo contenía hidrógeno se llegó a la conclusión de que la partícula fundamental de carga positiva es un átomo de hidrógeno del que se ha eliminado un electrón. Esta deducción fue sugerida en parte por los resultados de las investigaciones químicas realizadas antes de 1900. El nombre asignado a esta partícula fundamental cargada positivamente fue *protón*. \surd

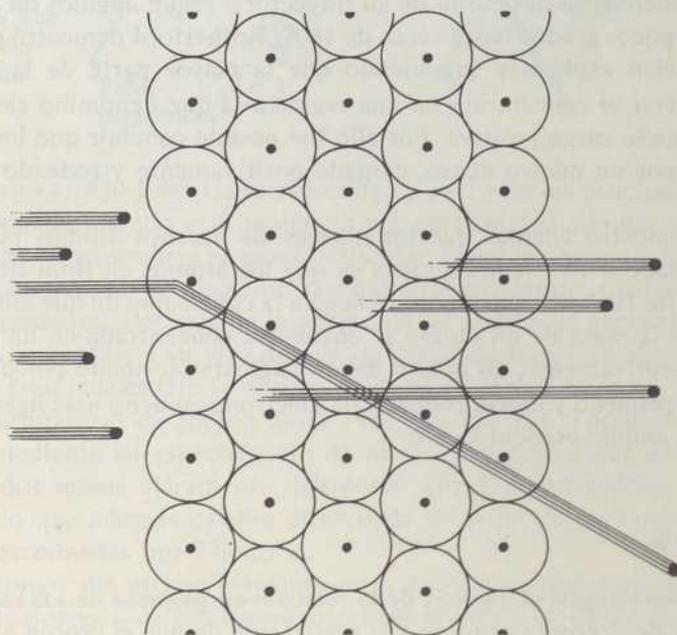
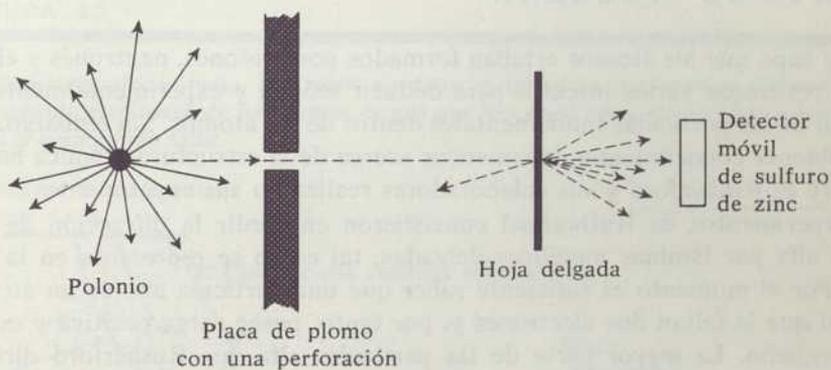
La masa del átomo de hidrógeno puede calcularse a partir de los resultados de los experimentos químicos o de la relación carga/masa. Para realizar este último cálculo es necesario tener en cuenta que la carga del protón es exactamente igual en magnitud, pero de signo opuesto a la carga del electrón. Además, cuando se tiene en cuenta que un átomo de hidrógeno está formado por un protón y un electrón, mucho más ligero, resulta evidente que la masa de un protón es muy aproximada a la masa de un átomo de hidrógeno.

La masa de un protón es $1,67 \times 10^{-24}$ g. La carga del protón es $+1,6 \times 10^{-19}$ culombios y la carga del electrón $-1,6 \times 10^{-19}$ culombios.

FIGURA 2.4

Diagramas esquemáticos del experimento de difracción de partículas alfa realizado por Rutherford.

El diagrama superior ilustra el dispositivo experimental usado por Rutherford. El diagrama inferior nos indica cómo el modelo del átomo según Rutherford explica la difracción observada para algunas partículas alfa que se desvían grandes ángulos.



✓ El neutrón. Varios científicos sugirieron hacia 1920 que debería existir otra partícula subatómica con masa muy aproximada a la del protón pero sin carga eléctrica resultante. Doce años después Chadwick probó la existencia de estas partículas llamadas *neutrones*. Los neutrones son importantes en muchas reacciones nucleares y son componentes de la mayoría de los átomos. ✓

EL ÁTOMO NUCLEAR

Cuando se supo que los átomos estaban formados por protones, neutrones y electrones, se realizaron varios intentos para deducir teórica y experimentalmente la disposición de las partículas fundamentales dentro de los átomos. Sin embargo, no se logró obtener conocimientos inequívocos acerca de la estructura atómica hasta que en 1910 E. Rutherford y sus colaboradores realizaron sus experimentos.

Los experimentos de Rutherford consistieron en medir la difracción de las partículas alfa por láminas metálicas delgadas, tal como se representa en la Figura 2.4. Por el momento es suficiente saber que una partícula alfa es un átomo de helio al que le faltan dos electrones y, por tanto, posee carga positiva y es de tamaño pequeño. La mayor parte de las partículas alfa que Rutherford dirigió contra las hojas metálicas pasaron a través de ella, pero una pequeña fracción de las partículas incidentes se desviaron de su trayectoria según ángulos de valor variable entre unos pocos grados hasta cerca de 180° . Rutherford demostró que estas desviaciones podrían explicarse suponiendo que la mayor parte de la masa de los átomos del metal se concentrase en una región a la que denominó el núcleo y que este núcleo posee carga positiva. Por ello fue posible concluir que los átomos están integrados por un núcleo denso, cargado positivamente y rodeado por uno o más electrones.

Rutherford demostró además que los núcleos de muchos átomos poseen un diámetro aproximado a 10^{-13} cm. Se sabía ya que los átomos en total tienen diámetros del orden de 10^{-8} cm; por tanto, se llegó a la conclusión de que aun cuando la mayor parte de la masa de un átomo se encuentra concentrada en un pequeño núcleo cargado positivamente, un átomo debe imaginarse formado por un núcleo extremadamente pequeño y denso rodeado de electrones mucho más ligeros entre los que existe un amplio espacio vacío.

ISÓTOPOS

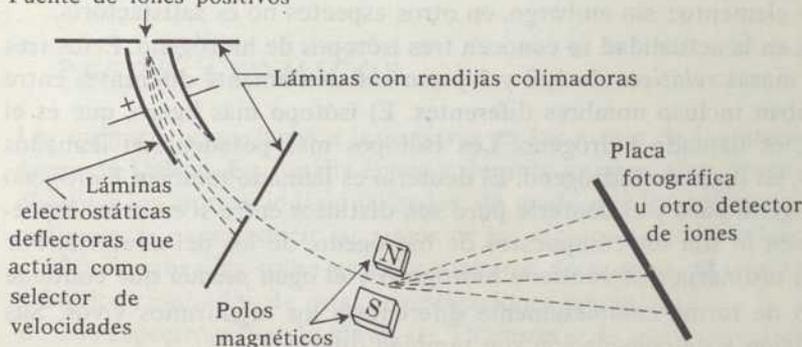
Ya ha sido mencionado que el análisis de la relación carga/masa de los rayos positivos en los tubos de descarga condujo a la realización de que el protón era la unidad fundamental de electricidad positiva. J. J. Thomson, A. J. Dempster, F. W. Aston y otros han refinado la técnica de estudio de los rayos positivos mediante

un aparato llamado el espectrógrafo de masa, que esquematizamos en la Fig. 2.5. Las masas de muchos átomos han sido determinadas por espectrografía de masas y se usan frecuentemente para calcular lo que llamamos *pesos atómicos*. Antes de considerar los pesos atómicos es necesario considerar el problema de si todos los átomos de un mismo elemento poseen la misma masa.

FIGURA 2.5

Espectrógrafo de masa. Los rayos positivos (o iones) se producen en tubos de descarga expulsando electrones de los átomos de gas que hay en el tubo, evaporando e ionizando metales o evaporando sales.

Fuente de iones positivos



En torno a 1830 John Dalton concluyó a partir de las pruebas químicas de que disponía que la materia está integrada por partículas diminutas que no podían ni dividirse ni transformarse en otras partículas. Llegó también a la conclusión de que todos los átomos de un elemento cualquiera eran idénticos entre sí en masa y en otras propiedades. Después de la propuesta de Dalton se encontraron muchos argumentos favorables a su idea de que las masas de todos los átomos de un mismo elemento eran iguales. No se obtuvo ninguna evidencia directa y concluyente contraria a la hipótesis de Dalton hasta 1913, cuando J. J. Thomson estudió el neón gaseoso mediante su espectrógrafo de masas y encontró que existían átomos de neón de dos masas claramente diferentes. Otros investigadores posteriores han encontrado que además existen átomos de neón de masas intermedias entre las masas determinadas por Thomson.

Los átomos del mismo elemento pero de masas diferentes se denominan *isótopos*. Los isótopos de hidrógeno, oxígeno, uranio y otros elementos son de particular importancia en química.

La palabra «elemento» acaba de ser usada de una forma especial. Es necesario considerar cuidadosamente lo que significa la frase «átomos del mismo elemento» y por «elemento químico». Además, es necesario comprender lo que se quiere

decir cuando se afirma que un átomo determinado es un átomo de un elemento particular o que una substancia tal como el hierro o azufre es una substancia elemental. La búsqueda de una comprensión satisfactoria de las afirmaciones acerca de los elementos y clases de átomos ha desempeñado un papel importante en el desarrollo de la química y de la física atómica.

Los científicos del siglo XIX creían que todos los átomos de un mismo elemento poseían las mismas propiedades químicas y físicas, incluida la masa. El descubrimiento de los isótopos hizo que esta creencia resultase parcialmente incorrecta. Una afirmación algo más satisfactoria sería el decir que los átomos de un mismo elemento son casi idénticos con respecto a las propiedades químicas y la mayor parte de las propiedades físicas, pero pueden tener masas diferentes. En muchos aspectos esta afirmación es una forma conveniente y satisfactoria de definir lo que entendemos por elemento; sin embargo, en otros aspectos no es satisfactoria.

Por ejemplo, en la actualidad se conocen tres isótopos de hidrógeno. Estos tres isótopos tienen masas *relativas* de 1, 2 y 3 y son suficientemente diferentes entre sí para que reciban incluso nombres diferentes. El isótopo más ligero, que es el más abundante, es llamado hidrógeno. Los isótopos más pesados son llamados *deuterio* y *tritio*, en lugar de hidrógeno. El deuterio es llamado también *hidrógeno pesado*. El hidrógeno puro y el deuterio puro son distintos entre sí en otros aspectos, como también lo son los compuestos de hidrógeno, de los del deuterio. Por ejemplo, el agua ordinaria que contiene hidrógeno y el *agua pesada* que contiene deuterio afectan de forma completamente diferente a los organismos vivos. Sus puntos de ebullición y de congelación son también diferentes.

La afirmación «iguales en cuanto a las propiedades químicas» podría llevarnos posiblemente a clasificar el hidrógeno y el deuterio como elementos diferentes. Como también se han observado diferencias menores en el comportamiento químico de estos isótopos, nos tendremos que abstener de pretender definir un elemento atendiendo sólo al comportamiento químico. Es necesario considerar además lo que se conoce acerca de la estructura atómica y las relaciones que puedan existir entre la estructura atómica y las propiedades químicas y físicas.

NÚMEROS ATÓMICOS Y ELEMENTOS

Los experimentos de Rutherford demostraron que la mayor parte de la masa de los átomos se encuentra concentrada en el núcleo dotado de carga positiva. En los años 1913 y 1914 un joven físico inglés, H. G. J. Moseley, obtuvo nueva información acerca del núcleo atómico. Moseley estudió los rayos X emitidos por un gran número de metales cuando son bombardeados por electrones dotados de gran velocidad y descubrió que la frecuencia o longitud de onda de estos rayos X podía relacionarse con lo que él llamó el *número atómico*. Por número atómico Moseley

entendía la carga neta nuclear expresada como múltiplo de la carga de un protón. Los trabajos de Moseley hicieron posible asignar números atómicos a muchos elementos y las pruebas químicas permitieron asignar números atómicos al resto de los elementos conocidos en su época.

Actualmente definimos un elemento diciendo que todos los átomos de un mismo elemento deben tener el mismo número atómico. Los átomos de un determinado elemento pueden tener o no la misma masa. El significado completo de esta definición de elemento en función del número atómico se aclarará cuando se hayan explicado algunos de los detalles de la estructura nuclear y cuando estudiemos la conexión entre la estructura atómica y el comportamiento químico. Veremos que el número atómico de un elemento es igual al número de protones presentes en el núcleo de todos los átomos de dicho elemento.

PESOS ATÓMICOS

Los químicos empezaron a interesarse en las masas de los átomos aislados en la época de Dalton. En aquella época y durante muchos años después, no fue posible observar los átomos individualizados, de modo que los químicos encontraron procedimientos para deducir las masas de los átomos a partir de los resultados de las medidas realizadas sobre grandes números de átomos. Más adelante volveremos sobre los resultados de estas investigaciones primitivas.

Los espectrógrafos de masas de Thomson y de otros investigadores de los primeros tiempos poseían poderes separadores suficientes para permitir distinguir entre sí los isótopos de los elementos ligeros pero no permitieron la medida precisa de las masas atómicas. F. W. Aston eliminó esta deficiencia en 1926 al completar un nuevo espectrógrafo de masas que podía ser usado para medir las masas atómicas con precisión de 1 parte en 10.000. Las masas atómicas se determinaron de esta forma con respecto a la masa del isótopo más abundante del oxígeno, que se adoptó como patrón. El oxígeno fue escogido en un principio como masa de referencia en gran parte a consecuencia de las investigaciones químicas de pesos atómicos en los cien años precedentes.

La masa de un objeto macroscópico se determina comúnmente «pesándolo» con una balanza. Si las pesas que se ponen en uno de los platillos de la balanza son gramos, la masa del objeto queda representada en esta unidad. De forma semejante, los estudios de espectrografía de masas condujeron a la determinación de masas atómicas en función de la masa del átomo de oxígeno. Los resultados de las investigaciones de espectrografía de masas podrían haber sido expresados en gramos, especialmente si se hubiese conocido suficientemente bien la masa del átomo de oxígeno. Sin embargo, en lugar de esto, se definió una nueva unidad de masa. Esta unidad de masa definida, *la unidad de masa atómica*, fue escogida de modo que fuera exactamente la dieciseisava parte de la masa del átomo de oxígeno.

Cuando se definió la unidad de masa atómica se creía que no había más que un solo isótopo del oxígeno. El descubrimiento de otros isótopos del oxígeno por Giauque y Johnston en 1929 hizo necesario revisar la definición de unidad de masa atómica. La definición resultante de la unidad de masa atómica en discusión, fue considerar como tal la dieciseisava parte de la masa del isótopo más frecuente del oxígeno. Por ello, la masa de un átomo del isótopo más abundante del oxígeno se definió como igual exactamente a 16.0000 unidades de masa atómica.

La existencia de los isótopos del oxígeno y esta definición de la unidad de masa atómica en función de uno de estos isótopos, condujo a pequeñas diferencias entre las masas atómicas determinadas químicamente y las obtenidas por espectrografía de masas. Por ello, en 1961 se adoptó una nueva escala de masas atómicas basada en el carbono. Las consecuencias numéricas de esta revisión son despreciables para muchos fines, pero son de suficiente importancia para que el cambio quede justificado. Actualmente, una unidad de masa atómica se define como exactamente igual a la doceava parte de la masa de un átomo del isótopo más abundante del carbono, ^{12}C .

Las masas de los átomos de muchos elementos se han determinado por espectrografía de masas con gran precisión y muchos de los pesos atómicos usados en los cálculos químicos se basan en estas masas atómicas. Estas masas atómicas, expresadas en gramos o en las unidades de masa atómica más usuales, son útiles al considerar cantidades de materia que contengan números grandes de átomos. Por ejemplo, los átomos del único isótopo natural del manganeso se ha encontrado que poseen una masa de 54.938 unidades de masa atómica. Por ello, concluimos que un átomo de este isótopo del manganeso tiene una masa que es $54.938/12.0000$ veces la masa de un átomo del isótopo más abundante del carbono. Además deducimos de aquí que en 54,938 g de manganeso tendremos el mismo número de átomos de manganeso que hay de átomos de carbono (que tenga sólo el isótopo más abundante) en 12.000 g de carbono.

Ejemplo. Problema 2.1

Se sabe que en 12,0 gramos de carbono hay $6,02 \times 10^{23}$ átomos de carbono. Usar esta información para calcular el número de átomos de manganeso presentes en 35,0 gramos de átomos de manganeso.

Hay dos métodos convenientes para realizar el cálculo deseado. Uno de ellos se basa en la afirmación que hemos hecho de que en 54,938 gramos de manganeso hay el mismo número de átomos de manganeso que átomos de carbono hay en 12,0 gramos de carbono. Por tanto, en 54,938 gramos de manganeso habrá $6,02 \times 10^{23}$ átomos de manganeso.

Esta información nos permite escribir inmediatamente

$$\frac{6.02 \times 10^{23}}{54.938} = \frac{X}{35.0}$$

en que X representa el número desconocido de átomos de manganeso en 35,0 gramos de manganeso. La multiplicación de ambos miembros de la ecuación anterior por 35,0, nos da

$$X = \frac{35.0 \times 6.02 \times 10^{23}}{54.938} = 3.83 \times 10^{23} \text{ átomos de manganeso}$$

en 35.0 g de manganeso.

También podemos resolver este problema calculando primero la masa de un solo átomo de carbono, que es

$$\frac{12.0}{6.02 \times 10^{23}} = 1.99 \times 10^{-23} \text{ g/átomo}$$

La masa de un átomo aislado de manganeso será

$$\frac{54.938 \times 1.99 \times 10^{-23}}{12.0} = 9.12 \times 10^{-23} \text{ g/átomo}$$

Si ahora dividimos 35,0 g de manganeso por este peso de un átomo de manganeso, obtendremos

$$\frac{35.0 \text{ gm}}{9.12 \times 10^{-23} \text{ gm/átomo}} = 3.83 \times 10^{23} \text{ átomos de manganeso}$$

en 35.0 g de manganeso.

Cuando tratemos de elementos que posean dos o más isótopos naturales, es frecuentemente deseable calcular y usar una masa atómica media que se llama comúnmente *peso atómico*. El significado de la masa atómica media, llamada también peso atómico, se ilustra por medio del cálculo de esta cantidad para el cloro. Se ha encontrado que hay dos isótopos naturales del cloro que tienen las masas atómicas 34,962 y 36,966 unidades de masa atómica. Las abundancias naturales de estos dos isótopos son 75,4 y 24,6 por ciento, respectivamente.

Como primer paso para calcular el peso atómico medio del cloro, calcularemos la masa de 1000 (o de otro número conveniente) átomos de cloro, que será: $(754 \times 34,962) + (246 \times 36,966) = 35454$ unidades de masa atómica. La media deseada será 35,454 unidades de masa atómica, valor obtenido dividiendo la masa total por el número de átomos considerado.

COMPOSICIÓN NUCLEAR

Vamos a reunir ahora la información que poseemos acerca de las partículas subatómicas, números atómicos y masas atómicas con el fin de que podamos comprender algo de lo que se conoce acerca de la composición de los núcleos atómicos.

El isótopo más abundante del carbono tiene por definición una masa de 12,000 unidades de masa atómica y tiene el número atómico 6. Este isótopo se suele

representar por ${}_6\text{C}^{12}$, en donde el subíndice ${}_6$ indica el número atómico y el exponente 12 representa el número másico del isótopo. Aun cuando este símbolo sea redundante por cuanto tanto el ${}_6$ como la C indican el elemento carbono, se usa comúnmente, pues constituye un método conveniente para resumir la información importante que se posee.

Como el átomo de carbono tiene el número atómico seis, sabemos que el núcleo de carbono tiene una carga neta positiva igual a la de seis protones; también sabemos que rodeando al núcleo habrá seis electrones. Por el momento se toma la masa de un protón como una unidad (realmente es un poco más); la masa de uno o de seis electrones se desprecia por ser mucho menor que la unidad. Vemos que la masa total de seis protones y seis electrones es aproximada a seis unidades de masa atómica. La masa del átomo de carbono que estamos considerando es doce unidades de masa atómica. Por tanto, llegamos a la conclusión de que en el núcleo debe haber un número suficiente de partículas para que la masa se complete hasta doce. Esta masa complementaria es proporcionada por seis neutrones, dotado cada uno de una masa de una unidad de masa atómica y sin carga eléctrica neta.

El número atómico del cloro es 17, de modo que sabemos que los átomos de ${}_{17}\text{Cl}^{35}$ y de ${}_{17}\text{Cl}^{37}$ tienen 17 protones en sus núcleos y 17 electrones fuera de los mismos. Los números másicos que daremos, son los números enteros más aproximados a las masas atómicas de los distintos isótopos que no suelen ser números enteros. Los átomos de cada isótopo deben tener neutrones suficientes en sus núcleos para que su masa total tenga el valor apropiado. Por tanto, en el ${}_{17}\text{Cl}^{35}$ habrá 18 neutrones y en el ${}_{17}\text{Cl}^{37}$ 20 neutrones.

El número másico es así siempre igual al número total de protones y neutrones en el núcleo.

Como el comportamiento durante las reacciones químicas queda determinado casi completamente por el número y ordenación de los electrones, debemos esperar que como realmente sucede los isótopos del mismo elemento sean casi idénticos desde un punto de vista químico. Los isótopos del uranio, principalmente el ${}_{92}\text{U}^{235}$ y el ${}_{92}\text{U}^{238}$, son tan semejantes desde un punto de vista químico que no han podido ser desarrollados métodos prácticos de separación basados en las reacciones químicas. Por otra parte, las diferencias químicas entre el ${}_1\text{H}^1$ (hidrógeno ordinario) y el ${}_1\text{H}^2$ (hidrógeno pesado o deuterio, al que suele darse el símbolo ${}_1\text{D}^2$), aun cuando pequeño, permite que se realice la separación química de estos isótopos. Las diferencias químicas entre el hidrógeno y el deuterio se manifiestan en muchas reacciones químicas.

En general, las diferencias químicas entre los isótopos de un elemento ligero son mayores que las que se presentan entre los isótopos de los elementos más pesados, ya que la masa atómica es de poca importancia relativa comparada con la estructura electrónica en la determinación del comportamiento químico. Por ello, para que la masa pueda afectar sensiblemente a las propiedades químicas es necesario que la diferencia relativa de masa sea grande.

RADIOACTIVIDAD Y ESTRUCTURA ATÓMICA

Después del descubrimiento de los rayos X por Roentgen en 1895, se inició la búsqueda de otras fuentes de radiación. Becquerel fue el primero que encontró y reconoció lo que actualmente llamamos radioactividad al descubrir que el uranio emitía una radiación suficientemente penetrante para atravesar el papel y las láminas metálicas delgadas afectando a una placa fotográfica. Otras muchas investigaciones de la radiación emitida por el uranio y por otros elementos ligeros fueron realizadas por Rutherford, Soddy, los esposos Curie y otros investigadores en los años que siguieron al descubrimiento de Becquerel en 1896.

Al cabo de unos pocos años del descubrimiento de la radiación emitida por el uranio, se reconoció la existencia de tres clases de rayos. Estos rayos son los denominados rayos alfa (o partículas alfa), rayos beta (o partículas beta) y rayos gamma. Las partículas alfa son núcleos de helio que se mueven a grandes velocidades. Las partículas beta son electrones que se desplazan a elevadas velocidades. Los rayos gamma son una radiación de corta longitud de onda y alta energía.

Las partículas alfa son núcleos de helio con masa de cuatro unidades atómicas. Cada núcleo de helio tiene una carga positiva neta igual a la de dos protones y por tanto tiene número atómico dos y puede convertirse en un átomo de helio capturando dos electrones. Estas afirmaciones acerca de las partículas alfa se basan todas en los resultados de experimentos realizados cuidadosamente. Por ejemplo, ha sido posible medir directamente la carga total de un gran número, conocido, de partículas alfa y por tanto se ha podido deducir cuál es la carga de una. Desviando las trayectorias de haces de partículas alfa en campos eléctricos y magnéticos se ha confirmado que su carga es positiva y que su masa es igual a cuatro unidades de masa atómica. El helio que se forma cuando las partículas alfa aceptan cada una dos electrones ha sido recogido e identificado. No hay ninguna duda razonable de que las partículas alfa son núcleos de helio.

Consideremos ahora las consecuencias de la emisión de una partícula alfa por el núcleo de un átomo radioactivo. Primero, se sabe que la partícula alfa debe proceder del núcleo, ya que toda la carga positiva y casi toda la masa de cualquier átomo se encuentran en su núcleo. La descomposición radioactiva del ${}_{92}\text{U}^{238}$ por emisión de una partícula alfa nos ilustra acerca de la aplicación del conocimiento de la constitución de los núcleos atómicos y de las partículas alfa a la comprensión de lo que sucede cuando un átomo emite una partícula alfa. Sabemos que un átomo de ${}_{92}\text{U}^{238}$ contiene 92 protones y $238 - 92 = 146$ neutrones en su núcleo y también sabemos que un núcleo de helio está constituido por dos protones y dos neutrones. Esto nos permite concluir que cuando un átomo de ${}_{92}\text{U}^{238}$ emite una partícula alfa, el átomo que quede contendrá $92 - 2 = 90$ protones y $146 - 2 = 144$ neutrones. Este átomo debe ser un átomo del elemento de número atómico 90, que es el torio y debe tener el número másico $90 + 144 = 234$. Toda esta información

se resume mediante



o la ecuación equivalente



La velocidad de descomposición de un grupo de átomos ${}_{92}\text{U}^{238}$ es otro fenómeno que debemos estudiar. Las velocidades de los procesos de desintegración radioactiva se suelen caracterizar por lo que se llama período de semi-desintegración. Es el tiempo que tiene que transcurrir para que la mitad de una muestra de material radioactivo sufra el proceso de desintegración al que debe su radioactividad. La vida media para la desintegración del ${}_{92}\text{U}^{238}$ por emisión de partículas alfa es de $4,5 \times 10^9$ años. Los períodos de semi-desintegración de las distintas sustancias radioactivas oscilan entre una fracción de segundo a más de 10^9 años. Las vidas medias y las velocidades de los procesos de desintegración radioactiva son conceptos estadísticos y solamente tienen sentido cuando participan grandes números de átomos.

La interpretación de la emisión de partículas beta (simbolizadas por β^-) es menos directa que la interpretación de la emisión alfa. Podría esperarse que los electrones que constituyen la radiación beta procedieron de la nube de electrones que rodea al núcleo, pero esta suposición es falsa como se demuestra considerando la desintegración beta del ${}_6\text{C}^{14}$ que da ${}_7\text{N}^{14}$. El núcleo ${}_6\text{C}^{14}$ contiene 6 protones y 8 neutrones: El ${}_7\text{N}^{14}$ que se forma contiene 7 protones y 7 neutrones. Por tanto deducimos que un neutrón del ${}_6\text{C}^{14}$ se ha transformado en un protón que permanece en el núcleo, y un electrón, que es emitido y recibe el nombre de partícula beta.

En conexión con la conversión de un neutrón en un núcleo, en un protón y un electrón es interesante tener en cuenta que los neutrones *libres* se desintegran dando origen a protones y electrones. El período de semidesintegración de los neutrones libres es 13 minutos.

TABLA 2.1

Partícula	Masa (en u.m.a.)	Carga (en culombios)
electrón (o β^-)	0.00055	-1.6×10^{-19}
protón	1.0	$+1.6 \times 10^{-19}$
neutrón	1.0	0
partícula alfa	4.0	$+2 \times 1.6 \times 10^{-19}$

Los rayos gamma acompañan usualmente a la radiación alfa y beta. Estos rayos gamma son análogos a los rayos X por cuanto son ondas luminosas de longitud de onda extraordinariamente corta y alta energía. Se originan en las transformaciones

energéticas que acompañan a la reorganización de las partículas nucleares después de que haya sido emitida una partícula beta o alfa.

En la Tabla 2.1 hemos reunido parte de la información acerca de las partículas elementales que ha sido estudiada en este capítulo.

PROBLEMAS

1. ¿Cuántos átomos de diámetro $1,8 \times 10^{-8}$ cm pueden alinearse a lo largo de 1,0 mm de longitud?

2. Calcular la relación entre el volumen del núcleo y el volumen atómico para un núcleo de diámetro $1,5 \times 10^{-13}$ cm y un átomo de diámetro $1,2 \times 10^{-8}$ cm.

3. Actualmente se conocen dos isótopos naturales del litio. Estos isótopos tienen masas de 6,0151 y 7,0160 unidades de masa atómica y abundancias naturales de 7,98 y 92,02 por ciento respectivamente. Calcular la masa atómica media del litio.

4. Existen tres isótopos naturales del neón. Estos isótopos tienen las masas 19,9924, 20,9938 y 21,9914 unidades de masa atómica y abundancias de 90,92, 0,26 y 8,82 por ciento respectivamente. Calcular la masa atómica media del neón.

5. ¿Cuántos protones y cuántos neutrones hay en el núcleo de un átomo de ${}_{19}\text{K}^{39}$? ¿Cuántos protones y cuántos neutrones hay en el núcleo de un átomo de ${}_{79}\text{Au}^{197}$?

6. Los átomos de ${}_{27}\text{Co}^{60}$ son radioactivos. El producto de la desintegración radioactiva del ${}_{27}\text{Co}^{60}$ se ha encontrado que es el ${}_{28}\text{Ni}^{60}$. ¿Qué partículas son las que emite el ${}_{27}\text{Co}^{60}$?

7. Los átomos de ${}_{11}\text{Na}^{24}$ se desintegran por emisión beta. ¿Cuál es el elemento y el número másico de los átomos que se forman como resultado?

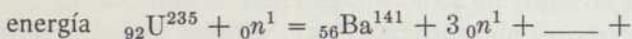
8. La unidad de masa atómica es tan «buena» como el gramo o la libra; pero como no poseemos balanzas de laboratorio adecuadas para realizar una comparación conveniente de las masas desconocidas con la masa de un solo átomo de ${}_{6}\text{C}^{12}$, resulta necesario con frecuencia conocer y utilizar una relación entre la unidad de masa atómica y el gramo. Sabiendo que hay $6,02 \times 10^{23}$ átomos de carbono en 12,0 g de carbono se puede deducir la relación. ¿Qué masa en gramos le corresponde a una unidad de masa atómica? ¿Cuál es la masa expresada en gramos de un átomo de ${}_{9}\text{F}^{19}$ cuyo peso atómico es 18,9984 unidades de masa atómica? ¿Cuál es el peso en gramos de $6,02 \times 10^{23}$ átomos de ${}_{9}\text{F}^{19}$? ¿Cuántos átomos de ${}_{15}\text{P}^{31}$ hay en 18,5 gramos de fósforo? (la masa de un átomo de ${}_{15}\text{P}^{31}$ es 30,9738 unidades de masa atómica).

9. Llenar los espacios que hemos dejado en blanco a continuación: Un átomo de ${}_{92}\text{U}^{238}$ gana en neutrón (posiblemente en una pila nuclear) y se transforma en un átomo de — de número másico — que se desintegra por emisión beta, trans-

formándose en un átomo de — de número másico — que también se desintegra por emisión beta, transformándose en un átomo de — de número másico —.

10. ¿Qué átomo se forma como producto de la desintegración radioactiva de un átomo de ${}_{88}\text{Ra}^{226}$ por emisión de una partícula alfa?

11. Llenar el espacio dejado en blanco en la siguiente ecuación, representación de un proceso típico de fisión nuclear



El símbolo ${}_0n^1$ se usa para el neutrón (el número atómico es cero y el número másico es uno) y $3{}_0n^1$ representa 3 neutrones.

ELECTRONES EN LOS ATOMOS

INTRODUCCIÓN

Una gran parte de la química trata de las reacciones entre los átomos o grupos de átomos. Al elaborar la representación del átomo, según Rutherford, como un núcleo denso, cargado positivamente, rodeado por electrones, muchos científicos de los comienzos del siglo XX llegaron a la conclusión de que los factores de máxima importancia en la regulación de las interacciones entre los átomos eran el número, la disposición y las energías de los electrones. Como consecuencia de los trabajos de Bohr, de Broglie, Dirac, Lewis, Schrödinger, Heisenberg, Pauli, Pauling y otros muchos, disponemos actualmente de una considerable comprensión de la estructura electrónica de los átomos y de la relación de su estructura con la química.

TABLA 3.1

INFORMACIÓN ACERCA DE LAS RADIACIONES

<i>Longitud de onda (cm)</i>	<i>Frecuencia (seg⁻¹)</i>	<i>Descripción</i>
1×10^{-8}	3×10^{18}	Rayos X y rayos gamma
1×10^{-5}	3×10^{15}	Ultravioleta
4.5×10^{-5}	6.7×10^{14}	Visible, azul
6.5×10^{-5}	4.6×10^{14}	Visible, rojo
1×10^{-3}	3×10^{13}	Infrarrojo
1	3×10^{10}	Microondas
1×10^4	3×10^6	Radio de onda corta

ORÍGENES DE LA TEORÍA DE LOS CUANTOS

La teoría de los cuantos tuvo su origen en 1900 en la mente de Max Planck, un profesor de la Universidad de Berlín, que trató de explicar los caracteres de la energía luminosa emitida por ciertos cuerpos calientes. La Fig. 3.1 contiene algunas curvas que representan la distribución de la energía observada en función de la longitud de onda de tal radiación. La Tabla 3.1 nos proporciona cierta información general acerca de la luz de varias longitudes de onda y frecuencias.

Antes de 1900 algunos físicos realizaron intentos que no tuvieron éxito para explicar las curvas que hemos representado en la Fig. 3.1. La física que utilizaron estos autores admitía implícitamente que la energía puede ser absorbida o emitida en cantidades tan pequeñas como se desee. Planck descubrió que podía llegarse a un acuerdo entre la teoría y la experiencia si se descartaba esta idea, suponiendo que la energía luminosa sólo puede ser absorbida o emitida en paquetes que él llamó cuantos: De aquí el nombre de *teoría de los cuantos*.

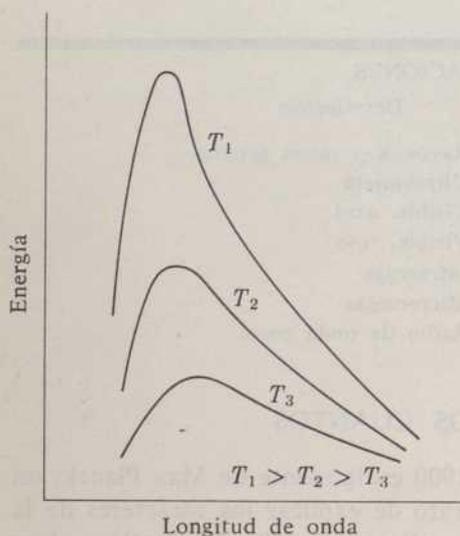
El éxito de la teoría de los cuantos de la radiación emitida por Planck fue responsable en parte de la propuesta realizada en 1905 por Einstein de que la luz se propaga por el espacio en forma de cuantos definidos llamados *fotones*. La energía, E , de estos fotones viene dada por

$$E = h\nu \quad (3.1)$$

siendo h la constante de Planck ya que fue usada por este autor en su teoría de la radiación y ν (la letra griega *nu*) representa la frecuencia de la luz.

FIGURA 3.1

Distribución de la radiación emitida por un cuerpo negro caliente a tres temperaturas diferentes. Planck desarrolló su teoría cuántica para explicar las formas de estas curvas.



Las longitudes de onda se expresan utilizando diferentes unidades de longitud; por el momento usamos centímetros. La frecuencia es el número de ondas o de

oscilaciones por unidad de tiempo; se usan *ondas/segundo* que generalmente se representan por seg^{-1} . La velocidad es la longitud recorrida en la unidad de tiempo; se usará con seg^{-1} . Recordando que c representa la velocidad de la luz, tendremos

$$c = \lambda \nu \quad (3.2)$$

siendo λ (letra griega *lambda*) la longitud de onda y ν la frecuencia.

Ejemplo. Problema 3.1

Determinar la frecuencia de la luz de 5.0×10^{-5} cm de longitud de onda.

Usaremos la relación (3.2) que hemos indicado y aplicaremos el conocimiento de que la velocidad de la luz es 3.0×10^{10} cm/seg. Primeramente modificamos (3.2) ordenándola y después sustituimos los números adecuados (CON SUS DIMENSIONES) para c y λ , con el fin de obtener la frecuencia buscada, que es

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3.0 \times 10^{10} \text{ cm/seg}}{5.0 \times 10^{-5} \text{ cm}} = 0.6 \times 10^{15} \text{ seg}^{-1}.$$

Consideremos ahora la explicación del efecto fotoeléctrico dada por Einstein, a partir de la cual postuló que la luz se propaga en forma de cuantos. Un haz de luz que cae sobre la superficie de un metal puede hacer que los electrones sean emitidos desde el metal. Este fenómeno, llamado *efecto fotoeléctrico*, es la base de las células fotoeléctricas actuales (ojos eléctricos). Se han determinado experimentalmente las velocidades de los electrones emitidos. Para cada metal, la velocidad *máxima* de estos electrones depende solamente de la *frecuencia* de la luz incidente. Es especialmente significativo que la velocidad máxima de los electrones emitidos no dependa de la intensidad de la luz incidente, es decir, de la cantidad de luz. El número de electrones emitidos depende, sin embargo, de la intensidad de la luz.

El razonamiento de Einstein al aplicar la idea de los fotones, al efecto fotoeléctrico, se puede explicar de la siguiente forma: Un fotón de frecuencia ν y de energía $h\nu$ es absorbido por un metal. Parte, o toda esta energía, se invierte en expulsar un electrón del metal. El electrón emitido tendrá la máxima energía y por tanto la máxima velocidad cuando toda la energía luminosa absorbida se use en expulsar el electrón del metal. Poseerá algo menos de energía y de velocidad cuando parte de la energía luminosa absorbida se invierta en provocar vibraciones de los átomos metálicos, y por tanto no se use en la expulsión del electrón del metal.

Antes de llegar a interpretar totalmente el efecto fotoeléctrico, debemos recordar la relación que existe entre la velocidad de un cuerpo que se desplaza y su energía cinética. Una de las ecuaciones fundamentales de la física elemental es

$$E_c = \left(\frac{1}{2}\right)mv^2 \quad (3.3)$$

siendo E_c , m y v la energía cinética, la masa y la velocidad del cuerpo, respectivamente.

Einstein reunió todos estos conocimientos y derivó una relación entre la velocidad máxima de los electrones emitidos y la frecuencia de la luz incidente. La energía absorbida por el metal es $h\nu$; esta energía ha de ser igual a la energía cinética del electrón más la energía consumida para extraer el electrón del metal, llamada *función de trabajo* del metal que representaremos por $F.T.$ Lo dicho se resume mediante

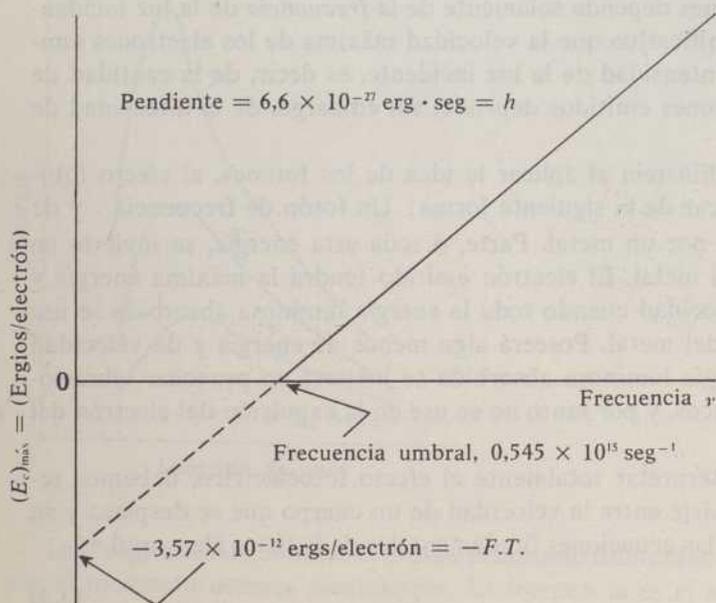
$$h\nu = (E_c)_{\text{máx}} + F.T. \quad (3.4)$$

siendo $(E_c)_{\text{máx}}$ la energía que poseen los electrones emitidos, dotados de máxima velocidad.

Si las ideas de Einstein acerca del efecto fotoeléctrico son correctas, *no* deberán ser emitidos electrones cuando la frecuencia de la luz sea suficientemente pequeña para que $h\nu < F.T.$ Se ha observado, en efecto, experimentalmente que

FIGURA 3.2

Representación gráfica de la energía cinética máxima de los fotoelectrones en función de la frecuencia de la luz absorbida. La línea de trazos indica la extrapolación realizada para obtener la ordenada en el origen sobre el eje $(E_c)_{\text{máx}}$.



la luz de frecuencia inferior a lo que se llama la frecuencia umbral, por muy intensa que sea no provoca la expulsión de electrones. A frecuencias mayores que esta frecuencia umbral, la velocidad máxima de los electrones emitidos se encuentra relacionada con la frecuencia de la luz incidente de acuerdo con la predicción de Einstein. Esta relación puede apreciarse de forma óptima ordenando la ecuación (3.4) según:

$$(E_c)_{\text{máx}} = h\nu - F.T. \quad (3.5)$$

Según sabemos por álgebra, una relación del tipo $y = mx + b$, es la ecuación de una línea recta de pendiente m y cuya ordenada en el origen es b , cuando se representa y como ordenadas en función de x (abcisa). La representación gráfica de $(E_c)_{\text{máx}}$ en función de ν debe darnos una línea recta de pendiente h y ordenada en el origen $-F.T.$ En la Fig. 3.2 se ha representado un gráfico de este tipo para el potasio y en la Tabla 3.2 se dan las funciones de trabajo correspondientes a varios metales. Todas ellas se han obtenido por medio de gráficas análogas a las representadas para el potasio en la Fig. 3.2. Cada una de estas gráficas nos proporciona además un valor independiente para h . Todos estos valores coinciden dentro del error experimental.

TABLA 3.2

FUNCIONES DE TRABAJO DE LOS METALES

Metal	$F.T.$ (ergios/electrón)
Li	$3,55 \times 10^{-12}$
K	$3,57 \times 10^{-12}$
Ag	$7,52 \times 10^{-12}$
Zn	$5,47 \times 10^{-12}$
Hg	$7,18 \times 10^{-12}$
Pt	$10,01 \times 10^{-12}$

Consideremos ahora las unidades utilizadas para la energía cinética, la constante de Planck y la función de trabajo. Como la masa se expresa en gramos y la velocidad en cm/seg, calculamos la energía cinética en $(g)(\text{cm}/\text{seg})^2$ y usamos la palabra *ergio* para la energía expresada en estas unidades. Las unidades en que se exprese $h\nu$ y la $F.T.$ deben ser también ergios si estas energías han de sumarse o de restarse entre sí; y como ν se expresa en seg^{-1} , es necesario que h se exprese en erg. seg.

El valor de h deducido a partir de los datos correspondientes al efecto fotoeléctrico se encuentra de acuerdo con el valor deducido por Planck. Entre 1900 y 1912 las teorías de Planck y de Einstein y la cantidad de datos acumulados experimentalmente para ensayar la validez de estas teorías demostraron claramente que la

energía, al menos en ciertas condiciones, no es continua sino que aparece en gránulos discretos.

Otro avance importante de la teoría cuántica se produjo en 1913 cuando Niels Bohr aplicó por vez primera la teoría cuántica a las energías de los electrones en los átomos.

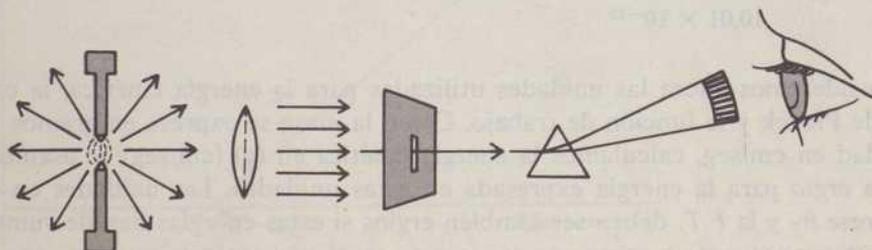
TEORÍA DE BOHR SOBRE EL ÁTOMO DE HIDROGENO

Nuestro estudio de la teoría del átomo de hidrógeno, según Bohr, debe iniciarse con una breve descripción de los espectros, particularmente de los espectros atómicos. Todas las sustancias absorben o emiten luz en circunstancias adecuadas. La determinación de las longitudes de onda de la luz absorbida o emitida puede realizarse mediante espectroscopios semejantes al aparato descrito mediante el esquema de la Fig. 3.3. Numerosas investigaciones espectroscópicas han demostrado que un gas frío absorbe luz de las mismas longitudes de onda que emite cuando está caliente. La teoría de Bohr fue enunciada para explicar el espectro del hidrógeno, es decir, para explicar el motivo por el cual el hidrógeno absorbe y emite solamente luz de longitudes de onda definidas.

FIGURA 3.3

Diagrama esquemático de un espectroscopio para una espectroscopia de emisión. La fuente luminosa puede ser una llama, un arco eléctrico o, simplemente, la sustancia sometida a investigación calentada a alta temperatura.

Para la espectroscopia de absorción puede usarse un filamento incandescente como fuente de luz. La sustancia que se ha de investigar se sitúa entre las rendijas colimadoras y lentes correspondientes y el prisma o red de difracción.



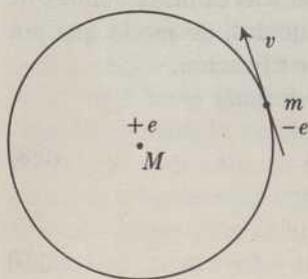
Como resultado de los trabajos de Rutherford, en 1913 se aceptaba ya con carácter general que un átomo de hidrógeno está constituido por un núcleo que es un protón, con un electrón que se mueve o al menos está localizado en torno a dicho protón.

La interacción de las cargas positivas y negativas del protón y del electrón conduce a la aparición de una fuerza atractiva que puede expresarse mediante una ecuación análoga a la usada por Newton para expresar la fuerza gravitatoria atractiva entre el sol y un planeta. Si las leyes de Newton sobre el movimiento fuesen aplicables en escala atómica, deberíamos esperar que el electrón, en principio girase en torno al protón como los planetas se mueven en torno al sol. La órbita del electrón puede ser de cualquier tamaño, determinado por la energía del sistema. Pero de acuerdo con las teorías clásicas de la electricidad y del magnetismo, una partícula cargada que se mueve describiendo circunferencias debe emitir luz, de frecuencia igual a la frecuencia de revolución del electrón en torno al protón. Como cuando es emitida luz se pierde energía, el electrón debe acercarse al núcleo. Con ello deberá aumentar la frecuencia de revolución y en consecuencia la frecuencia de la luz emitida. Finalmente, debería anularse el radio de la órbita y desaparecer el átomo de hidrógeno. Ya en 1913 se apreció que algo en este análisis estaba equivocado o al menos no era aplicable a los electrones de los átomos ya que los átomos de hidrógeno *existen* sin desaparecer y además el espectro del hidrógeno no se compone de luz de todas las longitudes de onda.

Un punto de partida para salir de esta dificultad fue sugerido por las teorías cuánticas de Planck y Einstein. Ambas teorías proporcionaron pruebas de que la luz de frecuencia ν no es emitida ni absorbida en cantidades cualesquiera sino sólo en cuantos de energía $h\nu$. Esta idea condujo a Bohr a suponer que el átomo de hidrógeno solamente puede existir en ciertos estados energéticos, o expresado de otra forma que el electrón, sólo puede moverse alrededor del protón en ciertas órbitas definidas. Además, supuso que una de estas órbitas, que con frecuencia reciben el nombre de *estados estacionarios* o *niveles energéticos*, tiene la energía

FIGURA 3.4

Ilustración esquemática del átomo de hidrógeno de acuerdo con Bohr. El electrón de carga $-e$ y masa m se mueve con velocidad v en una órbita que es una circunferencia u órbita de radio r en torno al protón que tiene de masa M y carga $+e$.



mínima permitida para un átomo de hidrógeno y es el estado más estable del átomo.

Con el fin de substanciar estas hipótesis, Bohr las aplicó al problema de calcular las propiedades de un átomo de hidrógeno. Partió de la imagen mental de un átomo de hidrógeno basado en el átomo nuclear de Rutherford como se ilustra en la Fig. 3.4.

Bohr supuso que el electrón se mueve con velocidad v en una órbita circular de radio r en torno al protón. La ecuación de Newton, $f = ma$, en que f , m y a representan la fuerza, masa y aceleración, suministró el punto de partida de la teoría de Bohr. La fuerza, la atracción electrostática entre el protón y el electrón viene dada por e^2/r^2 de acuerdo con la ley de Coulomb, en que e representa la magnitud de la carga del electrón. La aceleración centrípeta es v^2/r . La sustitución de e^2/r^2 en lugar de f y de v^2/r en lugar de a , en la expresión $f = ma$ da

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}. \quad (3.6)$$

Bohr introdujo la hipótesis de que el electrón no puede moverse en torno a él en cualquier órbita, afirmando que el momento angular mvr del electrón debe ser un múltiplo entero de $h/2\pi$, tal como indica la ecuación

$$\text{momento angular} = mvr = nh/2\pi \quad (3.7)$$

En esta ecuación, y en las demás ecuaciones de Bohr que seguirán, n representa un número entero cualquiera, positivo, que recibe el nombre de *número cuántico*.

Antes de que combinemos las ecuaciones (3.6) y (3.7) debemos considerar la justificación de la hipótesis de Bohr. En 1913 era imposible para Bohr justificar su hipótesis rigurosamente, aunque fuera posible racionalizarla parcialmente, teniendo en cuenta que según Planck y Einstein era necesario que las energías de ciertos procesos atómicos estuvieran cuantizadas. Una vez aceptada la idea, de que en los átomos no podían presentarse más que ciertos estados energéticos, se vio con claridad que la constante de Planck debería incluirse de alguna forma en las ecuaciones que describen el comportamiento de los electrones en los átomos. Volveremos sobre la discusión de este problema y de la ecuación (3.7) más adelante, en este mismo capítulo. En 1913 la mejor evidencia acerca de la validez de las hipótesis de Bohr era el éxito de las ecuaciones deducidas, de modo que por el momento aceptaremos la ecuación (3.7) sin ulterior justificación.

La ecuación (3.7) puede resolverse para obtener v y después v^2 :

$$v = (nh)/(2\pi mr) \quad (3.8)$$

y

$$v^2 = (n^2 h^2)/(4\pi^2 m^2 r^2). \quad (3.9)$$

Reemplazando este valor de v^2 en (3.6) y hallando el valor de r

$$r = (n^2 h^2) / (4\pi^2 m e^2). \quad (3.10)$$

El radio de la órbita más pequeña y por tanto la de mínima energía en un átomo de hidrógeno se calcula a partir de (3.10) haciendo el número cuántico n igual a la unidad y substituyendo los valores numéricos correspondientes a h , π , m y e , prestando la apropiada atención a las unidades. Son $h = 6,62 \times 10^{-27}$ erg. seg, $\pi = 3,14$, $m = 9,1 \times 10^{-28}$ g y $e = 1,6 \times 10^{-19}$ culombios o $4,8 \times 10^{-10}$ ues. La abreviatura *ues* representa unidad electrostática de carga.

A partir de (3.10), obtenemos

$$r = \frac{(1)^2 (6,62 \times 10^{-27} \text{ erg seg})^2}{(4) (3,14)^2 (9,1 \times 10^{-28} \text{ g}) (4,8 \times 10^{-10} \text{ ues})^2}$$

Esta ecuación se simplifica realizando todas las operaciones aritméticas y expresando los ergios y ues en términos de las unidades fundamentales de masa, longitud y tiempo. Como las dimensiones del ergio son $\text{g cm}^2/\text{seg}^2$ y las de la ues $\text{g}^{1/2} \text{cm}^{3/2}/\text{seg}$,

$$r = \frac{0,53 \times 10^{-8} \left(\frac{\text{g cm}^2}{\text{seg}^2} \text{ seg} \right)^2}{(\text{g}) (\text{g}^{1/2} \text{cm}^{3/2}/\text{seg})^2} = 0,53 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

como radio de la órbita del electrón en el estado más estable correspondiente al átomo de hidrógeno.

Como los centímetros son una unidad de longitud inconveniente para el estudio de los átomos, se ha establecido la costumbre de utilizar otra unidad de longitud, el angstrom, definida como 10^{-8} cm y que se representa por el símbolo Å . El radio de la órbita electrónica mínima es, por tanto, $0,53 \text{ Å}$. Por una serie de experimentos se sabe que los átomos tienen diámetros del orden de uno a dos angstroms, de modo que la teoría de Bohr se aproxima a la verdad, al menos en este aspecto.

Un importante rasgo de la teoría de Bohr es que puede utilizarse para calcular las energías de las distintas órbitas electrónicas permitidas, o de los niveles energéticos correspondientes. Cuando un electrón pasa de un determinado nivel energético a algún otro nivel energético superior, es absorbida luz de frecuencia ν , de modo que $h\nu$ es igual a la diferencia de energía entre los dos niveles; de forma semejante, cuando un electrón pasa de un determinado nivel energético a un nivel de energía más bajo, es emitida luz de frecuencia ν , de modo que $h\nu$ es igual a la diferencia de energía entre los dos niveles. En 1913 se encontró que las frecuencias calculadas para la luz absorbida o emitida por los átomos de hidrógeno se encontraban en estrecho acuerdo con las frecuencias observadas.

Las investigaciones ulteriores del espectro del hidrógeno con espectroscopios de elevado poder de resolución demostraron que la teoría de Bohr no explica todos los detalles de la llamada estructura fina del espectro. Por ello se realizaron varios perfeccionamientos por Bohr, Wilson y Sommerfeld. Uno de estos perfeccionamientos supuso la consideración de órbitas no circulares y condujo a la conclusión de que para describir por completo la estructura electrónica y el espectro del átomo de hidrógeno se necesita más de un número cuántico.

Volvamos ahora a la ecuación (3.7) y al problema del momento angular del electrón. La constante de Planck, h , suele expresarse en ergios \times segundo, aun cuando como es lógico puedan utilizarse cualquiera de las unidades de energía y de tiempo. Por tanto, escribiremos la ecuación dimensional

$$\text{Constante de Planck } h = \text{energía} \times \text{tiempo} \quad (3.11)$$

La energía tiene las dimensiones de un producto masa \times (velocidad)² y la velocidad las de longitud/tiempo, de modo que también podemos escribir

$$\text{energía} = \text{masa} \times (\text{longitud})^2/(\text{tiempo})^2 \quad (3.12)$$

La combinación de esta expresión con la ecuación (3.11) nos da:

$$\text{constante de Planck} = \text{masa} \times (\text{longitud})^2/\text{tiempo} \quad (3.13)$$

Si ahora recordamos que

$$\text{momento} = \text{masa} \times \text{velocidad} = \text{masa} \times \text{longitud}/\text{tiempo} \quad (3.14)$$

vemos, a partir de (3.13) y (3.14), que la constante de Planck tiene las dimensiones de un momento \times longitud.

Este análisis pudo conducir a Bohr a razonar que la condición cuántica que deseaba, debía introducirse exigiendo que el producto del momento del electrón por la longitud de la circunferencia que constituye su órbita debía ser un múltiplo entero de h . Como la longitud de una circunferencia de radio r es $2\pi r$, pudo escribir

$$\text{momento} \times \text{longitud de la circunferencia} = mv2\pi r = nh \quad (3.15)$$

en que n es un número entero que hemos llamado *número cuántico*. Dividiendo por 2π , se obtiene

$$\text{momento angular} = mvr = nh/2\pi$$

que como se ve es idéntica a la ecuación (3.7) utilizada para introducir la condición cuántica.

Otra forma de abordar el problema de la aplicación de la teoría cuántica a los electrones atómicos fue sugerida por los trabajos de de Broglie en 1923 y 1924. La teoría cuántica de la luz era una teoría que admitía que la luz está formada por partículas, pues consideraba que la energía de los fotones discretos (partículas) poseían una energía dada por $E = h\nu$. Pero de Broglie observó que una teoría ba-

sada en «partículas» no contiene nada que permita la definición de una «frecuencia» ν . Por ello creyó necesario asignar a la luz un carácter dual onda-partícula. Puede decirse que las propiedades ondulatorias de la luz son las que permiten que sea difractada, pero que las condiciones de «partícula» o de fotón operan cuando la luz choca contra un metal y expulsa electrones.

De Broglie disponía de la ecuación de Planck y Einstein $E = h\nu$ para la energía de un fotón. Además, en 1905 había sido establecida por Einstein la famosa ecuación $E = mc^2$, que relaciona la energía, la masa y la velocidad de la luz, en el marco de la teoría de la relatividad. Haciendo $E = mc^2$ y $E = h\nu$, de Broglie llegó a la relación

$$mc^2 = h\nu \quad (3.16)$$

en que puede suponerse que m es la masa de un fotón de frecuencia ν o la masa de una partícula equivalente. Dividiendo por c ambos miembros de la ecuación, se obtiene

$$mc = h\nu/c \quad (3.17)$$

en que mc es el momento del fotón o de una partícula equivalente. La combinación de (3.17) con (3.2), $c = \lambda\nu$ o $\nu/c = 1/\lambda$, da

$$p = h/\lambda \quad (3.18)$$

en que p representa el momento.

De Broglie postuló que (3.18) debía aplicarse a los electrones, que habían sido considerados previamente como partículas simplemente. Por tanto, substituyó el producto masa de la partícula \times velocidad (mv) por p en (3.18) y obtuvo

$$mv = h/\lambda \quad \text{o} \quad \lambda = h/mv \quad (3.19)$$

como expresión de la «longitud de onda» de una «partícula» de masa m dotada de velocidad v .

La teoría de de Broglie y las ecuaciones resultantes fueron consideradas como puras especulaciones por los escépticos. Al principio no se dispuso de notables acuerdos entre las ecuaciones teóricas y los resultados de los experimentos del tipo de los que habían apoyado en 1913 la teoría de Bohr. Pero en 1927 Davisson y Germer encontraron que los electrones son difractados por los cristales y producen imágenes de difracción semejantes a las imágenes de difracción de los rayos X, comprobando así que los electrones poseen propiedades ondulatorias. Davisson y Germer demostraron además que la longitud de onda de los electrones que se desplazan se encuentra en completo acuerdo con la ecuación de de Broglie (3.19).

Ejemplo. Problema 3.2

Determinar las longitudes de onda que deben asociarse con una bola de 5.0 onzas (1 onza = 28,3 g) que se mueve a la velocidad de 40 millas/hora y la que debe asignarse a un electrón que se desplaza a $5,9 \times 10^8$ cm/seg.

Se usa la ecuación (3.19) y se tiene en cuenta que $h = 6.62 \times 10^{-27}$ erg · seg al realizar estos cálculos. La bola pesa

$$5,0 \text{ oz} \times 28,3 \text{ g/oz} = 142 \text{ g}$$

Su velocidad es

$$\frac{40 \text{ mi/hora} \times 5280 \text{ pies/mi} \times 12 \text{ pulgadas/pie} \times 2,54 \text{ cm/pulgada}}{60 \text{ min/hora} \times 60 \text{ seg/min}} = 1790 \text{ cm/seg}$$

La sustitución de los valores anteriores de h , m y v en (3.19) nos da

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{6,62 \times 10^{-27} \text{ erg seg}}{142 \text{ g} \times 1790 \text{ cm/seg}} = 2,6 \times 10^{-32} \text{ cm} \\ &= 2,6 \times 10^{-24} \text{ \AA}. \end{aligned}$$

(Recuérdese que las dimensiones del ergio son $\text{g cm}^2/\text{seg}^2$.) La longitud de onda de la bola (y de todas las demás partículas macroscópicas) es tan pequeña que carece de significación experimental u observable.

Repetido el mismo cálculo para el electrón en cuestión, se obtiene

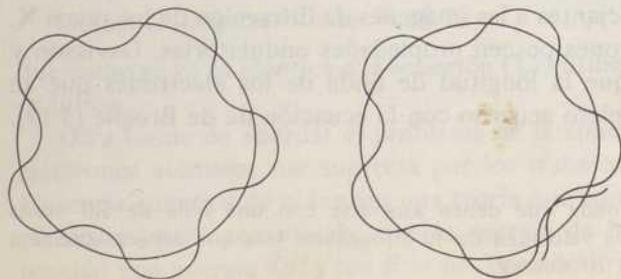
$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{6,62 \times 10^{-27} \text{ erg seg}}{9,1 \times 10^{-28} \text{ g} \times 5,9 \times 10^8 \text{ cm/seg}} = 1,2 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ &= 1,2 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

La longitud de onda del electrón tiene aproximadamente el tamaño de la mayoría de los átomos y se aproxima a la longitud de onda de algunos rayos X. Como ya se ha mencionado anteriormente, Davisson y Germer comprobaron experimentalmente las longitudes de onda calculadas por de Broglie.

La relación de de Broglie (3.19) se encuentra relacionada de forma sencilla con la condición cuántica de Bohr para el electrón de un átomo de hidrógeno. Consideremos un electrón que se mueve en una órbita circular en torno a un protón, tal

FIGURA 3.5

Representación de las ondas electrónicas en una órbita circular. El dibujo de la izquierda corresponde a una onda para la que $2\pi r = 5\lambda$; el dibujo de la derecha representa una onda de una longitud de onda ligeramente diferente, que no es permitida, pues se destruiría a sí misma por interferencia. Por tanto, se aprecia que es necesario que se cumpla $2\pi r = n\lambda$ como en la ecuación (3.20).



como Bohr representó a un átomo de hidrógeno, tal como se indica en la Fig. 3.5. De acuerdo con la ecuación (3.19) este electrón tiene una longitud de onda que queda determinada por su velocidad. La circunferencia que el electrón recorre como órbita debe tener una longitud que sea un múltiplo entero de la longitud de onda del electrón, con el fin de evitar interferencias destructivas (análogas a las interferencias ópticas); por ello, escribimos

$$2\pi r = n\lambda. \quad (3.20)$$

Reemplazando λ por h/mv , se obtiene

$$2\pi r = nh/mv$$

de donde se deduce

$$mvr = nh/2\pi.$$

Esta última ecuación es la condición cuántica de Bohr tal como fue introducida originalmente en este capítulo por medio de la ecuación (3.7).

MECÁNICA CUÁNTICA

La *mecánica cuántica* moderna, tal como fue formulada en principio por Heisenberg y Schrödinger en 1925 y 1926, es la base de la mejor teoría de que disponemos sobre la estructura atómica y molecular. Los resultados de esta teoría se encuentran de acuerdo con muchos experimentos y pueden usarse para explicar muchas de las propiedades químicas y físicas de la materia. Además, los números cuánticos enteros surgen de una forma más natural en la mecánica cuántica moderna que en la antigua teoría cuántica. Varios de los resultados de la mecánica cuántica se enuncian y se usan en este capítulo y en capítulos posteriores, aun cuando la teoría en sí y los cálculos en ella basados son demasiado complejos para que puedan ser tratados con detalle en este libro.

Antes de proceder a exponer algunas de las conclusiones de la mecánica cuántica, debemos considerar el principio de indeterminación de Heisenberg. Este principio implica una ruptura completa con el pensamiento físico clásico y afecta drásticamente a la forma en que debemos pensar acerca de los electrones en los átomos y moléculas. El principio de indeterminación afirma que el producto de la indeterminación en el momento de una partícula por la indeterminación en la posición de la partícula debe ser por lo menos igual a la constante de Planck, h ,

$$\Delta p \times \Delta q \geq h \quad (3.21)$$

en que Δp y Δq representan las indeterminaciones o imprecisión con que se pueden determinar el momento y la posición, respectivamente.

De acuerdo con el principio de indeterminación, es imposible especificar simultáneamente la posición exacta y el momento exacto de una partícula. Esta indeterminación inevitable es la consecuencia lógica de atribuir propiedades ondulatorias a las partículas. Como puede apreciarse en el Problema 4 al final de este capítulo, estas imprecisiones o indeterminaciones son despreciables y pueden ser ignoradas para objetos que sean mayores que los átomos. Sin embargo, para los electrones el principio de indeterminación es de gran importancia y no puede ser ignorado. El conocimiento preciso del momento de un electrón perteneciente a un átomo va acompañado necesariamente de una indeterminación en la posición del electrón en el átomo. Sólo es posible localizar a los electrones en los átomos de una forma estadística.

El punto de partida de gran parte de la mecánica cuántica es la *ecuación de Schrödinger*. Se trata de una ecuación diferencial que describe a un electrón en el campo de un átomo como una onda tridimensional representada por una expresión matemática de la llamada función de onda. Sólo ciertas soluciones de la ecuación de Schrödinger son físicamente razonables y las funciones de onda correspondientes a estas soluciones describen los estados permitidos o *estacionarios* del sistema atómico. El cuadrado de la función de onda es proporcional a la *probabilidad* de que el electrón correspondiente sea encontrado en un cierto elemento de volumen del átomo. Por tanto, la ecuación de Schrödinger localiza los electrones solamente de la forma estadística permitida por el principio de indeterminación de Heisenberg. Algunas veces es conveniente describir a un electrón como una nube de probabilidad en torno al núcleo. La densidad de la nube electrónica en cualquier punto es proporcional al cuadrado de la función de onda apropiada.

Ya hemos visto como la teoría de Bohr condujo a la idea de la presencia de un número cuántico en una ecuación que describe la órbita de un electrón en un átomo y ya ha sido mencionado cómo las extensiones de la teoría de Bohr llevaron a admitir la necesidad de más de un número cuántico. Por ello, no es sorprendente que la mecánica cuántica moderna requiera cuatro números cuánticos, que se representan mediante los símbolos n , l , m y s . La necesidad de estos cuatro números cuánticos nace como una consecuencia natural de la moderna teoría cuántica, en lugar de tener que ser introducidos necesariamente pero sin justificación como sucedía en las teorías anteriores.

El *número cuántico principal*, n , es algo semejante al número cuántico de Bohr ya descrito previamente y es, en general, el número cuántico más importante con respecto a las energías de los electrones en los átomos. Como consecuencia del principio de indeterminación y de la interpretación estadística de las funciones de onda, no podemos considerar a los electrones pertenecientes a los átomos como moviéndose en órbitas definidas. A pesar de todo, el número cuántico principal constituye una medida aproximada de la distancia media entre un electrón y su núcleo. En término medio, los electrones que posean un número cuántico principal determinado se encuentran más próximos al núcleo que aquellos electrones que posean

un número cuántico principal mayor. El número cuántico principal n sólo puede tomar los valores enteros, 1, 2, 3, ...

El número cuántico l es llamado número cuántico *azimutal* o angular, porque determina el momento angular del electrón y la forma de la nube electrónica. Los niveles energéticos de los electrones en todos los átomos, excepto el de hidrógeno, dependen del valor de l . El número cuántico l es también importante a causa de la gran influencia sobre la ordenación geométrica de los enlaces que mantienen unidos a los átomos formando las moléculas. Este número cuántico l puede tomar todos los valores enteros positivos además del cero, que sean inferiores a n . Por ejemplo, cuando $n = 3$, l puede valer 0, 1 ó 2.

El tercer número cuántico, m , recibe el nombre de número cuántico magnético. Se encuentra relacionado con la orientación de la nube electrónica en el espacio y es, por tanto, de máxima importancia cuando el átomo y, por tanto, el electrón en cuestión se encuentran sometidos a la acción de campos eléctricos o magnéticos. Las energías de los electrones dependen menos de m que de n y l . El número cuántico m puede tener todos los valores enteros, positivos y negativos, comprendidos entre $-l$ y $+l$. Por ejemplo, cuando $l = 2$, m puede tener los valores -2 , -1 , 0 , $+1$ ó $+2$.

El cuarto y último número cuántico es denominado número cuántico de spin y se representa por el símbolo s . Tiene dos valores posibles, $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$. Una representación simplificada del significado de este número cuántico de spin, se logra imaginando que un electrón puede girar alrededor de su propio eje y posee en consecuencia un cierto momento angular inherente. Este giro puede tener lugar en cualquiera de los dos sentidos posibles y de aquí que el número cuántico de spin pueda tomar dos valores. El spin de los electrones tiene importancia en los enlaces químicos entre los átomos.

La ecuación de Schrödinger, de la que surgen los cuatro números cuánticos, ha sido resuelta aproximadamente para un cierto número de átomos (incluso para el mercurio, que tiene 80 electrones/átomo). Además, el valor y la validez del procedimiento que se describe en las páginas siguientes ha sido confirmado ampliamente por medio de estudios cuidadosos de los espectros y otras propiedades de casi todos los elementos. Debemos, pues, usar los números cuánticos derivados de la ecuación de Schrödinger y asignarles significado físico con confianza, aun cuando no debemos olvidar que nuestros métodos y conclusiones son sólo aproximados para átomos que sean más complicados que el hidrógeno.

También debemos considerar el *principio de exclusión de Pauli* en conexión con los números cuánticos asignados a los electrones en los átomos. Este principio establece que no es posible que dos electrones de un mismo átomo puedan tener el mismo conjunto de números cuánticos y, por tanto, es a *grandes rasgos* análogo al principio clásico de que dos cuerpos no pueden encontrarse en el mismo lugar en el mismo momento.

Como el número cuántico principal, n , es el número cuántico más importante en la determinación de la energía de un electrón en un átomo, es conveniente considerar que cada valor entero de n representa una capa o conjunto de energías permitidas análogo al de órbitas asociadas con la teoría de Bohr. Así, $n = 1$ está asociado con la capa de mínima energía; $n = 2$ con la segunda capa en orden creciente de energía, etc. Cada una de estas capas se caracteriza por un valor particular de n y puede subdividirse en subcapas, a base del número cuántico l . Se acostumbra a representar estas subcapas mediante las letras s, p, d, f correspondientes a $l = 0, l = 1, l = 2$ y $l = 3$, respectivamente. Las razones del uso de estas letras particulares para representar los valores de l son más bien de tipo histórico que lógico. El número máximo de electrones que puede haber en cualquier capa o subcapa queda determinado por los números cuánticos permitidos y el principio de exclusión de Pauli.

La clasificación de los electrones, de acuerdo con sus energías, en capas y subcapas es útil y conveniente. Los significados ordinarios de «capa» y «subcapa» no pueden aplicarse a los electrones en los átomos. Cuando decimos que dos electrones se encuentran en la misma capa o subcapa no queremos (ni podemos, a consecuencia del principio de indeterminación de Heisenberg) decir que estos dos electrones se encuentran circulando en torno al núcleo sobre órbitas idénticas ni aun semejantes, sino solamente que poseen el mismo número cuántico principal, n . Poseerán la misma energía si tienen además el mismo número cuántico l . Si difieren en este número cuántico poseerán energías ligeramente diferentes pero suficientemente semejantes para que siga siendo útil para ciertos fines agruparlas conjuntamente. Aún no hemos dicho nada que se refiera específicamente a las formas de las nubes electrónicas o a las distancias medias desde los electrones al núcleo. Son temas sobre los que trataremos más adelante en este capítulo y en otros puntos de este texto.

CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS DE LOS ÁTOMOS

Un átomo de hidrógeno tiene un solo electrón y dicho electrón se caracteriza por medio de los números cuánticos. Nos interesa sobre todo el estado energético mínimo para el que $n = 1$. Cuando $n = 1$, l tiene que valer necesariamente cero y por tanto m ha de valer 0. El número cuántico de spin puede valer $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$. Esta información puede representarse mediante el símbolo $1s^1$, en el que el 1 indica que el electrón pertenece a la capa o nivel energético con $n = 1$. La s indica que $l = 0$ y el 1 indica que se trata de un solo electrón. Estos números se usan para indicar el número de electrones y no deben confundirse con exponentes.

Supongamos ahora que podemos construir un átomo de helio añadiendo las partículas nucleares apropiadas (en este caso un protón y dos neutrones) y un

electrón a un átomo de hidrógeno. Como estamos ocupándonos del estado electrónico de energía mínima, debemos esperar que n para este segundo electrón sea lo más pequeño posible. Ya hemos indicado que para $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$ y s puede valer $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$. Por tanto, uno de los electrones del átomo de helio puede tener $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$ y $s = +\frac{1}{2}$, mientras el otro se caracteriza por $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$ y $s = -\frac{1}{2}$. Estos electrones difieren sólo en el número cuántico s y poseen la misma energía. Recordemos que el principio de exclusión de Pauli prohíbe que dos electrones de un átomo posean números cuánticos idénticos. La configuración electrónica del helio se representa concisamente mediante el símbolo $1s^2$, significando el 1 que $n = 1$; s quiere decir que $l = 0$ y 2 indica que son dos los electrones que se encuentran en este estado.

El elemento siguiente que se formaría de acuerdo con nuestro esquema imaginario de construcción es el litio con tres electrones. El tercer electrón no puede tener $n = 1$ puesto que todos los valores que pueden tomar l , m y s cuando $n = 1$ han sido ya usados por los dos primeros electrones. El tercer electrón debe tener $n = 2$ y puede tener $l = 0$, $m = 0$ y $s = +\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$, lo que se representa mediante el símbolo $1s^2s^1$ que es la configuración electrónica del litio. El símbolo $1s^2$ tiene el significado que ya hemos descrito para el helio y el $2s^1$ significa que hay un electrón para el cual es $n = 2$ y $l = 0$. De forma semejante la configuración electrónica del berilio que tiene cuatro electrones se representa mediante $1s^22s^2$.

Los átomos de boro contienen cinco electrones. Cuatro de ellos se caracterizan por ocupar los niveles $1s^22s^2$ y se puede deducir cuál será la caracterización adecuada del quinto, teniendo en cuenta cuáles son los números cuánticos permitidos. Como los valores posibles de m y de s para $n = 2$ y $l = 0$ han sido utilizados, es necesario considerar el nivel energético siguiente en energía que se caracterizará por $n = 2$ y $l = 1$. Cuando $l = 1$, los valores permitidos de m son $+1$, o -1 . Y para cada uno de estos valores de m habrá dos posibles números cuánticos de spin. Para el quinto electrón del boro escogemos $2, 1, -1$ y $-\frac{1}{2}$, como valores de n, l, m y s y escribimos $1s^22s^22p^1$ como descripción concisa de la configuración electrónica. El símbolo $2p^1$ indica que hay un electrón con $n = 2$ y $l = 1$.

Debemos subrayar que $m = -1$ y $s = -\frac{1}{2}$ se han escogido arbitrariamente. Igual podíamos haber supuesto $m = 0$ o $+1$ y $s = +\frac{1}{2}$, pero es costumbre escoger primero los números cuánticos menores (-1 antes que 0 y que $+1$ o $-\frac{1}{2}$ antes que $+\frac{1}{2}$).

Los átomos de carbono contienen seis electrones. Es posible que el sexto electrón del carbono tenga $m = -1$ (igual que el quinto electrón) y $s = +\frac{1}{2}$ (distinto al del quinto electrón) o también que m posea cualquiera de los otros valores permitidos. La segunda de estas alternativas conduce a un estado de menos energía, de modo que describiremos el sexto electrón del carbono mediante los números cuánticos $n = 2$, $l = 1$, $m = 0$ (mejor que -1 como el quinto electrón) y $s = -\frac{1}{2}$. El número cuántico de spin es el mismo que el del quinto electrón y decimos que

los spines de estos electrones son paralelos. La configuración electrónica del carbono es $1s^2 2s^2 2p^2$.

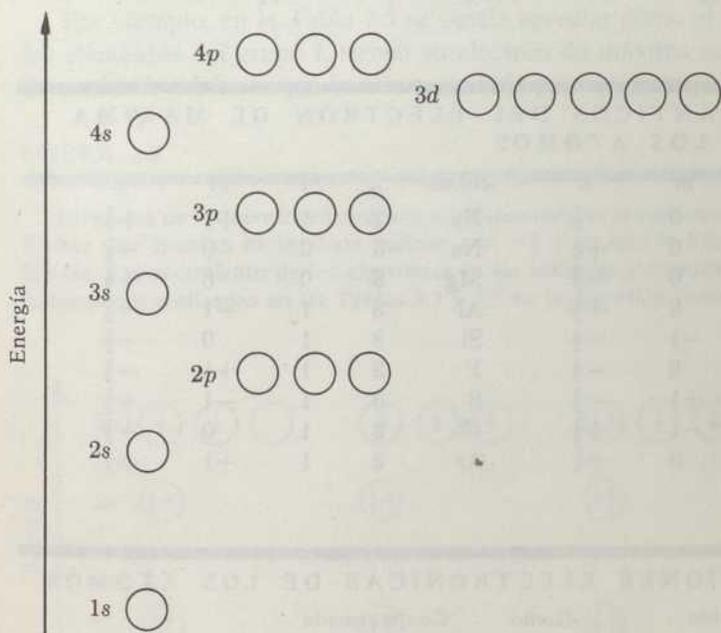
Por analogía con lo que sucede en el carbono podemos predecir correctamente que el electrón de mayor energía en el nitrógeno tendrá los números cuánticos $m = +1$ y $s = -\frac{1}{2}$ y representaremos su configuración electrónica por $1s^2 2s^2 2p^3$. De forma análoga el octavo electrón del oxígeno tendrá $m = -1$ y $s = +\frac{1}{2}$, de modo que dos de los electrones $2p$ tienen sus spines antiparalelos o apareados. La configuración electrónica del oxígeno es $1s^2 2s^2 2p^4$. El noveno electrón del flúor tiene $m = 0$ y $s = +\frac{1}{2}$. La configuración electrónica se representa por $1s^2 2s^2 2p^5$. El décimo electrón del neón tiene $m = +1$ y $s = +\frac{1}{2}$ y la configuración electrónica se simboliza por $1s^2 2s^2 2p^6$. Los seis electrones $2p$ tienen sus spines apareados en el neón, lo mismo que los dos $1s$ y los dos $2s$.

Antes de seguir discutiendo las configuraciones electrónicas de los átomos, conviene que volvamos sobre la discusión de los números cuánticos permitidos y sobre la relación entre los números cuánticos y las energías de los electrones en los átomos. En la Tabla 3.3 damos un resumen acerca de los números cuánticos permitidos. El número máximo de electrones que poseen determinados valores de n y l son los que se indican en la Tabla 3.4. Estos números pueden comprobarse comparándolos con las configuraciones electrónicas del helio, neón y otros átomos con capas o subcapas llenas. También pueden confirmarse escribiendo todas las combinaciones permitidas de números cuánticos y contándolas después. En la Tabla 3.5 se dan los números cuánticos correspondientes al último electrón en los átomos con números cuánticos entre 1 y 18 y en la Tabla 3.6 se da una lista de las configuraciones electrónicas de estos mismos átomos. Las Figuras 3.6 y 3.7 son los diagramas de niveles energéticos correspondientes a algunas orbitales atómicas en general y específicamente al carbono, nitrógeno y oxígeno.

La figura 3.6 nos da una indicación de los problemas con que nos encontramos cuando consideramos las configuraciones electrónicas de los átomos con más de 18 electrones. De acuerdo con nuestra primitiva afirmación de que el número cuántico principal, n , es el más importante en la determinación de la energía de un electrón, deberíamos esperar que el nivel energético más bajo disponible para el electrón número diecinueve de ser un orbital $3d$ con $n = 3$, $l = 2$, $m = -2$ y $s = -\frac{1}{2}$. Pero la situación en un átomo que contenga más de un electrón es más complicada que la que se presenta en el hidrógeno, ya que los electrones se afectan mutuamente. Por ello no está justificado el que tengamos mucha confianza en tales predicciones específicas hasta que dispongamos de alguna verificación experimental. En realidad, resulta que las energías de las capas $n = 3$ y $n = 4$ se solapan. Las subcapas $3s$ y $3p$ tienen energías menores que cualquiera de las subcapas de la capa $n = 4$; pero la más baja de las subcapas $n = 4$, que es la subcapa $4s$, se encuentra a un nivel energético más bajo que la más alta de las subcapas caracterizadas por $n = 3$.

FIGURA 3.6

Diagrama de los niveles energéticos correspondientes a las orbitales atómicas. Cada orbital representada por un círculo puede contener dos electrones que deberán tener los mismos números cuánticos, excepto el s . Hay tres orbitales $2p$ que corresponden a los tres valores de m que son permitidos cuando $n = 2$ y $l = 1$. De forma semejante hay tres orbitales $3p$ correspondientes a los tres valores de m permitidos cuando $n = 3$ y $l = 1$. Hay cinco orbitales $3d$ que corresponden a los cinco valores de m permitidos cuando $l = 2$.



Los átomos en los que son importantes las orbitales d se estudiarán en capítulos posteriores. En este capítulo y los siguientes nos ocuparemos sólo de configuraciones electrónicas en que intervengan orbitales s y p .

TABLA 3.3

NÚMEROS CUÁNTICOS PERMITIDOS
PARA LOS ELECTRONES EN LOS ÁTOMOS

- n : enteros, positivos; 1, 2, 3, ... (sin el cero)
- l : enteros, positivos, menores que n (incluido el cero)
- m : enteros, positivos y negativos, desde $+l$ a $-l$ (incluido el cero)
- s : $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$

TABLA 3.4

NÚMEROS MÁXIMOS DE ELECTRONES
EN VARIAS CAPAS Y SUBCAPAS

Capa	Núm. máximo de electrones	Subcapa	Núm. máximo de electrones
$n = 1$	2	$l = 0$	2
$n = 2$	8	$l = 1$	6
$n = 3$	18	$l = 2$	10
$n = 4$	32	$l = 3$	14

TABLA 3.5

NÚMEROS CUÁNTICOS DEL ELECTRÓN DE MÁXIMA
ENERGÍA EN LOS ÁTOMOS

Átomo	n	l	m	s	Átomo	n	l	m	s
H	1	0	0	$-\frac{1}{2}$	Ne	2	1	+1	$+\frac{1}{2}$
He	1	0	0	$+\frac{1}{2}$	Na	3	0	0	$-\frac{1}{2}$
Li	2	0	0	$-\frac{1}{2}$	Mg	3	0	0	$+\frac{1}{2}$
Be	2	0	0	$+\frac{1}{2}$	Al	3	1	-1	$-\frac{1}{2}$
B	2	1	-1	$-\frac{1}{2}$	Si	3	1	0	$-\frac{1}{2}$
C	2	1	0	$-\frac{1}{2}$	P	3	1	+1	$-\frac{1}{2}$
N	2	1	+1	$-\frac{1}{2}$	S	3	1	-1	$+\frac{1}{2}$
O	2	1	-1	$+\frac{1}{2}$	Cl	3	1	0	$+\frac{1}{2}$
F	2	1	0	$+\frac{1}{2}$	Ar	3	1	+1	$+\frac{1}{2}$

TABLA 3.6

CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS DE LOS ÁTOMOS

Átomo	Configuración	Átomo	Configuración
H	$1s^1$	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$
He	$1s^2$	Na	————— $3s^1$
Li	$1s^2 2s^1$	Mg	————— $3s^2$
Be	$1s^2 2s^2$	Al	————— $3s^2 3p^1$
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	Si	————— $3s^2 3p^2$
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	P	————— $3s^2 3p^3$
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	S	————— $3s^2 3p^4$
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	Cl	————— $3s^2 3p^5$
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	Ar	————— $3s^2 3p^6$

Las figuras 3.8 y 3.9 describen las formas de algunas de las nubes electrónicas u orbitales más sencillas. Volveremos sobre este tema con más detalle cuando consideremos el enlace entre los átomos para formar moléculas.

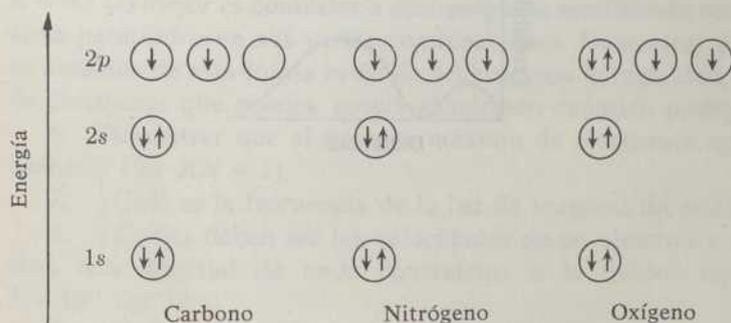
ESTRUCTURA ATÓMICA Y TABLA PERIÓDICA

Los elementos aparecen ordenados en la Tabla periódica en el orden de los números atómicos crecientes y este orden, salvo tres inversiones, es el orden de los pesos atómicos crecientes. Lo más importante para la química es la ordenación de los elementos que tienen configuraciones electrónicas semejantes en grupos verticales, lo que proporciona un método cómodo para recordar algunos de los rasgos más importantes de las configuraciones electrónicas de los átomos.

Por ejemplo, en la Tabla 3.5 se puede apreciar cómo el litio y el sodio, dos de los elementos del grupo I, tienen su electrón de máxima energía en una orbital. Se verá más adelante que lo mismo sucede para el potasio, rubidio y cesio de este

FIGURA 3.7

Diagrama de los niveles energéticos correspondientes al carbono, nitrógeno y oxígeno. Las flechas que apuntan hacia abajo indican $s = -\frac{1}{2}$ y las que lo hacen hacia arriba, $s = +\frac{1}{2}$. Nótese el apareamiento de los electrones en las orbitales y compárense los símbolos con las deducciones realizadas en las Tablas 3.3 y 3.5 en la discusión precedente.



grupo de elementos. De forma semejante el berilio y el magnesio tienen sus dos electrones de máxima energía en un estado s . El boro y el aluminio tienen ambos su electrón de máxima energía en un estado p y ambos tienen dos electrones en un estado s de energía ligeramente inferior.

En el otro extremo de la Tabla periódica vemos que el helio, el neón y el argón son todos semejantes, pues el último electrón de cada uno de estos elementos completa una subcapa. En el grupo inmediato tenemos el flúor y el cloro, cada uno de ellos con cinco electrones en las orbitales p y capaces de acomodar un electrón más en dichas orbitales p .

Veremos al comienzo del capítulo siguiente cómo estas configuraciones electrónicas explican algunas de las propiedades químicas de la materia. Veremos tam-

FIGURA 3.8

Gráficas que representan las probabilidades de encontrar a los electrones de determinados números cuánticos a distintas distancias del núcleo.

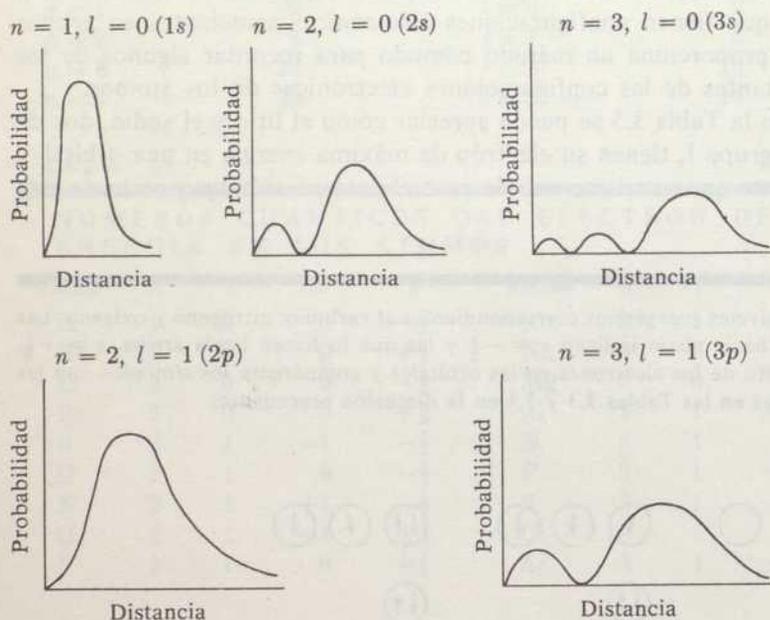
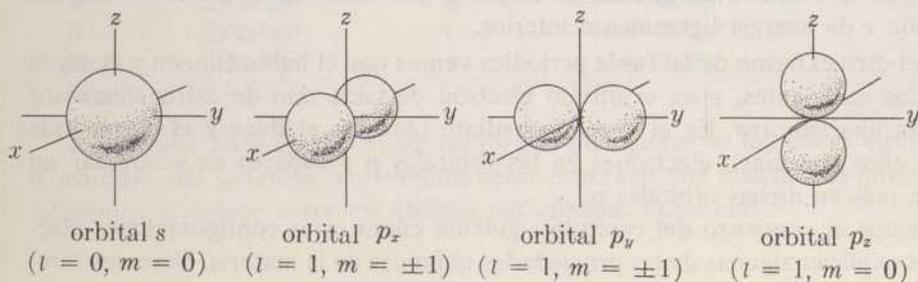


FIGURA 3.9

Representaciones esquemáticas de las orbitales s y las orbitales p . Nótese que la orbital s posee simetría esférica. Cada una de las orbitales p es simétrica con respecto a un eje de coordenadas y tiene una denominación que indica cuál es este eje.



bién cómo otras propiedades, tales como el tamaño atómico, varían de uno a otro elemento y cómo la Tabla periódica es útil para establecer correlaciones entre estas importantes propiedades.

PROBLEMAS

1. Calcular la frecuencia umbral y la longitud de onda correspondiente a la emisión de electrones desde la plata a partir de su función de trabajo, tal como se da en la Tabla 3.2.
2. Calcular la velocidad y la energía cinética de un electrón en la órbita de Bohr con $n = 1$ y en la órbita de Bohr con $n = 2$.
3. ¿Cuál debe ser la velocidad de un electrón si tiene una longitud de onda de 4×10^{-8} cm?
4. ¿Cuál es la mínima incertidumbre en la posición instantánea de una pelota de masa de 140 g y velocidad 3000 cm/seg, de acuerdo con el principio de indeterminación?
5. ¿Cuántos electrones diferentes puede haber con $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$ y $n = 4$? Lo mejor es contestar a esta pregunta escribiendo todos los números cuánticos permitidos en sus varias combinaciones. Demostrar que las respuestas que se obtienen de esta forma están de acuerdo con la regla de que el número máximo de electrones que pueden poseer el número cuántico principal n es $2n^2$.
6. Demostrar que el número máximo de electrones que poseen un número cuántico l es $2(2l + 1)$.
7. ¿Cuál es la frecuencia de la luz de longitud de onda 8×10^{-5} cm?
8. ¿Cuáles deben ser las velocidades de un electrón y de un protón que posean una longitud de onda equivalente a la de los rayos X de frecuencia 3×10^{18} seg $^{-1}$?
9. ¿Cuál será la máxima velocidad de los electrones expulsados del potasio por luz de frecuencia $1,2 \times 10^{15}$ seg $^{-1}$?
10. Usando el Problema 5 y la Tabla 3.3 como guía, demostrar matemáticamente que el número máximo de electrones que puede tener un determinado número cuántico n es $2n^2$.

CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS Y COMPUESTOS QUÍMICOS

INTRODUCCIÓN

Las energías y disposición de los electrones en los átomos son importantes para llegar a comprender las interacciones químicas de los átomos entre sí. Este capítulo tratará de explicar la formación de algunos compuestos y cristales simples en función de las configuraciones electrónicas de los átomos que participan en su formación. Las configuraciones electrónicas de los 18 primeros elementos han sido estudiadas ya en el Capítulo 3 y gran parte de este capítulo se limitará a estos elementos.

La Tabla periódica constituye un sistema conveniente y útil para clasificar una gran cantidad de información acerca de los elementos. Los elementos aparecen ordenados en el orden de los números atómicos crecientes y por tanto en el orden en que aumenta el número de electrones que rodean al núcleo. Sin embargo, lo que es más importante para la química es la ordenación de los elementos en grupos verticales. Esta agrupación de los elementos nos ayuda a hacer posible una sistematización de la química de los elementos y elimina la necesidad de recordar muchos detalles de la química de todos los elementos.

La secuencia de los elementos en forma de la primera Tabla Periódica fue desarrollada por Mendeleev en 1868 a base de una ordenación según el orden de los pesos atómicos crecientes. La ordenación de los elementos en grupos dentro de la Tabla Periódica se basó en las fórmulas de los compuestos simples, en las densidades, en los puntos de fusión y de ebullición y en otras propiedades físicas. Sabemos actualmente que estas propiedades físicas y químicas quedan determinadas en gran parte por las configuraciones electrónicas de los átomos y que son los números atómicos más bien que los pesos atómicos los que determinan la secuencia de los elementos en la Tabla Periódica. En el Capítulo 3 se indicaron ya varios ejemplos de la relación entre la configuración electrónica y la posición en la Tabla Periódica.

ENERGÍAS DE IONIZACIÓN

Cuando se separan de un átomo, o se añaden al mismo, uno o más electrones, se obtiene una especie cargada que recibe el nombre de *ion*. Los cambios de energía que intervienen en el proceso de adición o de extracción de electrones de los átomos o iones son de importancia para comprender el comportamiento químico porque en muchas reacciones químicas son transferidos realmente uno o más electrones de un átomo a otro.

La *primera energía de ionización* de un átomo es la energía que se requiere para eliminar un electrón de un átomo gaseoso neutro y puede determinarse mediante un estudio del comportamiento del gas en un tubo de descarga o estudiando el espectro del gas. El *segundo potencial o energía de ionización* es la energía que se necesita para separar otro electrón más del ion producido en la primera ionización. El *tercero* y los demás potenciales de ionización se definen de la misma manera. En la Tabla 4.1 se dan algunas de las energías de ionización correspondientes a los 18 primeros elementos. Estas energías de ionización (también llamadas potenciales de ionización) se dan en unidades llamadas electrón-voltios (ver Apéndice I), abreviadamente *ev*.

TABLA 4.1

ALGUNAS ENERGÍAS DE IONIZACIÓN (en <i>ev</i>)			
Elemento	1. ^a energía de ionización	2. ^a energía de ionización	3. ^a energía de ionización
H	13,6	—	El H tiene sólo 1 electrón
He	24,6	54,4	El He tiene sólo 2 electrones
Li	5,4	75,6	122,4
Be	9,3	18,2	153,9
B	8,3	25,1	37,9
C	11,3	24,4	47,9
N	14,5	29,6	47,6
O	13,6	35,1	55,1
F	17,4	35,0	62,6
Ne	21,6	41,0	63,4
Na	5,1	47,3	71,7
Mg	7,6	15,0	80,1
Al	6,0	18,8	28,4
Si	8,1	16,3	33,5
P	11,0	19,7	30,2
S	10,4	23,4	35,0
Cl	13,0	23,8	39,9
Ar	15,8	27,6	40,7

Las energías de ionización de la Tabla 4.1 indican que se necesita menos energía para separar un electrón de un átomo de litio o de sodio que de los átomos de los demás elementos incluidos en la lista y también que las energías máximas son las que se requieren para ionizar el helio, neón y argón. Las configuraciones electrónicas de los metales alcalinos (los metales alcalinos son el litio, sodio, etc.) son las mismas que las configuraciones electrónicas de los gases nobles con número atómico inferior en una unidad. A base de estas observaciones puede deducirse que las configuraciones electrónicas de los gases inertes son particularmente estables en comparación con otras configuraciones.

Con esta hipótesis como base se pueden deducir algunas conclusiones de la Tabla 4.1. Por ejemplo, un átomo de berilio puede alcanzar la configuración electrónica del helio perdiendo dos electrones. Por ello debemos esperar que la suma de los dos primeros potenciales de ionización del Be sea menor que la suma correspondiente para el litio o el boro. De forma semejante esperamos que la eliminación de dos electrones de un átomo de magnesio sea más fácil que eliminarlos de un átomo de sodio o de aluminio. Por razones análogas debemos esperar que los átomos de boro y de aluminio pierdan tres electrones más fácilmente que lo hacen los elementos que son sus vecinos en la Tabla periódica. Como todas estas previsiones se encuentran de acuerdo con los valores numéricos que damos en la Tabla 4.1, debemos aceptar como válida nuestra hipótesis acerca de la estabilidad especial de las configuraciones electrónicas de gas inerte. Esta estabilidad especial de las configuraciones electrónicas de gas inerte se encuentra de acuerdo con los cálculos de la moderna teoría cuántica.

Los iones del litio y del sodio formados por eliminación de un electrón de un átomo neutro se representan por Li^+ y Na^+ ; el signo + indica que cada ion tiene una carga positiva neta, igual a una unidad electrónica. De forma análoga escribimos Be^{++} o Al^{+++} para representar los iones que se forman al eliminar dos y tres electrones de cada átomo neutro de berilio y de aluminio. Los iones de los metales alcalinos (grupo I) y de los metales alcalinotérreos (grupo II) con configuraciones electrónicas distintas de las de los gases inertes pueden producirse en ciertas condiciones, pero estos iones, tales como el Li^{++} , Be^+ , Be^{+++} , no suelen tener gran importancia química. Los iones de los metales alcalinos y alcalinotérreos con configuración electrónica de gas noble son de importancia especial, pues los átomos de estos elementos reaccionan para formar compuestos con otros elementos por pérdida de uno o de dos electrones con formación de Li^+ , Be^{++} , Na^+ , Mg^{++} , etc.

Siguiendo este mismo argumento deducimos que los iones C^{++++} y Si^{++++} deberían ser más estables que otros iones que tienen la misma carga pero que carecen de las configuraciones electrónicas de gases inertes. Estas predicciones y otras para iones tales como el N^{+++++} se confirman desde luego por los valores de los potenciales de ionización, pero no tienen mucha importancia química, ya

que los átomos de carbono, silicio o nitrógeno no reaccionan entre sí perdiendo cuatro o cinco electrones cada uno. Son poco frecuentes los compuestos que contengan iones con una carga mayor de +3 unidades y los iones monoatómicos con una carga mayor de +4 no se conocen en forma de compuestos químicos estables.

A base de las conclusiones que hemos alcanzado acerca de las estabildades de los distintos iones, podemos predecir correctamente que el litio y el sodio (y los demás metales alcalinos) forman compuestos en los que cada átomo del metal alcalino ha perdido un electrón y existe en forma de ion cargado positivamente. Predecimos también correctamente que los metales alcalinotérreos forman compuestos en los que cada átomo de metal alcalinotérreo ha perdido dos electrones y existe en forma de ion con una carga positiva neta de dos unidades electrónicas. El razonar de esta suerte nos permite comprender y recordar las fórmulas de muchos compuestos químicos.

Hemos visto que las configuraciones electrónicas de los gases nobles son particularmente estables. Los potenciales de ionización de la Tabla 4.1 muestran que también existe una estabilidad algo menor asociada con las subcapas *p* semiocupadas. Esta estabilidad se acusa en los primeros potenciales de ionización del carbono, nitrógeno y oxígeno. La consideración de las energías de ionización de todos los elementos demuestra que las configuraciones electrónicas en que solamente participan capas energéticas completamente ocupadas, o subcapas ocupadas, son más estables que otras configuraciones. La estabilidad, algo menor, asociada a las subcapas semiocupadas, suele tener más importancia en las subcapas *d* y *f* ($l = 2$ y $l = 3$) que para las subcapas *s* y *p*, que son las que estamos considerando ahora.

TABLA 4.2

ENERGÍAS DE IONIZACIÓN DE LOS METALES ALCALINOS

Elemento	Energía de ionización (ev)
Li	5,4
Na	5,1
K	4,3
Rb	4,2
Cs	3,9

La Tabla 4.2 contiene las primeras energías de ionización para los metales alcalinos. Estas energías de ionización se hacen progresivamente menores al pasar del litio al cesio. Esta tendencia parece razonable si recordamos que un átomo de cesio tiene 55 electrones y es mucho más grande que un átomo de litio que sólo tiene 3 electrones. El electrón 2s de un átomo de litio se encuentra más fuertemente retenido que un electrón 6s que ha de ser expulsado de un átomo de cesio, porque el electrón 2s se encuentra mucho más cerca del núcleo cargado positivamente que el electrón 6s. La mayor carga nuclear del cesio queda compensada por el efecto

de pantalla que producen los 54 electrones que se encuentran más próximos al núcleo que el electrón 6s que es expulsado del átomo de cesio.

Las energías de ionización de los elementos de los demás grupos también decrecen al pasar de los átomos pequeños a los átomos grandes, por la misma razón.

La existencia de energías de ionización definidas correspondientes a los distintos elementos es una prueba del postulado fundamental de que los electrones de los átomos se encuentran en estados energéticos o niveles de energía bien definidos.

ELECTROAFINIDADES

Muchas reacciones químicas se producen cuando los átomos de los metales alcalinos o algunos otros elementos metálicos pierden electrones y se convierten en iones cargados positivamente. Como las sustancias químicas no pueden conducir a la destrucción de los electrones o de otra materia cualquiera, deducimos que deben formarse algunos iones negativos como consecuencia de la captura de electrones por otros átomos. La *electroafinidad*, que se expresa ordinariamente en electrón-voltios, es una medida de la atracción que ejerce un átomo neutro sobre un electrón.

De los halógenos (F, Cl, —) debe esperarse que sean los elementos que posean las mayores electroafinidades, ya que pueden alcanzar la configuración electrónica estable de gas inerte ganando solamente un electrón por átomo. Es más difícil medir las electroafinidades que las energías de ionización. Las electroafinidades de los átomos de muchos elementos no son conocidas aún.

TABLA 4.3

ELECTROAFINIDADES DE LOS HALÓGENOS

Elemento	Electroafinidad (ev)
F	3,63
Cl	3,79
Br	3,56
I	3,29

Los valores correspondientes a los halógenos, excepto el del flúor, siguen el orden que debe esperarse de acuerdo con su tamaño atómico. Por el momento no se dispone de ninguna explicación simple del valor inesperadamente bajo de la electroafinidad del flúor.

CRISTALES IÓNICOS

Cuando los átomos se unen y reaccionan formando un agregado estable, quedan afectadas las configuraciones electrónicas de todos los átomos que intervienen en

la reacción. En particular es posible que los átomos de un elemento puedan ceder electrones a átomos de otros elementos. Los iones cargados positiva y negativamente como consecuencia de esta transferencia de electrones quedan reunidos entre sí por fuerzas atractivas de tipo electrostático y dan origen a la formación de un cristal iónico.

La consideración de las energías que participan en la formación de una sustancia iónica nos dice qué elementos debe esperarse que reaccionen con otros elementos para la formación de sustancias iónicas. La formación de cloruro sódico cristalizado a partir de átomos gaseosos de sodio y de cloro puede tomarse como ejemplo. Es conveniente considerar la energía de esta reacción en función de los pasos sencillos por la cual podría producirse la reacción. El primer paso en esta secuencia de reacciones puede suponerse que es la ionización de los átomos de sodio que requiere una energía igual a la energía de ionización por átomo multiplicada por el número de átomos de sodio que se consideren. El segundo paso puede ser la adición de los electrones tomados del átomo de sodio a un número igual de átomos de cloro. El tercero será la reunión de números iguales de iones sodio y cloruro para formar un cristal de cloruro de sodio. La energía liberada en el segundo paso queda determinada por la electroafinidad y la que queda en libertad en la tercera fase depende del tamaño de los iones y de la ordenación de estos iones en el cristal. La suma de las energías en los pasos segundo y tercero debe ser mayor que la energía consumida en el primero, si es que la reacción ha de tener lugar con la liberación de energía característica de las reacciones que tienen lugar espontáneamente.

Las sustancias iónicas se deben producir con máxima facilidad por reacción entre los elementos que posean pequeñas energías de ionización con elementos de grandes electroafinidades. Las energías de ionización son mínimas para los átomos de aquellos elementos que puedan alcanzar la configuración electrónica de gas inerte perdiendo un solo electrón por átomo y las electroafinidades son máximas para aquellos elementos que puedan adquirir la configuración electrónica de gas inerte ganando un electrón por átomo. Por tanto, puede producirse y así se ha encontrado que los metales alcalinos reaccionan con los halógenos para formar cristales iónicos estables.

Los átomos de los metales alcalino-térreos son los que poseen las mínimas energías de ionización correspondientes a la pérdida de dos electrones por átomo. La energía requerida para la doble ionización de estos elementos es mayor que la que se necesita para la pérdida de un solo electrón por parte de los metales alcalinos, pero la energía liberada en el tercer paso, cuando los iones positivos y negativos se unen para formar un cristal es mucho mayor que para los metales alcalinos y suficiente para hacer que el conjunto de los procesos tenga lugar con liberación de energía. Como puede deducirse de estas consideraciones, los metales alcalino-térreos también reaccionan con los halógenos para formar cristales iónicos.

En la reacción del sodio con el cloro, cada átomo de sodio pierde un electrón para alcanzar la configuración electrónica del neón; cada uno de los electrones perdidos es capturado por un átomo de cloro, con lo cual adquiere la configuración electrónica del argón. El cloruro sódico contiene, por tanto, números iguales de iones, sodio y cloro. La fórmula del cloruro sódico es NaCl.

En la reacción del magnesio con el cloro, cada átomo de magnesio pierde dos electrones y con ello hace posible que dos átomos de cloro alcancen la configuración electrónica estable correspondiente a un gas inerte. Por tanto, un número determinado de átomos de magnesio reacciona con un número doble de átomos de cloro para formar el cloruro de magnesio. El cloruro de magnesio es eléctricamente neutro ya que cada ion magnesio tiene una carga positiva de dos unidades, representándose por Mg^{++} y cada ion cloruro tiene una carga negativa de una unidad electrónica, siendo representado por Cl^{-} . La fórmula química del cloruro de magnesio se escribirá $MgCl_2$, con lo cual indica que este compuesto tiene un número de iones cloruro que es el doble que el número de iones magnesio.

Este mismo razonamiento conduce a la predicción correcta de que todos los metales alcalinos forman compuestos iónicos en los que cada ion metálico tiene una carga positiva de una unidad electrónica. Es costumbre decir que los metales alcalinos tienen, o se encuentran en un *estado de oxidación de +1* en estos compuestos iónicos. De forma semejante, los metales alcalinotérreos forman compuestos iónicos en los que cada ion metálico tiene una carga positiva de dos unidades electrónicas y se dice que se encuentra en el estado de oxidación +2.

Los halógenos forman compuestos iónicos con los metales alcalinos, los metales alcalinotérreos y algunos otros metales en los que cada ion halógeno tiene una carga negativa de una unidad electrónica y se dice que tiene el estado de oxidación -1.

Las sustancias iónicas pueden formarse también a partir de elementos distintos de los metales alcalinos o alcalinotérreos y de los halógenos y serán estudiadas en varios capítulos posteriores.

ENLACES POR PARES DE ELECTRONES

Las propiedades del cloruro sódico y de otras muchas sustancias se pueden explicar adecuadamente sobre la base de que está formado por la agregación de iones formados por un proceso de transferencia de electrones de los átomos de un elemento a los átomos de otro. Pero hay, sin embargo, muchos elementos para los que la transferencia electrónica parece improbable por los valores elevados de las energías de ionización o los valores pequeños de las electroafinidades. Además, existen muchas sustancias cuyas propiedades físicas y químicas demuestran que no son sustancias iónicas en absoluto. Las sustancias iónicas funden, generalmente, a elevadas temperaturas y los líquidos iónicos resultantes son buenos con-

ductores de la electricidad. A consecuencia del hecho de que otras sustancias tales como el amoníaco, el agua y el metano, funden a temperaturas mucho menores y son malos conductores de la electricidad en estado líquido, debemos concluir que los átomos se encuentran unidos en ciertas sustancias por fuerzas no-iónicas.

En 1916 G. N. Lewis dio pruebas en apoyo de su hipótesis de que los compuestos no-iónicos podrían estar unidos por electrones compartidos entre los átomos. Este tipo de fuerza enlazante es tan importante en química, que los electrones compartidos entre dos átomos constituyen la esencia del llamado *enlace químico*. Usaremos la denominación *enlace covalente* para representar la fuerza basada en la compartición de electrones que mantiene unidos a los átomos entre sí en los compuestos químicos.

Consideremos ahora la combinación de dos átomos de flúor para formar una molécula diatómica de flúor. Un átomo aislado de flúor tiene la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^5$ y necesita un electrón para alcanzar la configuración electrónica del gas noble neón. Aun cuando un átomo de flúor podría alcanzar la configuración electrónica del neón tomando un electrón de otro átomo de flúor, se sabe que es imposible que esto suceda puesto que la energía de ionización del flúor es mucho más alta que su electroafinidad. Como sugirió Lewis, los átomos de flúor se combinan para formar una molécula diatómica compartiendo dos electrones y formando un enlace covalente que mantiene reunidos a los átomos. Este enlace se encuentra de acuerdo con muchos hechos puesto que se sabe que el flúor ordinario existe en forma de moléculas diatómicas y no presenta las propiedades características de las sustancias iónicas. El símbolo F se usa para representar el átomo de flúor y el F_2 para el flúor molecular mucho más frecuente.

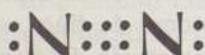
De forma semejante, dos átomos de hidrógeno se combinan compartiendo electrones para formar el H_2 y dos de cloro dan origen a Cl_2 . Un átomo de hidrógeno puede combinarse con uno de cloro para formar el HCl, en el que los átomos permanecen unidos por un par de electrones compartidos. Cada uno de los átomos que existen en las moléculas F_2 , H_2 , HCl y Cl_2 ha alcanzado la configuración electrónica de un gas noble por compartición de electrones con el otro átomo de la molécula. Otros ejemplos de moléculas mantenidas por enlaces covalentes son las siguientes: N_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 y C_2H_2 que se discuten posteriormente y se han representado en la Fig. 4.1. En la Fig. 4.2 se han representado algunas sustancias iónicas para que puedan compararse.

Las fórmulas electrónicas que hemos representado en las Figs. 4.1 y 4.2 constituyen un medio conveniente para reproducir los rasgos más importantes de las configuraciones electrónicas de muchos átomos y moléculas. Se usan puntos para representar a los electrones presentes en las orbitales más externas o de máxima energía; es decir, sólo consideramos aquellos electrones con el máximo número n , el número cuántico principal. Los átomos de helio, litio, magnesio, oxígeno, cloro y neón se representan por los símbolos He , Li , Mg , $:\ddot{O}:$, $:\ddot{Cl}:$, $:\ddot{Ne}:$. Los iones

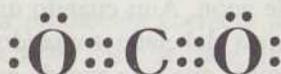
del litio, magnesio, oxígeno y cloro se representan por Li^+ , $:\ddot{\text{Mg}}:^{++}$, $:\ddot{\text{O}}:=$, $:\ddot{\text{Cl}}:^-$. Cuando un átomo de litio pierde su iónico electrón $2s$, el par de electrones $1s$ que le quedan se representa mediante puntos, pues ha pasado a ser el que tiene el máximo valor de n entre los electrones de los iones Li^+ .

FIGURA 4.1

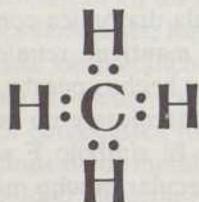
Fórmulas con representación de los enlaces por puntos que simbolizan a los electrones para moléculas simples y comunes. Cada átomo de hidrógeno de estas moléculas tiene dos electrones (incluyendo el compartido) y se considera que con ello ha alcanzado la configuración electrónica del helio. Cada átomo de carbono tiene en su capa más externa ocho electrones (incluyendo los compartidos) y se considera que con ello ha alcanzado la configuración electrónica del neón.



Nitrógeno



Dióxido de carbono



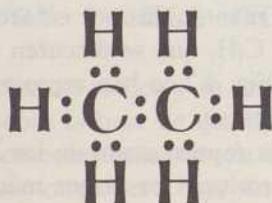
Metano



Etileno



Acetileno



Etano

De forma semejante representamos las moléculas H_2 , F_2 y HCl , por $\text{H}:\text{H}$, $:\ddot{\text{F}}:\ddot{\text{F}}:$ y $\text{H}:\ddot{\text{Cl}}:$. Cada átomo presente en estas moléculas ha alcanzado una configuración

electrónica de gas noble compartiendo dos electrones con el otro átomo de la molécula. Otros ejemplos de moléculas covalentes (enlaces por compartición de pares electrónicos) se representan en la Fig. 4.1.

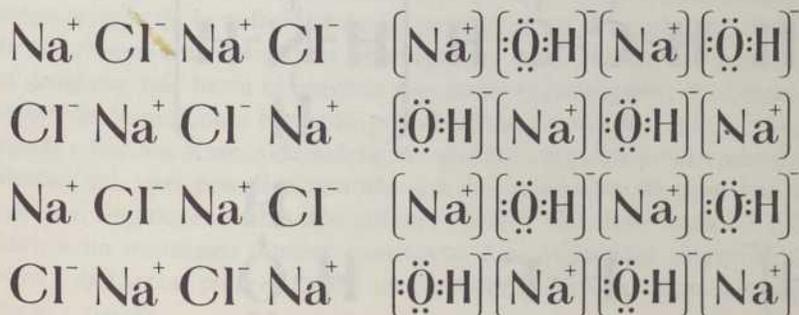
La configuración electrónica del nitrógeno es $1s^2 2s^2 2p^3$ y puede representarse mediante el símbolo $:\dot{\text{N}}\cdot$. Por tanto, se deduce que un átomo de nitrógeno necesita tres electrones más para alcanzar la configuración electrónica del neón. Dos átomos de nitrógeno pueden alcanzar simultáneamente la configuración electrónica

FIGURA 4.2

Fórmulas esquemáticas del cloruro sódico y del hidróxido de sodio. No pensamos ordinariamente en el NaCl o NaOH como moléculas aisladas, pues en el NaCl o NaOH sólidos cada ion positivo se encuentra atraído por varios iones negativos y cada ion negativo por varios positivos que le rodean. Los iones de cargas opuestas se atraen entre sí por fuerzas coulombianas o electrostáticas.

En el hidróxido sódico los iones sodio e hidróxido se mantienen enlazados por fuerzas electrostáticas o coulombianas. Los átomos de oxígeno e hidrógeno que forman el ion hidróxido se encuentran enlazados entre sí por un enlace covalente.

A temperaturas altas pueden existir moléculas discretas de NaCl y otras sustancias que son iónicas. Así, es apropiado hablar de las moléculas de NaCl en la fase gaseosa aun cuando el cloruro sódico cristalino no contenga moléculas.



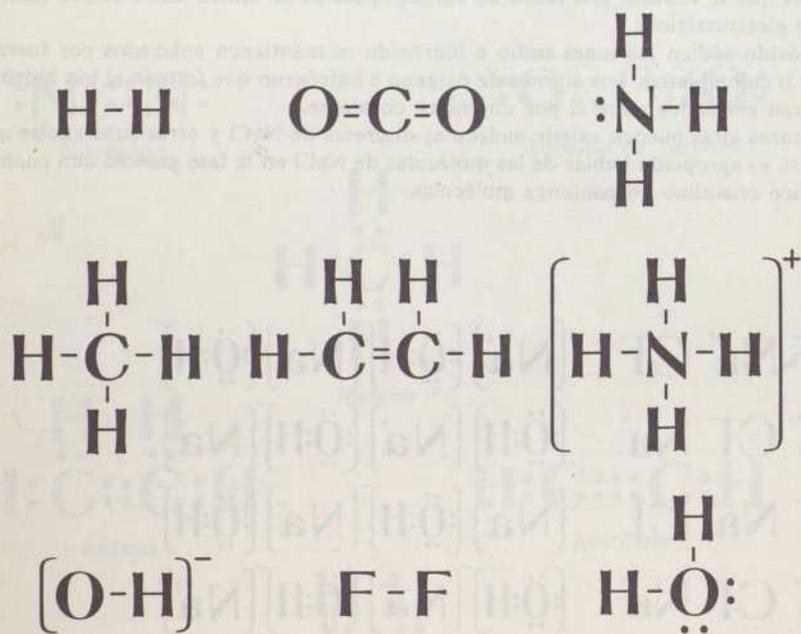
del neón por compartición de tres pares de electrones tal como indica la fórmula $:\text{N}::\text{N}:$. Estos pares de electrones compartidos forman lo que se llama un triple enlace, como el que aparece en la molécula C_2H_2 . Los dos pares que aparecen compartidos en las moléculas de CO_2 y C_2H_4 forman lo que se llaman dobles enlaces, mientras que el único par de electrones que aparece compartido en moléculas, tales como el H_2 , F_2 y HCl y entre el C y el H en el CH_4 forma lo que se llama un enlace simple. Es fácil comprobar que no hay otra forma de distribuir los átomos y los electrones en las moléculas CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 y C_2H_2 , que conducen a configu-

raciones electrónicas en que aparecen 8 puntos representativos de electrones en torno a cada átomo de carbono y 2 en torno a cada átomo de hidrógeno.

También se utiliza otra notación abreviada, basada en las fórmulas electrónicas, en que un guión representa un par de electrones de la fórmula electrónica. Otra simplificación que suele utilizarse es la que consiste en no representar explícitamente más que aquellos electrones que son de especial importancia para los enlaces químicos o las reacciones. En la Fig. 4.3 se han incluido algunos ejemplos.

FIGURA 4.3

Enlaces en algunas moléculas e iones simples. Cada guión representa un par de electrones compartidos. Los pares no compartidos presentes en las moléculas de agua o de amoníaco se representan explícitamente mediante pares de puntos, porque son de considerable importancia química.



El camino que hemos seguido para exponer la naturaleza del enlace covalente que hemos discutido recibe algunas veces el nombre de método de las *orbitales atómicas*, pues se basa en los niveles energéticos u orbitales de los *átomos* presentes en las moléculas enlazadas covalentemente. Otro método que es generalmente más complicado, aunque algunas veces es más satisfactorio es el llamado de las *orbitales moleculares*. El método de las orbitales moleculares reconoce que cada electrón pertenece a la molécula como conjunto. Este método se ocupa de las *orbitales moleculares*, o *niveles energéticos moleculares*, que pueden describirse

mediante números cuánticos que son análogos a los que se usan para describir las orbitales atómicas. Aun cuando el método de las orbitales moleculares es algunas veces más realista que el de las orbitales atómicas, suele utilizarse más el lenguaje de las orbitales atómicas porque constituye el método más fácil de representar y de comprender.

POLARIDAD DE LOS ENLACES COVALENTES

Los electrones de enlace presentes en moléculas, tales como H_2 , Cl_2 , N_2 y otras moléculas diatómicas simétricas son compartidos por igual entre los átomos enlazados. Estas moléculas, que además de ser neutras poseen simetría eléctrica, se dice que son *apolares*. Por otra parte, el átomo de hidrógeno y el de cloro en la molécula HCl no comparten por igual el par de electrones interpuesto entre ellos. Una molécula de HCl es eléctricamente neutra pero no es simétrica. El extremo de la molécula formado por el cloro tiene más de la mitad del par de electrones compartido y por ello se carga negativamente, mientras que el extremo de la molécula formado por el átomo de hidrógeno está cargado positivamente, pues le pertenece menos de la mitad del par de electrones de enlace. A consecuencia de la distribución asimétrica de cargas, el enlace entre el hidrógeno y el cloro es *polar*. Se dice que la molécula HCl posee un *momento dipolar*. El momento dipolar constituye una medida de la asimetría eléctrica de una molécula.

De forma semejante, una molécula de agua tiene un momento dipolar como consecuencia de la polaridad de los enlaces entre el oxígeno y el hidrógeno. El par de electrones entre el átomo de oxígeno y cada uno de los átomos de hidrógeno se desplaza más hacia el oxígeno que hacia el hidrógeno; en consecuencia, el extremo de la molécula formado por el átomo de oxígeno queda cargado negativamente y los dos átomos de hidrógeno quedan cargados positivamente. El momento dipolar del agua nos dice también que las moléculas de agua son no-lineales, ya que si el ángulo entre los dos enlaces polares idénticos fuera de 180° , no se produciría un momento dipolar resultante. Las asimetrías eléctricas del agua y de otras sustancias polares tienen un considerable efecto sobre sus propiedades químicas y físicas.

Los enlaces existentes entre átomos de un mismo elemento en una molécula diatómica son apolares; los enlaces entre átomos de diferentes elementos son, en general, polares. La *electronegatividad* es el término que solemos usar para describir la capacidad para atraer electrones que poseen los distintos átomos cuando están formando un enlace covalente y es la propiedad que determina cual de los extremos de una molécula diatómica asimétrica es el que se encuentra cargado negativamente y cual el que quedará cargado positivamente. Los enlaces que unen átomos de la misma electronegatividad o capacidad para atraer a los electrones de enlace, son apolares, y la molécula que sólo tiene enlaces de este tipo es apolar

y carece de momento dipolar. Esta situación solamente se suele presentar si los dos átomos que forman una molécula diatómica son de un mismo elemento.

Si en una molécula diatómica participan átomos de dos elementos diferentes, cada uno de ellos de distinta electronegatividad, los electrones del enlace covalente que los une se desplazarán hacia el átomo que tenga más electronegatividad. Tal átomo pasará a ser el extremo cargado negativamente de la molécula polar. Teniendo esto presente y dadas las discusiones anteriores sobre las moléculas HCl y H₂O, concluiremos que los átomos de cloro y de oxígeno poseen una electronegatividad mayor que la del hidrógeno. El BrCl muestra que el cloro es más electronegativo que el bromo y la consideración del HBr nos llevaría a concluir que el bromo es más electronegativo que el hidrógeno.

Antes de seguir discutiendo sobre las electronegatividades es deseable encontrar una respuesta a la siguiente cuestión: ¿En qué momento podemos considerar que un enlace covalente se ha vuelto tan polar que podemos considerarlo iónico? La respuesta tiene que ser que no existe una diferencia rígida entre las fuerzas o enlaces iónicos y los enlaces covalentes polares. Los enlaces entre átomos que tengan diferentes electronegatividades son polares y si la diferencia de electronegatividad y, por tanto, la polaridad, llega a ser suficientemente grande, el enlace puede ser calificado de iónico. Por tanto, las electronegatividades pueden usarse para predecir la polaridad de los enlaces covalentes y hasta para predecir que determinados enlaces podrán ser iónicos. Sin embargo, con frecuencia sólo puede predecirse que un enlace es o fuertemente polar o iónico.

Como las electronegatividades se usan para hacer predicciones acerca de la polaridad de los enlaces, debe ser posible utilizar la información experimental acerca de las polaridades y de los momentos dipolares para obtener las electronegatividades. En efecto, las electronegatividades han sido calculadas a partir de los momentos dipolares y de las longitudes de enlace, de las energías necesarias para romper los distintos enlaces químicos y de los datos referentes a los potenciales de ionización y las electroafinidades.

En la Tabla 4.4 damos los valores de las electronegatividades para algunos elementos. Estas electronegatividades se basan en el valor 4,0 asignado arbitrariamente a la electronegatividad del flúor.

TABLA 4.4

ELECTRONEGATIVIDADES							
<i>Metales alcalinos</i>		<i>Metales alcalinotérreos</i>		<i>Halógenos</i>	<i>Otros elementos</i>		
Li	1,0	Be	1,5	F	4,0	H	2,1
Na	0,9	Mg	1,2	Cl	3,1	C	2,5
K	0,8	Ca	1,0	Br	2,8	N	3,0
Rb	0,8	Sr	1,0	I	2,5	O	3,5
Cs	0,7	Ba	0,9			S	2,5

Las electronegatividades de la Tabla 4.4 forman un conjunto consistente con las energías o potenciales de ionización que ya hemos discutido. El cesio, que es el elemento que posee el potencial de ionización más bajo, es el que posee también la electronegatividad más baja. La electronegatividad ligeramente superior de los demás metales alcalinos puede explicarse teniendo en cuenta sus tamaños atómicos menores, así como sus potenciales de ionización mayores, a los que ya nos hemos referido anteriormente. La disminución de la electronegatividad con el aumento del tamaño atómico de los halógenos va seguida también paralelamente por una disminución de la energía de ionización. La tendencia análoga en las electronegatividades de los metales alcalinotérreos se explica de una forma semejante.

DIRECCIONES DE LOS ENLACES QUÍMICOS

La ordenación de unos iones con respecto a otros en la mayoría de los cristales iónicos queda determinada por las cargas y los tamaños de los iones positivos y negativos. Por otra parte, la ordenación de unos átomos con respecto a otros en las moléculas formadas mediante enlaces covalentes queda determinada fundamentalmente por las propiedades dirigidas de los enlaces covalentes. Un enlace covalente se forma cuando los átomos que quedan unidos se aproximan de forma que sus nubes electrónicas se superpongan: en estas circunstancias, los electrones pueden aparearse y quedar compartidos entre los átomos. Como todas las nubes electrónicas, excepto las *s*, están orientadas en el espacio, la formación de enlaces covalentes en direcciones que forman ángulos definidos con respecto a otros ángulos de la misma molécula es frecuente.

Como vimos en el Capítulo 3, las orbitales *s* poseen simetría esférica en torno al núcleo y las tres orbitales *p* se encuentran en tres planos que son mutuamente perpendiculares entre sí. Véanse las figuras 3.8 y 3.9. Los enlaces en que solamente intervienen orbitales *s* no se presentan orientados en una determinada dirección porque la superposición de las nubes electrónicas es tan probable que se produzca en una dirección como en otra. Además, sólo puede existir un enlace por átomo que implique la intervención de una orbital *s*. No tiene sentido hablar de enlaces dirigidos cuando sólo intervienen dos átomos.

La situación es más complicada cuando participan orbitales *p*, en parte por ser tres las orbitales *p* asociadas a un átomo y, por tanto, se pueden formar tres enlaces en que intervienen orbitales *p*. Como estas tres orbitales *p* son perpendiculares entre sí, la máxima superposición de las nubes electrónicas se produce cuando los átomos se enlazan de forma que las direcciones de los enlaces sean mutuamente perpendiculares entre sí.

Un ejemplo simple de las propiedades dirigidas de los enlaces *p* nos lo proporcionan los ángulos entre los enlaces en una molécula de agua. Un átomo de oxígeno tiene la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^4$ y cada uno de los átomos de hidrógeno

tiene la configuración $1s^1$. Dos de los electrones p del átomo de oxígeno se encuentran apareados y dos están desapareados. Los enlaces covalentes se forman cuando los dos átomos de hidrógeno, que tienen cada uno un electrón, se aproximan al átomo de oxígeno de modo que los electrones del hidrógeno se puedan solapar o aparearse con los electrones no apareados del átomo de oxígeno. Las dos orbitales p del oxígeno con electrones desapareados surgen del átomo de oxígeno de modo que forman un ángulo recto entre ellas. Por ello deberíamos esperar que en el agua se presentaran los dos enlaces O:H formando ángulos rectos entre sí. De forma semejante podemos predecir que los tres enlaces N:H en el amoníaco, NH_3 , deberán encontrarse en ángulo recto entre sí. A base de esta representación de los enlaces en el H_2O y NH_3 , designamos los enlaces en el H_2O y en el NH_3 , como p^2 o p^3 , a causa de que se usan dos o tres orbitales p en los enlaces de estas moléculas. Las figuras 4.4 y 4.5 son ilustraciones de los enlaces p^2 y p^3 en el H_2O y en el NH_3 .

Los ángulos de enlace reales en las moléculas de H_2O y NH_3 son 105° y 108° , respectivamente. Estos ángulos se encuentran en razonable concordancia con el valor predicho de 90° , especialmente si se considera la mutua repulsión entre los átomos de hidrógeno, que contribuye a aumentar el ángulo entre los enlaces. Sin embargo, los ángulos reales en las moléculas de agua y de amoníaco son próximos a 109° , que es el ángulo que se presenta entre los enlaces en el metano, CH_4 , y en otras muchas sustancias para las que deberían esperarse ángulos de 90° según un razonamiento que hemos esquematizado anteriormente. Sin embargo, actualmente se cree que la representación simple de los enlaces en el H_2O y en el NH_3 que se ha discutido anteriormente, debe modificarse de modo que incluya la *hibridación orbital* o *mezcla* de orbitales.

HIBRIDACIÓN ORBITAL

La configuración electrónica del carbono ha sido representada mediante el símbolo $1s^2 2s^2 2p^2$. Un átomo de carbono tiene dos electrones p desapareados y, por tanto, podría esperarse que formase *dos* enlaces covalentes que se dirigiesen en direcciones perpendiculares entre sí, o posiblemente en ángulos ligeramente superiores a 90° si se tiene en cuenta la mutua repulsión entre los átomos enlazados. Pero, en realidad, en la mayoría de sus compuestos, los átomos de carbono forman *cuatro* enlaces covalentes que, con frecuencia, forman ángulos de 109° entre sí.

Hemos de tener en cuenta que la configuración electrónica que hemos dado anteriormente es la que corresponde a un átomo de carbono aislado. Cuando un átomo de carbono se aproxima a otro u otros átomos, lo que es necesario que suceda para que puedan formarse dichos enlaces, es necesario que su configuración electrónica cambie por la interacción con los otros átomos. Una primera aproximación a la configuración electrónica de un átomo de carbono que está enlazado o a punto de enlazarse con otros átomos podría ser $1s^2 2s^1 2p^3$, en la que hay cuatro

FIGURA 4.4

Ilustración esquemática del enlace p^3 en el H_2O , que conduciría a un ángulo de 90° . En esta ilustración se usan en la formación de los enlaces las orbitales p_x y p_y , el par de electrones no enlazantes se encuentra en la orbital p_z . Si hubiésemos escogido para indicar la orbital no enlazante la p_x , los enlaces se habrían producido a expensas de las orbitales p_y y p_z . Sin embargo, el ángulo entre los enlaces seguiría siendo 90° . El ángulo real es mayor de 90° , como consecuencia de la hibridación de las orbitales s y p y a causa de la mutua repulsión de los protones.

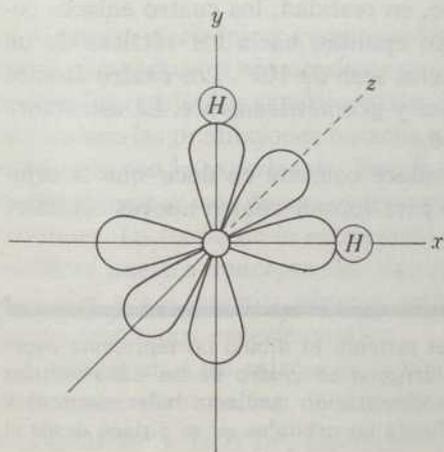
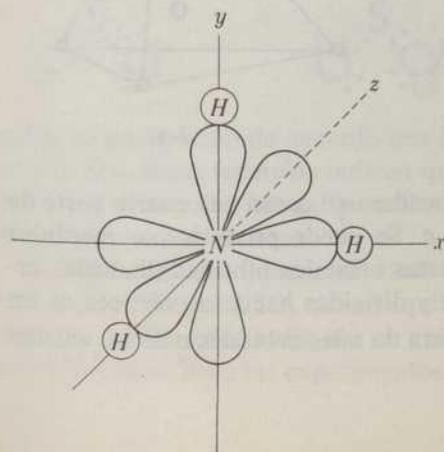


FIGURA 4.5

Representación esquemática del enlace p^3 en el NH_3 , que conduciría a ángulos de 90° entre los enlaces. Los ángulos de enlace reales son mayores de 90° , como consecuencia de la hibridación de orbitales s y p y de la repulsión mutua de los protones.



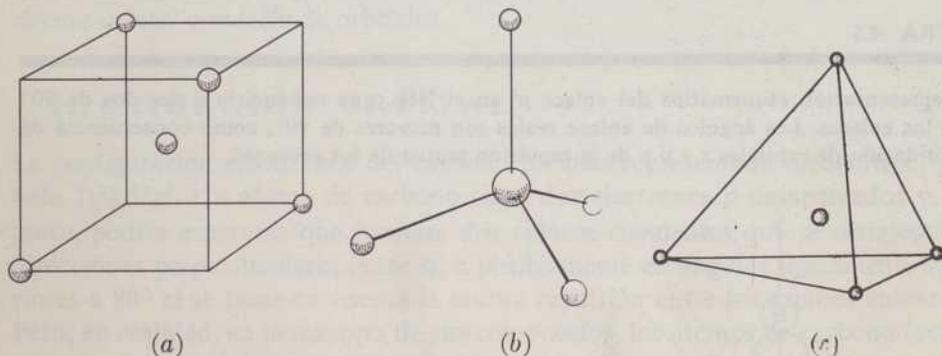
electrones desapareados, por lo que es consistente con la existencia de muchos compuestos en los que surgen de un átomo de carbono cuatro enlaces covalentes. La energía liberada en la formación de estos enlaces «extra» debe ser mayor que la energía necesaria para modificar la configuración $1s^2 2s^2 2p^2$ para convertirla en $1s^2 2s^1 2p^3$. Esta idea es razonable a causa de la considerable energía que queda en libertad cuando se forman la mayoría de los enlaces covalentes.

La configuración propuesta, $1s^2 2s^1 2p^3$, explica satisfactoriamente la formación de cuatro enlaces covalentes por el carbono, pero nos conduce a esperar que tres de estos enlaces deberían formar ángulos rectos entre sí, mientras que el cuarto podría orientarse en cualquier dirección. Pero, en realidad, los cuatro enlaces covalentes formados usualmente por el carbono apuntan hacia los vértices de un tetraedro regular, haciendo que todos los ángulos sean de 109° . Los cuatro átomos de hidrógeno son además equivalentes química y geoméricamente. La estructura del metano ha quedado ilustrada en la Fig. 4.6.

La descripción mecano-cuántica de este enlace consiste en decir que la orbital $2s$ y las tres orbitales $2p$ se han *hibridado* para formar cuatro nuevas orbitales

FIGURA 4.6

Ilustraciones de la configuración tetraédrica del metano. El dibujo (a) representa cómo se encuentran ordenados los cuatro átomos de hidrógeno en cuatro de los ocho vértices de un cubo. El esquema (b) corresponde a una representación mediante bolas (átomos) y varillas (enlaces) del metano. El (c) indica en qué forma las orbitales sp^3 se dirigen desde el centro hasta los vértices de un tetraedro regular.



equivalentes, cada una de las cuales puede considerarse como una cuarta parte de carácter s y tres cuartas partes de carácter p . Se puede predecir por mecánica cuántica y verificar experimentalmente que estas orbitales híbridadas (llamadas orbitales híbridadas sp^3) son equivalentes entre sí y dirigidas hacia los vértices de un tetraedro regular. El ángulo entre dos cualquiera de tales orbitales o de los enlaces que forman es 109° .

La hibridación de orbitales es posible también para otros elementos distintos del carbono. Por ejemplo, la desviación de los ángulos de enlace del H_2O y del NH_3 de los 90° puede deberse tanto a la hibridación de las orbitales s y p del oxígeno, como a la mutua repulsión de los átomos de hidrógeno.

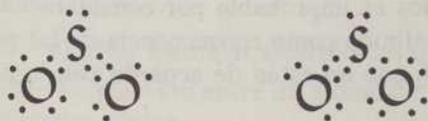
Muchos enlaces covalentes se forman a partir de las orbitales híbridas y se llaman enlaces *híbridos*. Se describirán con más detalle en capítulos posteriores.

RESONANCIA

Las fórmulas electrónicas correspondientes a los enlaces en muchas moléculas comunes e importantes nos condujeron a establecer varias predicciones que concuerdan con los resultados experimentales. Sin embargo, hay otros muchos compuestos para los que las predicciones basadas en las fórmulas electrónicas no se encuentran de acuerdo con la experiencia. Para la mayoría de estos compuestos resulta que es posible proponer más de una representación mediante puntos que simbolizan a los electrones. La teoría de la *resonancia* desarrollada por Pauling y otros sirve para modificar nuestro concepto del significado de las fórmulas electrónicas de tales moléculas y nos permite obtener imágenes mentales de los enlaces de acuerdo con los resultados experimentales.

Consideremos los enlaces en la molécula SO_2 , dióxido de azufre. Como las configuraciones electrónicas de los átomos aislados de azufre y de oxígeno son $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ y $1s^2 2s^2 2p^4$, escribiremos las fórmulas electrónicas $:\ddot{\text{S}}:$ y $:\ddot{\text{O}}:$. Se sabe, como consecuencia de distintos experimentos, que la molécula de SO_2 es una molécula no lineal y que el átomo de azufre se encuentra entre los dos átomos de oxígeno. La fórmula general de la molécula es $\text{O}^{\text{S}}\text{O}$ y el número total de electrones a considerar es $3 \times 6 = 18$.

Se pueden escribir dos fórmulas electrónicas.



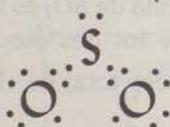
Ambas se encuentran de acuerdo con la información dada anteriormente con respecto al SO_2 . Estas fórmulas indican que los dos átomos de oxígeno y el átomo de azufre han alcanzado la configuración electrónica de gas noble con ocho electrones en la capa más externa.

La dificultad que presentan estas fórmulas es su indicación de que los dos átomos de oxígeno del SO_2 no son equivalentes. Un átomo de oxígeno se encuentra enlazado al átomo de azufre por un enlace simple, mientras que el otro lo está por un doble enlace. Pero los experimentos demuestran que los dos átomos de oxígeno

son equivalentes. Se sabe que los dobles enlaces entre dos átomos son más cortos que los enlaces simples entre los mismos átomos. Sin embargo, los dos enlaces azufre-oxígeno en el SO_2 han resultado ser exactamente de la misma longitud. Por tanto, nos vemos forzados a concluir que las fórmulas electrónicas *no* nos dan una idea correcta acerca de la forma en que se encuentran realmente enlazados entre sí los átomos de oxígeno y el de azufre en el SO_2 . Esta misma situación aparece cuando tratamos de utilizar fórmulas electrónicas para explicar la formación de los enlaces en otras muchas moléculas caracterizadas porque se puede proponer, para representarlas, más de una representación electrónica razonable.

Pauling y otros autores han encontrado un método mecanocuántico para eludir esta dificultad. De acuerdo con su teoría de la *resonancia* la estructura real del SO_2 se describe mejor como una mezcla de las estructuras indicadas por las dos fórmulas electrónicas propuestas para el SO_2 . Se dice algunas veces que la estructura electrónica del SO_2 es un *híbrido por resonancia* de las estructuras representadas por las dos fórmulas electrónicas. La palabra *resonancia* se usa por analogía matemática entre el fenómeno de resonancia y la resonancia de un sistema de péndulos que se observa cuando se desarrolla la teoría mecánico cuántica y desde luego *NO* significa que una molécula de SO_2 tiene alternativamente una y otra estructura. Esta teoría explica tanto la equivalencia de los dos enlaces azufre-oxígeno como el hecho de que las dos longitudes de enlace sean idénticas e intermedias entre las longitudes que se esperan para los enlaces $\text{S}:\text{O}$ y $\text{S}::\text{O}$.

Sin embargo, es incorrecto interpretar este híbrido por resonancia como una molécula de fórmula



ya que esta representación indica la presencia de electrones desapareados en el SO_2 . La presencia de electrones desapareados es improbable por consideraciones energéticas y puede descartarse de forma definida como consecuencia de las propiedades magnéticas observadas para el SO_2 que no están de acuerdo con la presencia de electrones desapareados.

Las sustancias *paramagnéticas* son atraídas por los imanes y las *diamagnéticas* son débilmente repelidas por los imanes. El comportamiento paramagnético se presenta cuando las propiedades magnéticas de los electrones dotados de spin no se cancelan por el apareamiento de los spines. Por tanto, son paramagnéticas las sustancias dotadas de electrones desapareados; las sustancias que no tienen electrones desapareados son diamagnéticas. Como el SO_2 es diamagnético, deducimos que no tiene electrones desapareados.

Debemos reconocer simplemente que somos incapaces de trazar una fórmula electrónica que corresponda a la estructura real del SO_2 y por ello debemos pro-

poner varias fórmulas electrónicas haciendo uso después del concepto de la resonancia.

J. D. Roberts ideó una historieta para aclarar qué es lo que debemos entender bajo el concepto de resonancia. Un caballero de la Tabla Redonda vio un rinoceronte en uno de sus viajes y lo describió a uno de los caballeros compañeros como un híbrido o cruce de unicornio y dragón. El unicornio y el dragón son criaturas imaginarias, de forma semejante a como nuestras fórmulas electrónicas pueden considerarse como representaciones imaginarias de los enlaces en el SO_2 . Pero tanto el rinoceronte como la estructura electrónica del SO_2 son algo real. El caballero describió al animal en términos que le resultaron cómodos y nosotros describimos los enlaces en las moléculas de SO_2 en términos que también nos resultan fáciles de utilizar refiriéndonos a las representaciones de las orbitales atómicas y al concepto de resonancia.

El método de las orbitales moleculares para describir el enlace es sin duda mucho más realista para ciertas moléculas que el método de las orbitales atómicas (pares electrónicos localizados) ya que el método de las orbitales moleculares se basa en la consideración de niveles energéticos u orbitales, que ocupan los electrones en toda la molécula, en lugar de representar cada electrón como perteneciente exclusivamente a un átomo o a un par de átomos. No obstante, seguiremos utilizando el concepto de orbitales atómicos a causa de su simplicidad relativa. Cuando sea necesario añadiremos el concepto de resonancia.

Como la resonancia es una solución para nuestras dificultades para describir los enlaces de ciertas moléculas más que una característica propia de las moléculas es necesario utilizar el concepto y la palabra con cuidado. En algunos de los problemas que proponemos a continuación y en los capítulos posteriores daremos ejemplos de la aplicación del concepto de resonancia.

PROBLEMAS

1. Escribir fórmulas electrónicas que representen los siguientes procesos:

(a) La reacción entre un átomo de sodio y un átomo de cloro para formar cloruro sódico iónico.

(b) La reacción de dos átomos de sodio con una molécula de cloro para formar cloruro sódico iónico.

(c) La reacción de un átomo de nitrógeno con tres átomos de hidrógeno para formar una molécula de amoníaco.

(d) La reacción de una molécula de nitrógeno con el número necesario de moléculas de hidrógeno para formar dos moléculas de amoníaco.

2. Escribir fórmulas electrónicas que representen a las siguientes moléculas:

CH_4 , CH_3Cl , CHCl_3 , CCl_4 , CH_3OH , CH_3NH_2 , CO , CO_2 , N_2O , NO y NO_2 .

3. Escribir fórmulas que representen a los compuestos especificados en 2 usando guiones para representar los pares de electrones de enlace.

4. A continuación damos los nombres correspondientes a los compuestos que se mencionan en 2. Atribuir a cada fórmula el nombre que le corresponda.

tetracloruro de carbono, monóxido de carbono, óxido nitroso, metano, dióxido de carbono, cloruro de metilo, cloroformo, dióxido de nitrógeno, metilamina, alcohol metílico, óxido nítrico. (En la parte final del libro hay un índice.)

5 Las moléculas de ozono de fórmula O_3 no son lineales. Ambos enlaces oxígeno-oxígeno son de la misma longitud. Proponer fórmulas electrónicas para el ozono y explicar estas fórmulas como parte de un esquema de resonancia.

6. El nitrato de sodio, $NaNO_3$, está formado por iones Na^+ y NO_3^- . Cada ion NO_3^- contiene un total de 32 electrones. Siete de estos electrones proceden del nitrógeno; ocho de cada oxígeno y además hay un electrón extra que hace que el ion tenga carga negativa. Como dos de los electrones de cada átomo se encuentran en orbitales $1s$, necesitamos considerar solamente $32 - 8 = 24$ electrones al trazar las fórmulas electrónicas. Proponer fórmulas electrónicas par el NO_3^- que expliquen el hecho experimental de que los tres enlaces nitrógeno-oxígeno posean la misma longitud.

7. El dióxido de carbono CO_2 posee un momento dipolar nulo. ¿Cómo se puede deducir si la molécula CO_2 es lineal o angular?

GASES

INTRODUCCIÓN

Los gases difieren marcadamente de los líquidos y de los sólidos en muchos aspectos. Por ejemplo, el volumen de una muestra de un gas puede ser aumentado o disminuido considerablemente modificando la presión o modificando la temperatura. Por otra parte los volúmenes de los líquidos o de los sólidos cambian poco modificando la presión y la temperatura. Los gases tienden a ocupar totalmente todo el espacio que les sea asequible y se adaptan fácilmente a los cambios de forma del recipiente que los contenga. Los líquidos y sólidos no se expanden fácilmente para llenar por completo un recipiente grande ni se contraen de modo que quepan en uno pequeño y en cuanto a los sólidos no se ajustan fácilmente a los cambios de forma de los recipientes. La difusión de un gas en el seno de otro es notablemente más rápida que la de un líquido en otro y muchísimo más rápida que la difusión entre dos sólidos.

LEYES DE LOS GASES IDEALES

Todos los gases están formados por moléculas reales, que se encuentran frecuentemente confinadas en recipientes reales y se miden mediante instrumentos reales. Lo que verdaderamente tiene importancia para la química y otras ciencias es el comportamiento de los gases reales. A pesar de ello es conveniente y útil definir lo que llamamos un *gas ideal* que obedece a ciertas leyes fáciles de expresar mediante ecuaciones simples. Como el comportamiento de los gases reales es casi idéntico al de nuestro gas ideal en ciertas condiciones, con frecuencia estará justificado que representemos el comportamiento de los gases reales mediante las leyes de los gases ideales. En la discusión que damos a continuación, es conveniente distinguir entre el comportamiento de un gas real, el comportamiento de los gases ideales y las explicaciones humanas de las propiedades observadas para los gases.

Los primeros experimentos con gases que tienen importancia para nosotros fueron descritos por Robert Boyle en 1662. Realizó muchas experiencias para determinar cómo variaba el volumen de una determinada muestra de un gas a tempe-

ratura constante al variar la presión. El resultado de todos sus experimentos puede resumirse afirmando que el volumen de una muestra de un gas a *temperatura constante* es inversamente proporcional a la presión. La generalización es equivalente a

$$V = \frac{\text{constante}}{P} \quad (5.1)$$

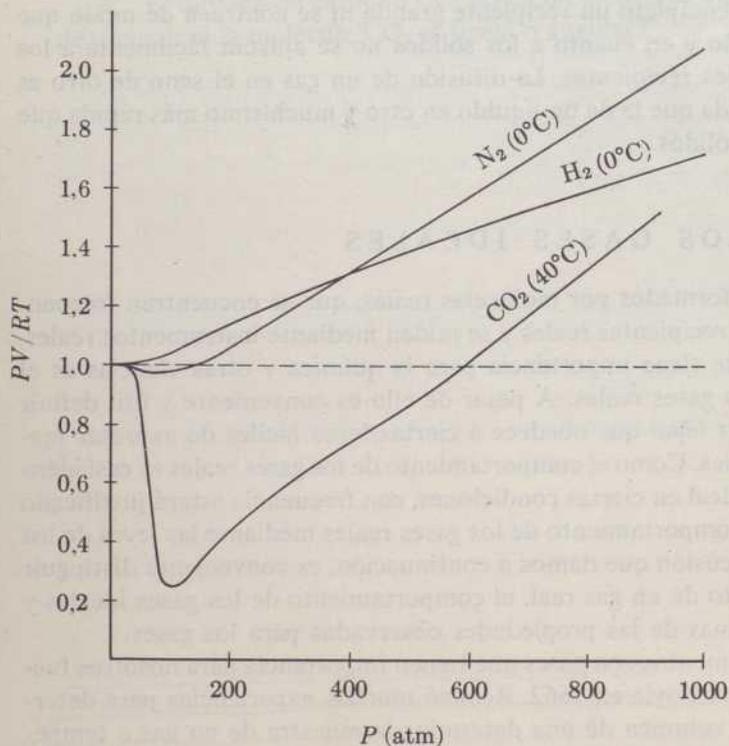
o a

$$PV = \text{constante} \quad (5.2)$$

fórmula válida para una determinada masa de gas a temperatura constante, representando P y V la presión y el volumen. Se sabe actualmente que la ley de Boyle, expresada por las palabras anteriores y por las ecuaciones (5.1) y (5.2), solamente es válida para los gases reales a bajas presiones. A presiones altas las desvia-

FIGURA 5.1

Un gas que obedeciese a la ley de Boyle a cualquier presión tendría el comportamiento que se representa por la línea de puntos en el gráfico. El comportamiento de los gases reales se encuentra de acuerdo con la ley de Boyle a presiones de varias atmósferas.



ciones de la ley de Boyle se hacen grandes y no existe ninguna ecuación sencilla que relacione adecuadamente la presión con el volumen. Por tanto, podemos decir que la ley de Boyle es una ley de los gases ideales que solamente es válida en el límite de las bajas presiones. La gráfica de la Fig. 5.1 indica que las desviaciones de la ley de Boyle son pequeñas para presiones de hasta varias atmósferas.

En 1787, más de cien años después de que Boyle descubriera la ley que lleva su nombre, Jacques Charles, en Francia, dio a conocer los resultados de sus experimentos sobre la dependencia entre el volumen de un gas y la temperatura. Había encontrado que una serie de gases se expandían la misma fracción de su propio volumen para un mismo aumento de temperatura a presión constante. Joseph Gay-Lussac amplió estos experimentos y en 1802 determinó la magnitud de la expansión por grado de temperatura para varios gases. Encontró que el aumento de volumen de una determinada cantidad de gas [a presión constante y a 0°C inicialmente] era de aproximadamente $\frac{1}{270}$ del volumen inicial del gas por cada grado

de aumento de la temperatura. Por ejemplo, 100,0 cm³ de gas a 0°C ocupan un volumen de $100,0 + (100,0/270) = 100,4$ cm³ a 1° de acuerdo con Gay-Lussac.

Las investigaciones posteriores han demostrado que una ley basada en las observaciones de Gay-Lussac no es válida más que para los gases a bajas presiones y que el factor $1/270$ debe reemplazarse por $1/273,15$. Esta información queda resumida en

$$\begin{aligned} V &= V_0 + tV_0/273,15 = V_0 \left[1 + \frac{t}{273,15} \right] \\ &= V_0 \left[\frac{273,15 + t}{273,15} \right] \end{aligned} \quad (5.3)$$

En que V_0 representa el volumen de una determinada masa de gas a 0°C y V representa el volumen de esa misma masa de gas a la misma presión, pero a la temperatura de $t^\circ\text{C}$.

La ecuación (5.3) sugiere que si un gas fuese enfriado hasta $-273,15^\circ\text{C}$, su volumen se anularía. (Ver Fig. 5.2.) Este fenómeno no puede ser observado ya que todos los gases se condensan para formar líquidos o sólidos a temperaturas superiores a $-273,15^\circ\text{C}$. En 1848 Lord Kelvin sugirió por vez primera, en parte a base de la ley de Gay-Lussac, una nueva escala de temperaturas, llamada actualmente escala absoluta o Kelvin (abreviada K). Las temperaturas se representan cuando están medidas con esta escala por T (mientras t se utiliza para la escala Celsius o centígrada), siendo la relación entre la escala absoluta y la Kelvin, de

$$T = t + 273,15 \quad (5.4)$$

La ecuación (5.3) se simplifica reemplazando T por $t + 273,15$, obteniéndose

$$V = \left[\frac{V_0}{273,15} \right] T. \quad (5.5)$$

Como $V_0/273,15$ es una constante para una determinada masa de un gas a cualquier presión constante, la ecuación (5.5) puede escribirse también

$$V = \text{constante} \times T \quad (5.6)$$

que es la forma más común de expresar la ley de Gay-Lussac.

El comportamiento presión-volumen-temperatura de los gases reales se expresa con precisión mediante las ecuaciones (5.2) y (5.6) solamente cuando la presión gaseosa es suficientemente baja. A presiones elevadas el comportamiento de los gases se desvía del previsto por estas ecuaciones. Decimos que las ecuaciones (5.2) y (5.6) son ecuaciones de los gases ideales y se satisfacen solamente por los gases reales en el límite de las bajas presiones en que coincide el comportamiento de los gases reales y los gases ideales. Las ecuaciones de los gases ideales son útiles para realizar los cálculos correspondientes a los gases reales a presiones moderadas (unas cuantas atmósferas) ya que las diferencias entre los gases reales y los gases ideales son en general pequeñas, excepto a presiones altas.

LEYES COMBINADAS DE LOS GASES IDEALES

La ley de Boyle, tal como es expresada por la ecuación (5.2), puede utilizarse para el cálculo de las variaciones de volumen producidas por los cambios de presión a temperatura constante. La ley de Gay-Lussac, expresada por la ecuación (5.6), se puede utilizar para calcular las variaciones de volumen causadas por las variaciones de temperatura a presión constante. Estas leyes pueden utilizarse también para calcular los cambios de presión o de temperatura necesarios para producir determinados cambios de volumen.

Ejemplo. Problema 5.1

Tenemos una determinada cantidad de gas que ocupa 400 cm^3 cuando la presión del gas es de $1,0$ atmósferas y se desea saber cuál será la presión para hacer que el volumen se convierta en 320 cm^3 manteniendo el gas a la misma temperatura.

A base de la ecuación (5.2), escribimos:

$$1,0 \text{ atm} \times 400 \text{ cm}^3 = \text{constante} = 400 \text{ cm}^3 \text{ atm}$$

Como la ley de Boyle se cumple a otras presiones bajas, podemos escribir:

$$P \times 320 \text{ cm}^3 = 400 \text{ cm}^3 \text{ atm}$$

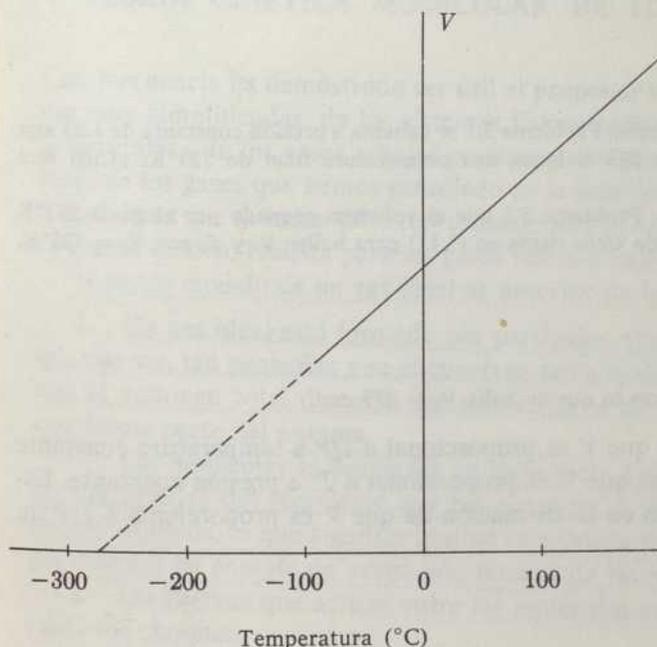
en que P representa la presión necesaria para que el volumen se convierta en 320 cm^3 . Resolviendo para hallar el valor de P , encontramos

$$P = 400 \text{ cm}^3 \text{ atm} / 320 \text{ cm}^3 = 1,25 \text{ atm}$$

que es la presión necesaria para reducir el volumen del gas en cuestión a 320 cm^3 a la temperatura original.

FIGURA 5.2

Gráfica del volumen de una determinada masa de gas a presión constante en función de la temperatura. La línea de puntos es una extrapolación hasta volumen cero a -273°C . Las medidas no pueden realizarse sobre gases a tan bajas temperaturas, pues incluso el helio se condensa para formar un líquido a temperaturas superiores a -273°C .



La ley de Boyle expresada por (5.2) puede escribirse también de otra forma que es conveniente cuando se trata de resolver problemas como el anterior. Sean P_1 y V_1 la presión y el volumen iniciales de una muestra de gas a una determinada temperatura. A partir de (5.2), deducimos

$$P_1V_1 = \text{constante} \quad (5.7)$$

De forma semejante, para P_2 y V_2 que representan la presión y el volumen final, tendremos

$$P_2V_2 = \text{constante} \quad (5.8)$$

La combinación de las ecuaciones (5.7) y (5.8) nos da

$$P_1V_1 = P_2V_2 \quad (5.9)$$

que permite la resolución rápida del Ejemplo. Problema 5.1

El razonamiento que conduce de la ecuación (5.2) a la ecuación (5.9) puede aplicarse a la ecuación (5.6) después de modificada de forma

$$V/T = \text{constante} \quad (5.10)$$

dando

$$V_1/T_1 = V_2/T_2 \quad (5.11)$$

Ejemplo. Problema 5.2

El gas considerado en el Ejemplo. Problema 5.1 se calienta a presión constante de 1,25 atm desde la temperatura inicial de 273°K hasta una temperatura final de 323°K. ¿Cuál será el volumen final?

Vemos a partir del Ejemplo. Problema 5.1 que el volumen ocupado por el gas a 273°K a 1,25 atm es 320 cm³. Insertando estos datos en (5.11) para hallar V_1 y T_1 con $T_2 = 323^\circ\text{K}$, se obtiene

$$\frac{320 \text{ cm}^3}{273^\circ\text{K}} = \frac{V_2}{323^\circ\text{K}}$$

ecuación que debe resolverse, con lo que se halla $V_2 = 379 \text{ cm}^3$.

La ley de Boyle nos dice que V es proporcional a $1/P$ a temperatura constante y la ley de Gay-Lussac afirma que V es proporcional a T' a presión constante. Estas afirmaciones se combinan en la afirmación de que V es proporcional a T/P de modo que escribiremos

$$V = \text{constante} \times (T/P)$$

que ordenada nos da

$$PV/T = \text{constante} \quad (5.12)$$

a partir de la cual, obtenemos:

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \quad (5.13)$$

Ejemplo. Problema 5.3

Una determinada masa de gas ocupa 400 cm³ cuando la presión del gas es 1,0 atm y la temperatura 273°K. ¿Qué volumen ocupará este gas cuando la presión es de 1,25 atm y la temperatura 323°K?

Supongamos que P_1 , V_1 y T_1 en (5.13) representan las condiciones iniciales que conocemos y sean P_2 y T_2 las condiciones finales que son conocidas, de modo que tenemos

$$\frac{1.0 \text{ atm} \times 400 \text{ cm}^3}{273^\circ\text{K}} = \frac{1.25 \text{ atm} \times V_2}{323^\circ\text{K}}$$

Resolviendo esta ecuación se obtiene $V_2 = 379 \text{ cm}^3$, que es el mismo volumen que se calculó en los Ejemplos. Problemas 5.1 y 5.2 para el mismo gas cuando sufre el mismo cambio total de condiciones.

TEORÍA CINÉTICA MOLECULAR DE LOS GASES

Con frecuencia ha demostrado ser útil el proponer imágenes mentales, algunas veces muy simplificadas, de los sistemas físicos reales. Tales imágenes mentales de la naturaleza de los gases a bajas presiones nos permiten llegar a comprender las leyes de los gases que hemos estudiado en la sección precedente. El gas hipotético o modelo en que se basan tales representaciones se llama gas ideal o perfecto y constituye un modelo realista para los gases reales a bajas presiones.

Nuestro modelo de un gas ideal se describe de la forma siguiente:

1. Un gas ideal está formado por partículas diminutas que llamamos moléculas, que son tan pequeñas y se encuentran tan alejadas entre sí (en término medio) que el volumen total de todas las moléculas es despreciable en el espacio vacío que forma parte del sistema.
2. Las moléculas se desplazan en línea recta hasta que chocan entre sí o contra las paredes del recipiente que las contiene. Todos los choques son perfectamente elásticos, lo que significa que no se produce conversión de nada de la energía cinética en energía de excitación interna de las partículas que chocan.
3. Las fuerzas que actúan entre las moléculas son despreciables, excepto durante los choques.
4. La energía cinética media de todas las moléculas es proporcional a la temperatura absoluta. Antes de hacer uso de este modelo de un gas ideal es conveniente considerar las diferencias entre un gas real y un gas ideal. Las grandes compresibilidades de los gases reales demuestran que están formados casi por espacios vacíos de acuerdo con el primer enunciado descriptivo anterior. Cuando disminuye la presión, el volumen total ocupado por todas las moléculas contenidas en una cantidad determinada de gas es una fracción cada vez menor del volumen total. Por tanto debemos esperar que las ecuaciones de los gases ideales basadas en nuestro modelo se apliquen de forma óptima a los gases reales a bajas presiones. La rápida difusión de un gas en el seno de otro es otra prueba substancial de que las moléculas de los gases reales se desplazan rápidamente. Existen otras pruebas experimentales de que este movimiento es lineal.

El tercer enunciado acerca del modelo correspondiente a un gas ideal es cierto si las presiones son suficientemente bajas para que las moléculas se encuentren, en término medio, sumamente alejadas entre sí. También es cierto si la temperatura del gas es tan alta que las moléculas se muevan con rapidez suficiente para que el efecto de las fuerzas intermoleculares sea despreciable. La validez del tercer enunciado se comprueba mediante la observación de que las relaciones P , V y T de los gases a bajas presiones no dependen de la naturaleza de las moléculas gaseosas.

Determinando las velocidades de muchas moléculas de un gas se ha comprobado experimentalmente que la energía cinética media es efectivamente proporcional a la temperatura absoluta del gas.

Toda la discusión anterior se resume afirmando que nuestro gas ideal, completamente imaginario, se parece mucho a un gas real a temperatura baja y en ciertos aspectos es como un gas real a altas temperaturas aun cuando la presión no sea baja.

Se ha observado muchas veces que las ecuaciones basadas en la ley de Boyle y en la ley de Gay-Lussac representan satisfactoriamente el comportamiento de los gases reales a bajas presiones. El tratamiento matemático apropiado del gas ideal que hemos descrito debe conducirnos, por tanto, a estas ecuaciones y posiblemente a otras que estén de acuerdo con otras propiedades de los gases reales a bajas presiones. Un tratamiento completamente riguroso del gas ideal es demasiado complicado para este libro, pero conduce a las mismas ecuaciones que se derivan de forma sencilla en las páginas siguientes.

(Consideremos una caja cúbica de arista L , que contenga N moléculas, cada una de masa m . En un gas real estas moléculas se desplazan en todas las direcciones con una gran variedad de velocidades. Sin embargo, es conveniente considerar que un tercio de las moléculas se desplazan en la dirección x y los otros dos tercios en cada una de las direcciones y y z , de modo que todas las moléculas se desplazan paralelamente a cuatro paredes y chocando sólo con las dos restantes. Además es conveniente considerar que todas las moléculas se mueven con una cierta velocidad media v . Si recordamos que la presión se define como la fuerza por unidad de superficie y que la fuerza se define como el cambio en el momento por unidad de tiempo, dispondremos de toda la información que necesitamos para deducir una relación matemática entre la presión de un gas, la temperatura y el volumen y el número, masa y velocidad de las moléculas gaseosas.

Comencemos considerando la variación en el momento que se produce en la colisión de una molécula con una pared. Este cambio de momento es $2mv$ a causa de que el momento de una molécula es mv en un sentido (considerado $+$) antes del choque y mv en sentido opuesto (considerado $-$) después de la colisión elástica con la pared. Como expresamos la velocidad en cm/seg sabemos que la molécula recorre v centímetros en un segundo. Por tanto, experimenta v/L colisiones por

segundo con las dos paredes que limitan su desplazamiento y choca con una de estas paredes $v/2L$ veces por segundo.

La fuerza ejercida por esta molécula sobre la pared es igual al cambio de momento por choque multiplicado por el número de choques por segundo, que es $(2mv)(v/2L) = mv^2/L$. La presión ejercida por esta molécula es la fuerza dividida por el área de la pared, $(mv^2/L)/(L^2) = mv^2/L^3 = mv^2/V$, en que $V = L^3$ es el volumen de la caja. La presión total sobre una pared es igual a la presión ejercida por una molécula multiplicada por el número total de moléculas que chocan contra la pared, que es $N/3$. Por tanto, tenemos

$$P = \frac{N}{3} \left[\frac{mv^2}{V} \right]. \quad (5.14)$$

Multiplicando y dividiendo por 2 el miembro de la derecha de (5.14) y pasando V al primer miembro, obtendremos

$$PV = \frac{2N}{3} \left[\frac{mv^2}{2} \right] \quad (5.15)$$

en que $mv^2/2$ es la energía cinética.

Nuestro cuarto postulado de la teoría cinética molecular fue que la energía cinética es proporcional a la temperatura absoluta, de modo que podemos escribir

$$PV = \frac{2N \times \text{constante} \times T}{3} \quad (5.16)$$

Esta ecuación es equivalente a la ecuación (5.12) (recordemos que N , el número de moléculas, es una constante para un determinado experimento PVT). Por tanto, nuestro modelo de gas ideal nos conduce a una ecuación que relaciona P , V y T , que está de acuerdo con las medidas que se realizan sobre los gases a bajas presiones.

Se han realizado grandes esfuerzos para establecer ecuaciones (llamadas ecuaciones de estado) que relacionen P , V y T y que concuerden mejor con los datos correspondientes a las medidas PVT a presiones altas que la ecuación de los gases ideales $PV/T = \text{constante}$. Una de las mejores entre estas ecuaciones es la ecuación de *Van der Waals*. Esta ecuación,

$$(P + a/V^2)(V - b) = \text{constante} \times T \quad (5.17)$$

encaja mejor con los datos PVT en un amplio intervalo de presiones y temperaturas. Los valores de las constantes a y b para varios gases son los que damos en la Tabla 5.1.

La constante b se encuentra relacionada con el volumen actual ocupado por las moléculas y, por tanto, se sustrae de V , el volumen total, para obtener el volumen

TABLA 5.1

CONSTANTES DE VAN DER WAAALS

Gas	a	b
H ₂	0.245	0.0266
He	0,034	0.0236
O ₂	1.340	0,0318
CO ₂	3.592	0.0427
C ₂ H ₆	5,489	0.0638

Cuando se usan estas constantes en la ecuación de Van der Waals, deben expresarse las presiones en atmósferas y los volúmenes en litros.

efectivo de que disponen las moléculas en sus desplazamientos. La constante a se relaciona con la débil atracción que actúa entre las moléculas de un gas. Una molécula que se encuentra en el centro del volumen de un gas se encuentra rodeada por todas partes por otras moléculas y en consecuencia no experimenta ningún empuje *neto* en ningún sentido que sea consecuencia de las fuerzas de atracción entre dichas moléculas y las demás. Pero cuando una molécula se encuentra a punto de chocar con las paredes del recipiente, las demás moléculas se encuentran sólo a un lado de la considerada y, por tanto, surge una fuerza intermolecular resultante que tiende a reducir la fuerza de la colisión. Por tanto, la fuerza real sobre la pared es menor que la que correspondería a un gas ideal a la misma temperatura y por ello debemos *sumar* un cierto término de corrección a la presión medida o real para obtener una presión que sea la correspondiente al gas ideal. Van der Waals dedujo que esta corrección debía ser de la forma a/V^2 .

En condiciones tales que el volumen de una determinada masa de un gas sea grande, a/V^2 es pequeño y $V - b$ es muy aproximadamente igual a V . Por tanto, la ecuación de Van der Waals se transforma en el límite de las bajas presiones en una ecuación idéntica a la ecuación de los gases ideales (5.16).

LEY DE AVOGADRO Y PESOS ATÓMICOS

Las ecuaciones correspondientes a la teoría cinética molecular de la sección precedente incluyen N , el número de moléculas de la muestra de gas que se considera. Modificando (5.16) de forma que se obtenga

$$N = (PV)/(\text{constante} \times T) \quad (5.18)$$

se ve claramente que dos muestras de un gas que poseen la misma temperatura y presión (que sea baja) y ocupen el mismo volumen, contienen el mismo número

de moléculas. Este enunciado, sin la base que proporciona la teoría cinética molecular para establecerlo, recibió el nombre de ley de Avogadro y fue propuesto por vez primera por Amadeus Avogadro en 1811. Esta ley ha tenido mucha importancia a causa de su valor en la determinación de los pesos atómicos de los elementos y en la determinación de las fórmulas y de los pesos moleculares de muchos compuestos.

Antes de seguir con el estudio del uso y significado de la ley de Avogadro, tratemos de situarnos en los primeros días del siglo XIX y que seguimos parte del desarrollo de la teoría atómica hasta los días de Rutherford, Thomson y los demás científicos atómicos del primer cuarto del siglo XX. Es especialmente interesante tener en cuenta las dificultades e incertidumbres que tuvieron que afrontar Dalton, Avogadro, Faraday y sus contemporáneos. No disponían de ninguna prueba directa de la existencia real de los átomos y, a pesar de ello, tuvieron indudable éxito al desarrollar una teoría atómica consistente y detallada. Hacia más de un siglo que varios científicos habían determinado las masas relativas de muchos elementos con considerable precisión. Una comprensión de los resultados obtenidos por los químicos de aquella época y de los métodos por los que llegaron a obtener estos resultados, es de importancia para llegar a comprender muchos de los principios de la química moderna.

En 1799 fue enunciada por vez primera la *ley de las proporciones constantes* por Joseph Proust, un químico francés que dijo que todas las muestras de un mismo compuesto puro contienen a los elementos constituyentes en las mismas proporciones. Al principio, esta ley se basó en datos analíticos no concluyentes, pero pronto fue confirmada para muchos compuestos diversos. John Dalton dio en Inglaterra considerable apoyo a esta ley, ya que su teoría atómica se encontraba a su vez apoyada en ella. Dalton había resucitado y hecho útil la vieja teoría de los filósofos griegos para explicar las reacciones químicas y hasta cierto punto las composiciones de las sustancias químicas en función de los átomos. En 1808 Dalton escribió y publicó una exposición clara de su teoría atómica que resultó notablemente semejante a las teorías modernas. No es ninguna exageración afirmar que la teoría atómica de Dalton, aun cuando estaba basada necesariamente en pruebas experimentales inadecuadas, constituyó el paso mayor, aisladamente considerado, para transformar la alquimia de la Edad Media en la química moderna.

La *ley de las proporciones múltiples* fue enunciada por Dalton en 1803. De acuerdo con esta ley, si dos elementos se combinan para formar más de un compuesto, los pesos de un elemento que se combinan con un peso fijo del otro se encuentran en las relaciones expresadas por números enteros pequeños. Esta ley no sólo se confirmó por los análisis (muchos de ellos realizados por Berzelius en Suecia) de muchos compuestos, sino que era también una consecuencia lógica de la teoría atómica de Dalton.

Los esfuerzos realizados por Dalton para asignar pesos atómicos a todos los elementos conocidos en su época quedaron frustrados por su incapacidad para asignar fórmulas correctas a los compuestos. Por ejemplo, sabía que el agua contiene un 88,8 % de oxígeno y un 11,2 % de hidrógeno, pero no tenía forma de saber que en una muestra de agua, por cada átomo de oxígeno había dos de hidrógeno. Además, Dalton desconocía que los gases oxígeno e hidrógeno estuvieran formados por moléculas diatómicas y no por átomos aislados. Sólo cincuenta años después se llegó a conocer con seguridad las fórmulas de compuestos tan sencillos como el agua y fueron aceptadas generalmente, en gran parte como resultado de la aplicación de la ley de Avogadro.

Avogadro propuso en 1811 la hipótesis de que volúmenes iguales de todos los gases, en igualdad de presión y de temperatura, contienen el mismo número de moléculas. En 1811

no se disponía prácticamente de ninguna justificación y su importancia no fue reconocida hasta 1858. En este año, Stanislao Cannizzaro, otro científico italiano, demostró de qué forma puede aplicarse esta hipótesis a la determinación de los pesos atómicos de estos elementos. Hasta el advenimiento de la espectroscopia de masas de precisión que condujo en años recientes a la determinación de los pesos atómicos a partir de las masas isotópicas y de sus abundancias, todos los pesos atómicos se basaban directa o indirectamente en la ley de Avogadro.

Podemos proceder ahora a un estudio e ilustración detallada de la aplicación de la ley de Avogadro a la determinación de los pesos atómicos. Imaginemos que tenemos un recipiente de 22,4 litros de peso conocido y que este recipiente puede llenarse con diferentes gases a 0°C y 1,0 atmósferas de presión y ser pesado a continuación. La diferencia de peso entre el recipiente lleno de gas y el recipiente vacío nos permitirá conocer la masa de gas contenida en los 22,4 litros a 0°C y 1 atmósfera de presión. Además supongamos que conocemos la composición de cada uno de los gases expresada en forma de los tantos por ciento de cada uno de los elementos que lo constituyen. Estas composiciones en tanto por ciento pueden utilizarse para deducir el número de gramos de cada elemento contenidos en el gas pesado en el recipiente de 22,4 litros. Cannizzaro disponía, como los científicos de su época, de datos semejantes, de modo que tenemos a mano justamente la misma información a partir de la cual dedujeron los pesos atómicos de los elementos. En la Tabla 5.2 resumimos los datos correspondientes a varios compuestos.

En un número suficientemente grande de compuestos de un elemento, es probable que exista por lo menos un compuesto que posea un solo átomo de tal elemento por molécula. Otros compuestos pueden tener 2, 3 u otros números enteros de átomos de dicho elemento por molécula. Esta afirmación se encuentra de acuerdo con la ley de Dalton de las proporciones múltiples, que se confirma para algunos óxidos de nitrógeno, carbono y azufre por los datos de la Tabla 5.2. La existencia de la Tabla 5.2 es ya, en sí misma, una confirmación de la ley de la composición constante, ya que si esta ley no se cumpliera, sería imposible dar una lista única de las composiciones de cualquier grupo de compuestos que tuviese sentido.

Pasemos ahora a deducir pesos atómicos relativos a partir de los datos de la Tabla 5.2. Como estamos interesados en los pesos relativos (al menos por ahora) podemos escoger cualquier número para cualquier elemento como nuestro peso atómico standard o de referencia. Con el fin de que nuestros cálculos concuerden con la práctica química anterior a 1961, escogemos 16,0000 como peso atómico del oxígeno. Los datos de la Tabla 5.2 indican que todas las moléculas que contienen oxígeno y están incluidas en la lista, contienen 16,0 g de oxígeno [o un múltiplo entero de 16 g] en 22,4 litros de gas a 0°C y 1 atm. No hay ni un solo compuesto que contenga menos de 16,0 g de oxígeno en estas condiciones. Por tanto, concluimos que las moléculas de agua, óxido nitroso, óxido nítrico y monóxido de carbono, contienen cada una un átomo de oxígeno y que las moléculas

de oxígeno elemental, de dióxido de carbono y de dióxido de azufre contienen dos átomos de oxígeno cada una. La del trióxido de azufre contiene tres átomos de oxígeno. Estas conclusiones se basan en la ley de Avogadro que nos dice que todos los datos de la Tabla 5.2 se refieren al mismo número de moléculas. Este número

TABLA 5.2

Substancia	Masa (en g) de gas en 22,4 l a 0°C y 1 atm	Composición del gas
Hidrógeno	2,0	2,0 g de hidrógeno
Oxígeno	32,0	32,0 g de oxígeno
Nitrógeno	28,0	28,0 g de nitrógeno
Cloro	71,0	71,0 g de cloro
Agua	18,0 *	2,0 g de hidrógeno 16,0 g de oxígeno
Cloruro de hidrógeno	36,5	1,0 g de hidrógeno 35,5 g de cloro
Amoníaco	17,0	3,0 g de hidrógeno 14,0 g de nitrógeno
Óxido nitroso	44,0	28,0 g de nitrógeno 16,0 g de oxígeno
Óxido nítrico	30,0	14,0 g de nitrógeno 16,0 g de oxígeno
Metano	16,0	4,0 g de hidrógeno 12,0 g de carbono
Monóxido de carbono	28,0	12,0 g de carbono 16,0 g de oxígeno
Dióxido de carbono	44,0	12,0 g de carbono 32,0 g de oxígeno
Dióxido de azufre	64,0	32,0 g de azufre 32,0 g de oxígeno
Trióxido de azufre	80,0 *	32,0 g de azufre 48,0 g de oxígeno
Etano	30,0	24,0 g de carbono 6,0 g de hidrógeno

* (Determinada a temperatura más alta y calculada para estas condiciones.)

es de considerable importancia y se le asigna el símbolo N . En 22,4 litros de oxígeno (que pesan 32,0 g) a 0°C y 1,0 atm. Por tanto, en esta cantidad de gas debe haber $2N$ átomos de oxígeno. El peso de $2N$ átomos de oxígeno es 32,0 g de oxígeno y el peso de N átomos de oxígeno es 16,0 g.

Definimos el peso molecular de un compuesto como la suma de los pesos atómicos de todos los átomos que existen en el compuesto. El peso molecular del oxígeno es $16,0 + 16,0 = 32,0$. Es útil y común referirse a 32,0 g de O_2 , o sea a

N moléculas de O_2 como una *mol* de O_2 . Por la ley de Avogadro sabemos que todos los pesos de la segunda columna de la Tabla 5.2 se refieren a N moléculas (una mol), por tanto sabemos que estos pesos son los pesos moleculares de los compuestos correspondientes.

Consideremos ahora los distintos compuestos de hidrógeno contenidos en la Tabla 5.2. Una mol de cloruro de hidrógeno contiene únicamente 1,0 g de hidrógeno, mientras que todas las demás sustancias contenidas en la lista contienen 2,0, 3,0, 4,0 o 6,0 g de hidrógeno por mol. Por tanto, concluimos que cada molécula de cloruro de hidrógeno debe contener un átomo de hidrógeno. Como en la muestra de gas que estamos considerando hay N moléculas de cloruro de hidrógeno, debe haber también N átomos de hidrógeno en la misma. El peso de estos N átomos de hidrógeno es 1,0 g; por tanto, el peso atómico del hidrógeno es 1,0, que es $1/16$ del peso atómico del oxígeno. Este peso atómico del hidrógeno, 1,0, concuerden con los datos de la Tabla 5.2 correspondientes al hidrógeno elemental y el agua. Cada una de estas sustancias contiene doble número de gramos de hidrógeno por mol que el cloruro de hidrógeno y, por tanto, cada una de estas sustancias tiene dos átomos de hidrógeno por molécula. Se calcula que el peso molecular del hidrógeno es $1,0 + 1,0 = 2,0$, que está de acuerdo con el peso dado en la Tabla 5.2. Las fórmulas del hidrógeno molecular y del agua, de forma semejante, se demuestra que son H_2 y H_2O .

Vemos también que el peso más pequeño de carbono que se encuentra en una mol de cualquiera de los compuestos que contienen carbono entre los incluidos en la Tabla 5.2 es 12,0 g. Por tanto, debe tomarse como peso atómico del carbono 12,0, lo que significa que N átomos de carbono pesan $12/16$ veces que N átomos de oxígeno, de modo que un átomo de carbono pesa $12/16$ veces lo que pesa un átomo de oxígeno. Teniendo en cuenta los pesos atómicos del hidrógeno, del oxígeno y del carbono, y los pesos moleculares dados en la Tabla 5.2, vemos que las fórmulas del metano, del monóxido de carbono, del dióxido de carbono y del etano son CH_4 , CO , CO_2 y C_2H_6 , respectivamente. Estas mismas fórmulas pueden deducirse considerando los datos de la tercera columna y los pesos atómicos del carbono, oxígeno e hidrógeno.

Resumiremos ahora las conclusiones de esta sección antes de proseguir con la consideración del número de Avogadro, N , y desarrollar algunos problemas como ejemplo de las aplicaciones de la ley de Avogadro, pesos atómicos y pesos moleculares. Hemos estado tratando de pesos atómicos relativos a un valor escogido arbitrariamente para el oxígeno, que es 16,0000. Como se ha encontrado que el oxígeno ordinariamente existe en forma de moléculas diatómicas y que 22,4 litros de oxígeno a $0^\circ C$ y 1,0 atm pesan $2 \times 16 = 32,0$ g, asignamos especial significación a la masa de *un gas cualquiera* que se encuentra contenida en 22,4 litros a $0^\circ C$ y 1,0 atm. De acuerdo con la ley de Avogadro sabemos que *todos los gases tienen el mismo número de moléculas* (no necesariamente el mismo número de átomos) en

el mismo volumen en igualdad de condiciones de presión y de temperatura. Por tanto, sabemos que en 22,4 litros de un gas cualquiera (en igualdad de condiciones de P y T) contienen el mismo número de moléculas; la masa de este gas es una medida directa de lo que llamamos el peso molecular de dicho gas. Los pesos moleculares así determinados nos permiten el uso de datos referentes a los datos de composición en tanto por ciento para calcular los pesos atómicos de los elementos y las fórmulas de los compuestos.

NÚMERO DE AVOGADRO

El número de Avogadro, N , es el número de moléculas de cualquier gas contenidas en 22,4 litros de dicho gas a 0°C y 1,0 atm de presión. Hay muchas formas de determinar este número, algunas de las cuales discutiremos aquí:

Las técnicas de espectrografía de masas han hecho posible la determinación de la masa de un átomo aislado, por ejemplo, de un átomo de carbono. Como una mol de carbono, N átomos, pesa 12,0 g, el valor numérico del número de Avogadro se obtiene dividiendo 12,0 g/mol por la masa de un átomo de carbono. De forma semejante, el número de Avogadro se obtiene también dividiendo la masa de una mol de hidrógeno (2,0 g) por dos veces la masa de un átomo de hidrógeno. Usamos dos veces la masa de un átomo aislado en este cálculo, ya que las moléculas de hidrógeno son diatómicas.

El valor calculado para N es aproximadamente 6×10^{23} . Como las masas *absolutas* no se han determinado con la misma precisión que las masas *relativas* por las técnicas de espectrografía de masas, este método no conduce a un valor preciso de N .

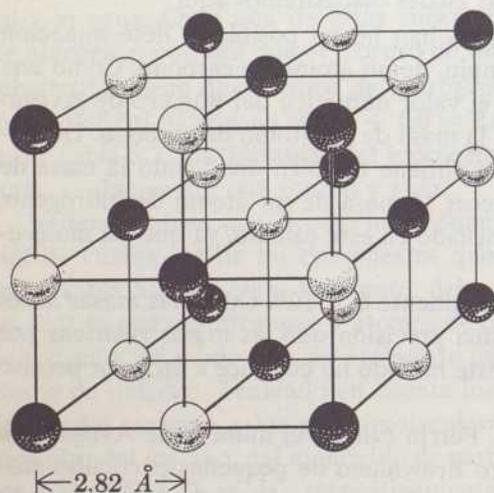
En los primeros años de este siglo, J. Perrin calculó el número de Avogadro a partir del estudio teórico del movimiento Browniano de pequeñas partículas suspendidas en el agua o en otros líquidos y calcularon valores de N próximos a 6×10^{23} .

Un valor más exacto para el número de Avogadro se obtiene, como resultado de las investigaciones mediante rayos X de las sustancias cristalinas simples. El estudio de la difracción de los rayos X por el cloruro sódico cristalino ha conducido a realizar determinaciones de la ordenación de los iones en el cristal; también ha permitido determinar la distancia entre dos iones adyacentes. La distancia entre los centros de dos iones adyacentes es $2,82 \times 10^{-8}$ cm y los iones se encuentran ordenados tal como se ha representado en la Fig. 5.3. Se ha determinado la densidad del cloruro sódico que es $2,163$ g/cm³. Los pesos atómicos del sodio y del cloro que se usan para calcular el peso total del número de Avogadro de iones Na^+ y del mismo número de iones Cl^- es 58,443 g. Se dispone así de toda la información necesaria para el cálculo del número de Avogadro.

Se calcula, a partir de la definición densidad = masa/volumen y los datos del párrafo precedente que el volumen de una mol de NaCl es $(58,443 \text{ g/mol})/(2,164 \text{ gramos/cm}^3) = 27,001 \text{ cm}^3/\text{mol}$. La longitud de la arista de un cubo que contenga $27,001 \text{ cm}^3$ es la raíz cúbica de $27,001$, que es $3,0003 \text{ cm}$. Esta arista de $3,0003 \text{ cm}$, tendrá un total de $3,0003/(2,82 \times 10^{-8}) = 1,064 \times 10^8$ iones. El cubo total contiene $(1,064 \times 10^8)^3 = 12,04 \times 10^{23}$ iones. Como la mitad de éstos son iones Na^+ y la otra mitad iones Cl^- , tendremos en total $6,02 \times 10^{23}$ iones de cada clase en una mol

FIGURA 5.3

Representación esquemática de un cristal de cloruro sódico. Los círculos blancos representan iones Na^+ y los negros Cl^- .



de NaCl. Como una mol de cualquier cosa es el número de Avogadro de dicha cosa, deducimos que estos datos obtenidos mediante rayos X y la densidad nos conducen al valor $6,02 \times 10^{23}$ para el número de Avogadro. El mejor valor para el número de Avogadro entre los procedentes de diversas fuentes es $6,0229 \times 10^{23}$ que generalmente se abrevia a $6,02 \times 10^{23}$ para los cálculos que realizaremos en este libro.

Es conveniente que resumamos y demos ejemplos nuevamente acerca de lo que entendemos por una *mol*. Cuando decimos que tenemos una mol de oxígeno queremos decir que tenemos $N = 6,02 \times 10^{23}$ moléculas de O_2 , que tenemos $2N$ átomos de oxígeno y además $32,0 \text{ g}$ de oxígeno que ocupan un volumen de $22,4 \text{ litros}$ a 0°C y $1,0 \text{ atm}$. Una mol de una sustancia sólida o líquida contiene, de forma análoga, el número de Avogadro de moléculas. En algunas sustancias, las uni-

dades molecular y atómica son idénticas como sucede en el sodio y en otros metales. El naftaleno sólido, por otra parte, está formado por moléculas que representamos por medio de la fórmula $C_{10}H_8$ para indicar que cada molécula está formada por diez átomos de carbono y ocho átomos de hidrógeno. El peso molecular del naftaleno es $(10 \times 12,0) + (8 \times 1,0) = 128$ g/mol. Esta masa de naftaleno contiene el número de Avogadro de moléculas de naftaleno.

Como un cristal de cloruro sódico, o de cualquier otra sustancia iónica, está formado por iones discretos, no existen en él unidades moleculares análogas a las que se encuentran en un cristal de sodio sólido o de naftaleno. En realidad hay motivos para considerar un cristal de cloruro sódico como formado por muchos iones sodio y por un número igual de iones cloruro. Usualmente escribimos la fórmula más sencilla posible para tales sustancias iónicas y consideramos que el peso molecular es la suma de los pesos atómicos de los elementos constituyentes. Así el peso molecular del cloruro de sodio es $23,0 + 35,5 = 58,5$ g/mol. Esta masa de cloruro sódico contiene el número de Avogadro de iones sodio y el mismo número de iones cloruro. De forma semejante el peso molecular del sulfato de sodio, Na_2SO_4 , es $(2 \times 23,0) + (4 \times 16,0) = 142,0$ g/mol; decimos que 142,0 g de sulfato de sodio son una mol. Cada mol de Na_2SO_4 contiene $2N$ iones sodio y N átomos de azufre combinados con $4N$ átomos de oxígeno formando N iones sulfato.

ESCALAS DE PESOS ATÓMICOS

Con el descubrimiento de los isótopos menos abundantes del oxígeno, ${}^8O^{17}$ y ${}^8O^{18}$, se reconoció que los llamados pesos atómicos químicos y físicos debían ser ligeramente diferentes. Los pesos atómicos físicos fueron determinados comparando la masa de los iones del oxígeno, de uno en uno, con las masas de los demás iones tomados también individualmente. Los pesos atómicos químicos se basan en comparaciones de la masa de N átomos de oxígeno con la masa de N átomos de otros elementos.

Los espectroscopistas de masas usaron átomos o iones aislados de ${}^8O^{16}$ como masa de referencia, mientras que los químicos utilizaban la masa de N átomos de la mezcla natural de isótopos del oxígeno como masa patrón. A partir de la abundancia natural de los distintos isótopos del oxígeno se calculó que el peso atómico químico de cualquier elemento multiplicado por 1,000272 da el peso atómico físico correspondiente y por tanto que para pasar de un peso atómico físico al correspondiente peso atómico químico debe ser dividido por 1,000272.

En 1961 fue adoptada por los químicos y por los físicos a la vez una nueva escala de pesos atómicos basada en el C^{12} . La unidad de masa atómica se define actualmente como la doceava parte de la masa de un átomo de C^{12} y el peso atómico del C^{12} es igual exactamente a 12,00000 unidades de masa atómica, o 12,00000 g por nú-

mero de Avogadro de átomos de C^{12} . El peso atómico de la mezcla natural de isótopos del carbono es 12,01115 y el peso atómico de la mezcla natural de isótopos del oxígeno 15,9994. Estos pesos atómicos correspondientes a las mezclas naturales de los isótopos son los que se usan ordinariamente en química.

UNA ECUACIÓN GENERAL DE LOS GASES IDEALES

La ecuación (5.16) de la teoría cinético-molecular de los gases puede escribirse en la forma

$$PV = N \times \text{constante} \times T$$

en que N representa el número de moléculas en la muestra de gas que se considera. Esta N puede dividirse por el número de Avogadro N , el número de moléculas por mol, para obtener el número de moles de gas en la muestra. Así, la ecuación anterior puede escribirse en la forma

$$PV = nRT \quad (5.19)$$

en que n es el número moles de gas y R recibe el nombre de constante de los de los gases.

Una vez calculado R , esta ecuación es útil para realizar varios tipos de cálculos en que intervienen gases. Primeramente se despeja R y se obtiene

$$R = PV/nT.$$

Dada la discusión precedente de la ley de Avogadro, sabemos que 1,0 mol de gas ocupa 22,4 litros a 1,0 atm y 273°K. La substitución en la ecuación anterior nos da para R el valor

$$R = (1,0 \text{ atm} \times 22,4 \text{ litros}) / (1,0 \text{ moles} \times 273^\circ\text{K})$$

que nos conduce a

$$R = 0,082 \text{ litros atmósfera/grado mol.}$$

Ejemplo. Problema 5.4

Consideraremos la determinación de la fórmula molecular y del peso molecular del alcohol de vino. Como este alcohol es un líquido con baja presión de vapor a 0°C, es imposible realizar experimentos con alcohol gaseoso a esta temperatura y a la presión de una atmósfera. Por tanto, tendremos que hacer uso de las relaciones de PVT y datos referentes a la masa a otra temperatura y posiblemente a otra presión. Además, como los análisis químicos únicamente nos permiten conocer el tanto por ciento de cada uno de los elementos constituyentes del compuesto, tendremos que usar estos datos para calcular el número relativo de cada uno de los átomos constituyentes en cada molécula de alcohol de vino.

A continuación damos algunos datos referentes a este alcohol:

(I) Los análisis químicos indican que el alcohol de vino tiene la composición 52,2 % de carbono (en peso), 13,0 % de hidrógeno y 34,8 % de oxígeno.

(II) 30 litros de vapor de alcohol a 100°C y 700 mm de presión pesan 4,15 g.

Hay varios métodos para deducir de estos datos una fórmula para el alcohol, cada uno de los cuales supone el cálculo de los números relativos de carbono, hidrógeno y oxígeno en una molécula de alcohol y para calcular el peso molecular del alcohol. El primero de estos problemas se resuelve escogiendo cualquier peso del alcohol y utilizando los datos analíticos para calcular los pesos de los elementos constituyentes en dicha muestra. Los cálculos numéricos resultan sencillos si los realizamos para 100 g de alcohol. Por los datos analíticos sabemos que 100 g de alcohol contienen 52,2 g de carbono, 13,0 g de hidrógeno y 34,8 g de oxígeno. El número de moles de carbono, de átomos de hidrógeno y de oxígeno, se calcula dividiendo estos pesos por los correspondientes pesos atómicos, con lo que obtendremos:

$$\begin{aligned} 52,2 \text{ g}/12,0 \text{ g mol}^{-1} &= 4,35 \text{ moles de átomos de carbono} \\ 13,0 \text{ g}/1,0 \text{ g mol}^{-1} &= 13,0 \text{ moles de átomos de hidrógeno} \\ 34,8 \text{ g}/16,0 \text{ g mol}^{-1} &= 2,17 \text{ moles de átomos de oxígeno} \end{aligned}$$

Podríamos escribir como fórmula del alcohol de vino $C_{4,35}H_{13,0}O_{2,17}$, que indicaría correctamente las proporciones atómicas de los elementos en el alcohol. Pero esta fórmula no puede ser totalmente correcta, ya que todas las moléculas deben contener números enteros de todos los elementos constituyentes. Por tanto, es necesario modificar esta fórmula de modo que se obtengan subíndices enteros para todos los elementos sin cambiar las cantidades relativas indicadas para cada uno de ellos. Consideremos primero el subíndice más pequeño, que es el que corresponde al oxígeno. Puesto que en la fórmula final éste debe ser un entero, dividimos este subíndice y todos los demás por 2,17, con lo que se obtiene:

$$\begin{aligned} 2,19/2,17 &= 1,0 \\ 4,35/2,17 &= 2,0 \\ 13,0/2,17 &= 6,0 \end{aligned}$$

La fórmula podrá escribirse $C_2H_6O_1$ o C_2H_6O en que la ausencia de todo subíndice en el O indica 1. Esta fórmula puede ser satisfactoria, ya que todos los subíndices son enteros y teniendo en cuenta que los varios elementos aparecen representados en las proporciones adecuadas para que haya concordancia con los datos analíticos. Sin embargo, mientras no conozcamos el peso molecular no podemos determinar si la fórmula es C_2H_6O o algún múltiplo entero de esta fórmula de máxima sencillez. La fórmula más sencilla es llamada comúnmente fórmula empírica, para diferenciarla de la fórmula molecular.

Ahora se utilizan los datos de PTV y masa para calcular el peso molecular del alcohol. Recordando que el peso molecular es la masa de substancia que en estado gaseoso ocupa un volumen de 22,4 litros a 0°C y 1,0 atm, tendremos una clave acerca del procedimiento a seguir. Aun cuando no es posible obtener mucho vapor de alcohol en estas condiciones particulares, podremos aplicar las ecuaciones de los gases ideales a los datos que se obtengan a temperaturas más altas y obtener así la información que necesitamos acerca del vapor de alcohol a 0°C y 1,0 atm. Empezaremos por realizar las oportunas substituciones en la ecuación

$$P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2$$

en que los subíndices 1 indican las condiciones en que se realizan las medidas; y P_2 , V_2 y T_2 indican 1,0 atm, 273°K y el volumen desconocido de 4,15 g de alcohol en estas condiciones. Para usar unidades que sean consistentes en ambos lados de la ecuación, convertiremos primeramente la presión de 700 mm de Hg, dividiendo por 760 mm/atm, con lo que obtendremos para P_1 el valor de 0,922 atm. La substitución de estos valores en la ecuación an-

terior da

$$\frac{0,922 \text{ atm} \times 3,0 \text{ litros}}{373^\circ\text{K}} = \frac{1,0 \text{ atm} \times V_2}{273^\circ\text{K}}$$

que nos permite calcular

$$V_2 = 2,02 \text{ litros (4,15 g a } 0^\circ\text{C y 1,0 atm)}$$

La masa de vapor de alcohol, representada por M , que llenaría 22,4 litros a esta temperatura y presión se calcula por medio de la relación

$$M/22,4 = 4,15/2,02$$

a partir de la cual se deduce que $M = 46,0$ g/mol como peso molecular del alcohol de vino.

Antes de usar este peso molecular con la fórmula empírica para determinar la fórmula molecular, merece la pena calcular el peso molecular de una forma más rápida mediante la ecuación

$$PV = nRT.$$

Despejando el valor de n , se obtiene

$$n = \frac{0,922 \text{ atm} \times 3,0 \text{ litros}}{0,082 \text{ litros atm/grado mol} \times 373^\circ} = 0,0904 \text{ moles}$$

Este resultado nos dice que 4,15 g de alcohol son 0,0904 moles, de modo que el peso molecular (peso de una mol) es

$$M = 4,15 \text{ g}/0,0904 \text{ moles} = 46,0 \text{ g/mol}$$

Ahora podemos usar la fórmula empírica C_2H_6O y el peso molecular 46,0 para obtener la fórmula molecular. La suma de pesos atómicos asociados con la fórmula empírica es $(2 \times 12,0) + 6 \times 1,0) + 16,0 = 46,0$. Como ya hemos establecido que el peso molecular es 46,0, deducimos inmediatamente que la fórmula molecular del alcohol de vino es C_2H_6O y no ningún múltiplo de esta fórmula. Si nuestros datos de PVT y masa nos hubieren conducido a un peso molecular de 92 ó 138, tendríamos que haber supuesto que la fórmula molecular era $C_4H_{12}O_2$ o $C_6H_{18}O_3$, respectivamente.

Supongamos ahora que hubiésemos resuelto el problema de una forma completamente diferente en cuanto al orden, calculando primeramente el peso molecular 46,0 g. En este caso escogeríamos 46,0 g como cantidad de alcohol para realizar todos los demás cálculos. A partir de los datos sobre la composición centesimal, habríamos deducido que en una mol de alcohol habría

$$0,522 \times 46,0 = 24,0 \text{ g de carbono}$$

$$0,130 \times 46,0 = 6,0 \text{ g de hidrógeno}$$

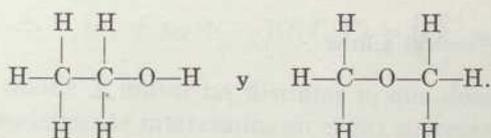
y

$$0,348 \times 46,0 = 16,0 \text{ g de oxígeno}$$

Dividiendo cada uno de estos pesos por los pesos atómicos correspondientes habríamos encontrado que en una mol de alcohol hay 2,0 moles de átomos de carbono, 6,0 moles de átomos de hidrógeno y 1,0 moles de átomos de oxígeno. Por tanto, la fórmula molecular debe ser C_2H_6O .

Toda esta información es insuficiente para decirnos cuál es la estructura molecular del alcohol de vino. Sin embargo, tanteos nos conducirían a la conclusión de que las únicas dis-

tribuciones atómicas consistentes con los principios que hemos discutido en el Capítulo 4 son



De estas estructuras, la de la izquierda corresponde realmente a la del alcohol de vino (alcohol etílico), mientras que la de la derecha es la que corresponde al éter dimetilico. Uno de los problemas de la química orgánica consiste en asociar con el compuesto la fórmula que le corresponde, en casos como el presente.

Algunas veces es deseable calcular la densidad de un gas en determinadas condiciones específicas o puede ser necesario calcular el peso molecular de un gas a partir de una densidad determinada experimental. Aun cuando ambos cálculos pueden realizarse utilizando las ecuaciones que ya hemos dado, ambos pueden realizarse de forma más conveniente después de expresar la ley de los gases ideales $PV = nRT$ de una manera diferente.

El número de moles de una substancia es la masa de dicha substancia dividida por su peso molecular de modo que representando la masa por m y el peso molecular por M y reemplazando n por m/M en $PV = nRT$ se obtiene

$$PV = (m/M)RT.$$

Multiplicando ambos miembros de esta ecuación por M y dividiéndolos por V , se obtiene

$$PM = (m/V)RT.$$

y como la densidad se define como la masa por unidad de volumen, $d = m/V$, tendremos

$$PM = dRT.$$

ecuación que puede expresarse en las formas útiles

$$M = dRT/P \tag{5.20}$$

y

$$d = PM/RT. \tag{5.21}$$

Ejemplo. Problema 5.5

Calcular la densidad del metano gaseoso a 45°C y 620 mm de presión.

Para realizar este cálculo se usa la ecuación (5.21). Como la constante de los gases es 0,082 litros atm/mol $^\circ\text{K}$, debemos expresar la temperatura T en $^\circ\text{K}$ y la presión P en atm.

Por tanto, tendremos $T = 273 + 45 = 318^\circ\text{K}$ y $P = 620/760 = 0,817$ atm. El peso molecular del metano se calcula que es, de acuerdo con su fórmula CH_4 , $12,0 + (4 \times 1,0) = 16,0$ g/mol. Substituyendo estos datos en (5.21), se obtiene

$$d = \frac{0,817 \text{ atm} \times 16,0 \text{ g/mol}}{0,082 \text{ (litros atm)/mol } ^\circ\text{K} \times 318^\circ\text{K}} = 0,50 \text{ g/litro}$$

MEZCLAS DE GASES

En 1801 John Dalton descubrió experimentalmente que la presión total ejercida por una mezcla de gases es igual a la suma de las *presiones parciales* de los distintos gases que forman la mezcla. La *presión parcial* de un gas es la presión que el gas ejercería si se encontrase él solo en el recipiente. La ley de Dalton de las presiones parciales se resume mediante la ecuación:

$$P_t = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \quad (5.22)$$

en que P_t representa la presión total y P_1, P_2, \dots representan las distintas presiones parciales. Otra forma de escribir (5.22) es

$$P_t = \sum_i P_i \quad (5.23)$$

en que el signo $\sum_i P_i$ significa sumar todas las presiones individuales parciales. La

ley de Dalton de las presiones parciales es otra ley de gases ideales que sólo es exactamente válida en el límite de las bajas presiones, pero que es válida con bastante precisión por la mayoría de los gases a presiones ordinarias.

El primer y tercer enunciado (pág. 89) sobre la naturaleza de un gas ideal explica la validez de (5.22) y (5.23) a baja presión. Como las moléculas ocupan una fracción despreciable del volumen total disponible y como no ejercen interacciones apreciables entre sí, cada molécula choca contra las paredes con la misma frecuencia y con la misma fuerza que lo haría si no se encontrasen presentes otras moléculas. Por tanto, no importa cuales sean las otras clases de moléculas presentes. La contribución a la presión total por todas las moléculas de una determinada clase es independiente de la presencia de moléculas de otros compuestos. Por tanto, la ley de Dalton se encuentra de acuerdo con la teoría cinética de los gases y puede deducirse a partir de ésta.

Más adelante será útil disponer de una ecuación que relacione la presión parcial de un gas en una mezcla con la presión total y la fracción de todas las moléculas de la mezcla que sean de una clase particular. Suponiendo que cada componente de una mezcla de gases se comporte como un gas ideal, escribiremos

$$P_1 = n_1RT/V, \quad P_2 = n_2RT/V, \text{ etc.}, \quad (5.24)$$

y substituyendo estas ecuaciones en lugar de las presiones parciales en (5.22), obtendremos

$$P_t = (n_1 + n_2 + \dots)(RT/V) = \left(\sum_i n_i\right)(RT/V) \quad (5.25)$$

en donde Σ indica las distintas n_i que deben sumarse. Supongamos que estemos especialmente interesados en el gas representado por 1. De acuerdo con (5.24)

$$RT/V = P_1/n_1$$

y substituyendo en (5.25)

$$P_t = \left(\sum_i n_i\right)(P_1/n_1).$$

de donde

$$P_1 = \frac{n_1}{\sum_i n_i} P_t \quad (5.26)$$

que puede generalizarse escribiendo

$$P_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} P_t. \quad (5.27)$$

La expresión $n_1/\sum_i n_i$ suele recibir el nombre de fracción molar del componente 1, y la $n_i/\sum_i n_i$ la fracción molar del componente i -ésimo. Es conveniente usar X para representar las fracciones molares con un subíndice que indique cuál es el componente a que esta X se refiere. Por tanto, podemos escribir

$$P_i = X_i P_t. \quad (5.28)$$

PROBLEMAS

1. ¿Cuántos átomos hay en 6,23 g de carbono?
2. ¿Cuántos gramos de carbono hay en 4,31 moles de carbono?
3. ¿Cuál es la masa de un átomo de carbono?
4. ¿Cuál es la masa de una molécula de oxígeno?
5. ¿Qué volumen ocupa 1,0 mol de cualquier gas a 0,45 atm y 321°K?
6. Una muestra de gas originalmente a presión de 560 mm de Hg y 20°C ocupó un volumen de 16,1 litros. ¿Qué volumen ocuparía este gas después de ser calentado a 345°K y aumentada su presión a 2,5 atm?
7. A 0°C y 1,0 atm hay $N = 6,02 \times 10^{23}$ átomos de argón en 22,4 litros. El radio de un átomo de argón es aproximadamente $1,8 \times 10^{-8}$ cm. Calcular el volu-

men de N átomos esféricos de argón. ¿Qué tanto por ciento de los 22,4 litros es ocupado realmente por los N átomos de argón?

8. El radio emite partículas alfa a una velocidad de $1,16 \times 10^6$ partículas por año y g de radio. El helio que resulta de las partículas alfa emitidas en seis meses por 2,5 g de radio ocupa un volumen de $0,054 \text{ cm}^3$ a 1 atm y 0°C . Se sabe también que 4,0 g de helio a 0°C y 1,0 atm ocupan 22,4 litros. Usar estos datos para calcular el número de Avogadro. Como las partículas α pueden contarse individualmente la concordancia de este valor de N con los valores que se han obtenido por otros procedimientos es una prueba muy sólida en apoyo de la ley de Avogadro y del significado que hemos asignado al número de Avogadro.

9. La fórmula del dióxido de carbono es CO_2 . ¿Qué tanto por ciento de este compuesto es carbono?

10. ¿Cuál es el tanto por ciento en peso de F en el UF_6 ?

11. La densidad de un gas a 0°C y 1,0 atm es $0,002856 \text{ g/cm}^3$. ¿Cuál es el peso molecular de este gas?

12. ¿Cuál es la densidad del propano gaseoso (fórmula C_3H_8) a 35°C y 0,5 atmósferas?

13. Un compuesto gaseoso de carbono, hidrógeno y cloro, contiene 14,1 % de carbono, un 2,35 % de hidrógeno y un 83,6 % de cloro (en peso). ¿Cuál es la fórmula empírica de este compuesto?

14. ¿Cuántos átomos de carbono hay en 20,0 g de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$?

15. Un compuesto de carbono e hidrógeno contiene un 82,8 % de carbono y 17,2 % de hidrógeno. ¿Cuál es la fórmula empírica de este compuesto?

16. La densidad del compuesto gaseoso descrito en 15 es 1,66 g/litro a 350°K y 0,82 atm. ¿Cuál es el peso molecular de este gas? ¿Cuál es su fórmula molecular?

17. La presión parcial del nitrógeno en un recipiente particular es 0,45 atm y la presión parcial del helio presente en el mismo recipiente es 0,23 atm. ¿Cuál es la presión total? ¿Cuál es la fracción molar del nitrógeno en el recipiente?

18. Deducir los pesos atómicos del azufre y del nitrógeno a partir de los datos de la Tabla 5.2. Explicar.



CAPÍTULO 6

REACCIONES QUÍMICAS

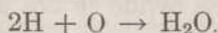
INTRODUCCIÓN

Las letras H, C, O, H₂O y CO₂ se usan con frecuencia como abreviaturas correspondientes a las palabras *hidrógeno*, *carbono*, *oxígeno*, *agua* y *dióxido de carbono*. Estas mismas letras y otras del Sistema Periódico se usan también con frecuencia como símbolos para representar átomos aislados o moléculas. Por ejemplo, H y O se usan comúnmente como abreviaturas de hidrógeno y oxígeno, pero al mismo tiempo representan a los átomos aislados de oxígeno e hidrógeno. Además de estos usos, las distintas letras se usan también frecuentemente para representar el número de Avogadro de átomos o de moléculas. Así, H y H₂O pueden representar el número de Avogadro de átomos de hidrógeno o de moléculas de agua. En la mayoría de los casos la forma en que se usan estas letras permite apreciar claramente si se refieren a un átomo o molécula o al número de Avogadro de átomos o moléculas. Este Capítulo está dedicado en parte al uso de las distintas letras (y números) como medios para representar las reacciones químicas.

ECUACIONES CORRESPONDIENTES A LAS REACCIONES QUÍMICAS

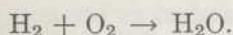
Las ecuaciones escritas adecuadamente son valiosas, pues resumen de forma concisa mucha información. Los capítulos precedentes contienen toda la información que se necesita para escribir las ecuaciones correspondientes a las reacciones químicas si conocemos las fórmulas de todos los reactivos y productos.

Una de estas reacciones es la formación de agua a partir del hidrógeno y del oxígeno. Aun cuando esta reacción ordinariamente requiere la combinación de hidrógeno molecular con oxígeno molecular, consideraremos primeramente la reacción del hidrógeno atómico con oxígeno atómico para formar agua. La fórmula química del agua es H₂O, lo que indica que en cada molécula de agua hay dos átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno. La ecuación correspondiente a la reacción del hidrógeno atómico con oxígeno atómico para formar agua se representa, por tanto, por

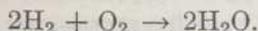


Esta ecuación puede significar que dos átomos de hidrógeno reaccionan con un átomo de oxígeno para formar una molécula de agua, o puede significar también que dos veces el número de Avogadro de átomos de hidrógeno, reaccionan con el número de Avogadro de átomos de oxígeno para formar el número de Avogadro de moléculas de agua. Cuando se usa en este segundo sentido, se hace uso de los pesos atómicos del hidrógeno y del oxígeno para llegar a la consecuencia de que 2,0 g de hidrógeno atómico reaccionan con 16,0 g de oxígeno atómico para formar 18,0 g de agua. Podemos decir también que dos moles de átomos de hidrógeno reaccionan con una mol de átomos de oxígeno para formar una mol de agua.

Consideremos ahora la reacción del hidrógeno molecular con oxígeno molecular para formar agua. Empezaremos escribiendo

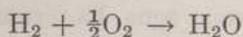


Esta ecuación es parcialmente correcta en cuanto a que indica cuáles son las dos sustancias que reaccionan y cuál el producto de la reacción, pero no indica apropiadamente los números de moléculas que reaccionan porque no está *ajustada*. Una ecuación ajustada correspondiente a una reacción química debe representar el mismo número de átomos a ambos lados de la ecuación. Por tanto, podemos ajustar la última ecuación escribiendo:



Esta ecuación puede significar que dos moléculas de hidrógeno (un total de cuatro átomos) reaccionan con una molécula de oxígeno (un total de dos átomos) para formar dos moléculas de agua (cuatro átomos de hidrógeno y dos átomos de oxígeno). Como durante las reacciones químicas no son destruidos ni creados átomos de ninguna clase, es necesario que las ecuaciones químicas queden ajustadas en este sentido. La ecuación anterior puede significar también que dos veces el número de Avogadro de moléculas de hidrógeno reaccionan con el número de Avogadro de moléculas de oxígeno para formar dos veces el número de Avogadro de moléculas de agua, que es lo mismo que decir que dos moles de hidrógeno reaccionan con una mol de oxígeno para formar dos moles de agua o que 4,0 g de hidrógeno reaccionan con 32,0 g de oxígeno para formar 36,0 g de agua. Esta afirmación se encuentra de acuerdo con nuestra experiencia de que en las reacciones químicas se conserva la masa.

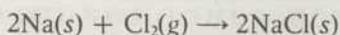
La ecuación entre el hidrógeno molecular y el oxígeno molecular para formar agua puede escribirse también en la forma



que está ajustada en cuanto a número de átomos y masas. Sin embargo, esta ecuación tiene un significado algo más restringido que la ecuación ajustada que hemos dado anteriormente. No tiene sentido pensar que en la reacción intervenga media molécula de oxígeno, pues no existe tal media molécula. Si se divide en dos una

molécula de oxígeno se obtiene un átomo de oxígeno, no media molécula de oxígeno. Por tanto, la ecuación anterior no puede interpretarse en el sentido de que represente la reacción de una sola molécula de hidrógeno con media molécula de oxígeno. Sin embargo, es perfectamente correcto y razonable considerar que la ecuación anterior representa la reacción del número de Avogadro de moléculas de hidrógeno con $\frac{1}{2}$ del número de Avogadro de moléculas de oxígeno para formar el número de Avogadro de moléculas de agua. Esta ecuación indica también que una mol de hidrógeno reacciona con $\frac{1}{2}$ mol de oxígeno para formar una mol de agua o que 2,0 g de hidrógeno reaccionan con 16,0 g de oxígeno para formar 18,0 g de agua.

La reacción del sodio sólido con cloro gaseoso para formar cloruro sódico cristalino se representa por



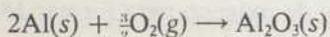
en que (s) y (g) indican que la sustancia inmediatamente precedente al símbolo se encuentra en estado sólido o en estado gaseoso. Esta ecuación está ajustada e indica que el doble del número de Avogadro de átomos de sodio (2 moles o 46 g) reacciona con el número de Avogadro de átomos de cloro (1 mol o $2 \times 35,5$ gramos = 71,0 g) para formar 117 g de cloruro sódico cristalizado que está formado por dos veces el número de Avogadro de iones sodio y el mismo número de iones cloro.

Las ecuaciones correspondientes a las reacciones químicas deben ajustarse para que reflejen la conservación de los átomos y de la masa durante las reacciones químicas. Las ecuaciones que representan a las reacciones químicas deben ajustarse también de forma que se iguale el número de electrones compartidos o transferidos. La reacción del sodio con el cloro ilustra este punto. Sabemos que dada la configuración electrónica y la energía de ionización del sodio, cada átomo de sodio puede perder fácilmente un electrón y transformarse en un ion cargado positivamente representado por Na^+ . De forma semejante sabemos que cada átomo de cloro necesita un electrón y tiene tendencia a transformarse en ion cloruro representado por Cl^- . La ecuación ajustada debe representar que un número cualquiera de átomos de sodio, reacciona con el mismo número de átomos de cloro, de modo que el número de electrones perdidos por el sodio sea el justamente igual al número de electrones ganados por el cloro.

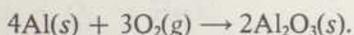
La reacción del aluminio con el oxígeno es más complicada, ya que cada átomo de aluminio pierde tres electrones para convertirse en un ion cargado positivamente representado por Al^{+++} y cada átomo de oxígeno gana dos electrones para transformarse en un ion negativo representado por $\text{O}^{=}$. La fórmula del óxido de aluminio debe ser Al_2O_3 ; es decir, debe haber $\frac{2}{3}$ de átomos de aluminio por cada ion óxido. La carga positiva total sobre los dos átomos de aluminio debe ser seis unidades electrónicas y la carga negativa total sobre tres iones óxido debe ser

también seis unidades electrónicas. Es necesario que estas cargas sean de la misma magnitud y de signo opuesto con el fin de que sean consistentes con la neutralidad eléctrica del óxido de aluminio observada experimentalmente y para que se cumpla el requisito de que el número total de electrones perdidos por el aluminio sea igual al número total de electrones ganados por el oxígeno.

Las ecuaciones que representan la reacción del aluminio con oxígeno molecular son:



y



La primera de estas dos ecuaciones indica que dos moles de aluminio reaccionan con una mol y media de oxígeno para formar una mol de óxido de aluminio. Como ya hemos explicado, una mol de cualquier sustancia iónica en estado cristalino queda definida en función de la fórmula más sencilla que pueda escribirse para dicha sustancia. La primera ecuación que hemos escrito indica que $2 \times 27 = 54$ g de aluminio reaccionan con $\frac{3}{2} \times 32 = 48$ g de oxígeno para formar 102 g de óxido de aluminio. La segunda ecuación indica que cuatro moles (108 g) de aluminio reaccionan con tres moles (96 g) de oxígeno para formar dos moles (204 g) de óxido de aluminio.

Para escribir ecuaciones que representen a las reacciones químicas y fórmulas de muchos compuestos conviene estar familiarizado con las cargas, las composiciones y los nombres de los iones comunes. La Tabla 6.1 contiene una cantidad considerable de este tipo de información, que puede aprenderse de memoria, aunque este camino es el más difícil. Es más sencillo y contribuye a aclarar ideas el establecer correlaciones entre las cargas y las fórmulas de los iones con las estructuras electrónicas y las posiciones de los elementos en el Sistema periódico. Por ejemplo, todos los metales alcalinos forman iones que tienen una carga positiva de un electrón, como consecuencia de la facilidad con que se pierde el único electrón *s* que se encuentra en el nivel energético más alto de los átomos neutros de metal alcalino. De forma semejante, todos los metales alcalinotérreos forman iones positivos con una carga de dos unidades electrónicas. Todos los halógenos forman iones negativos con una carga negativa igual a la de un electrón. La correlación de la carga, o el estado de oxidación de otros iones monoatómicos con la configuración electrónica o la posición en el Sistema periódico se verifica de la misma forma.

La consideración detallada de los estados de oxidación comunes de los elementos que siguen al calcio en la Tabla periódica deberá esperar hasta que hayamos estudiado las configuraciones electrónicas de los átomos de número atómico

superior a 20. A pesar de ello, en la Tabla 6.1 se han incluido algunos iones comunes derivados de estos elementos.

Consideremos ahora la formación del ion hidróxido a partir de un átomo de oxígeno, un átomo de hidrógeno y un electrón. El átomo de oxígeno tiene seis electrones en su nivel energético superior ($n = 2$) y el átomo de hidrógeno tiene un electrón. Estos electrones, conjuntamente con el electrón extra que hace que el ion hidróxido tenga una carga negativa, constituyen un total de ocho electrones que es necesario tener en cuenta al escribir una fórmula electrónica para el ion hidróxido. Por tanto, escribimos $(\text{H}:\ddot{\text{O}}:)^-$ como fórmula electrónica correspon-

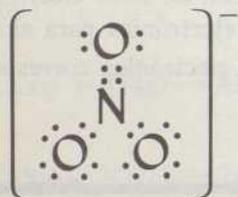
TABLA 6.1

ALGUNOS IONES COMUNES

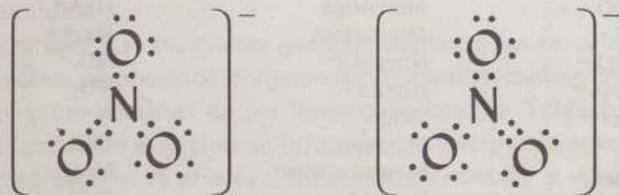
<i>Nombre</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Nombre</i>	<i>Fórmula</i>
Acetato	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	Hidruro	H^-
Amonio	NH_4^+	Hidrógeno cromato	HCrO_4^-
Bario	Ba^{++}	Hidrógeno sulfato	HSO_4^-
Bicarbonato	HCO_3^-	Hidrógeno	H^+
Bromuro	Br^-	Hidróxido	OH^-
Calcio	Ca^{++}	Hipoclorito	OCl^-
Carbonato	$\text{CO}_3^{=}$	Magnesio	Mg^{++}
Cianuro	CN^-	Manganeso	Mn^{++}
Clorato	ClO_3^-	Mercúrico	Hg^{++}
Cloruro	Cl^-	Mercurioso	Hg_2^{++}
Clorito	ClO_2^-	Nitrato	NO_3^-
Cromato	$\text{CrO}_4^{=}$	Nitrilo	NO_2^-
Crómico	Cr^{+++}	Óxido	$\text{O}^{=}$
Cromoso	Cr^{++}	Perclorato	ClO_4^-
Cúprico	Cu^{++}	Permanganato	MnO_4^-
Cuproso	Cu^+	Peróxido	$\text{O}_2^{=}$
		Plata	Ag^+
		Plomo	Pb^{++}
		Potasio	K^+
Dicromato	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$	Sodio	Na^+
Estannico	Sn^{++++}	Sulfato	$\text{SO}_4^{=}$
Estannoso	Sn^{++}	Sulfito	$\text{SO}_3^{=}$
Estroncio	Sr^{++}	Sulfuro	$\text{S}^{=}$
Férrico	Fe^{+++}	Yodato	IO_3^-
Ferroso	Fe^{++}	Yoduro	I^-
Fluoruro	F^-	Zinc	Zn^{++}

diente al ion hidróxido. Nótese que el «electrón extra» que hemos mencionado anteriormente procede de un átomo de sodio, por ejemplo, que ha perdido un electrón para convertirse en ion sodio Na^+ .

De forma semejante, consideremos la formación del ion nitrato a partir de un átomo de nitrógeno con cinco electrones en su capa más alta o rica en energía, y tres átomos de oxígeno, cada uno de los cuales tiene seis electrones en su capa más externa. Además de estos 23 electrones, que hemos de representar en nuestra fórmula electrónica, hay un electrón extra que es el que da al agregado una carga negativa resultante. Escribimos



como fórmula electrónica correspondiente al ion nitrato. De acuerdo con esta fórmula, dos de los átomos de oxígeno se encuentran enlazados al nitrógeno por enlaces simples, mientras que el tercero se encuentra enlazado por un enlace doble. No hay razón para singularizar de esta forma a uno de los átomos de oxígeno y los experimentos (por ejemplo, mediante la determinación de longitud de enlace) demuestran que los tres átomos de oxígeno del ion nitrato son equivalentes. Como la teoría de la resonancia fue establecida justamente para resolver esta situación, escribiremos



como estructuras que contribuyen a la estructura híbrida o de resonancia del ion nitrato. La estructura electrónica real del ion nitrato es una mezcla de las tres estructuras contribuyentes, pero no es fácil describir la naturaleza de esta estructura híbrida en el lenguaje de las fórmulas electrónicas con mayor precisión que diciendo que cada enlace nitrógeno-oxígeno es intermedio entre un enlace simple y un enlace doble, de modo que los tres enlaces son equivalentes. Esta equivalencia de los enlaces se produce sin que queden electrones desapareados en el ion nitrato.

Las fórmulas electrónicas de otros iones poliatómicos que hemos incluido en la Tabla 6.1 se deducen de la misma forma que ya hemos indicado para el ion NO_3^- . Aun cuando la resonancia es importante en algunos de estos iones, hay otros que pueden representarse adecuadamente mediante fórmulas electrónicas simples.

Es evidente, por lo que puede observarse en la Tabla 6.1, que las denominaciones de los iones siguen normas sistemáticas. Por ejemplo, si existen dos iones

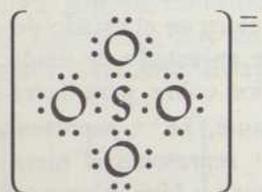
diferentes del mismo metal, tales como Cu^+ y Cu^{++} , al que tiene la carga menor se le da un nombre terminado en *oso*, mientras que el nombre del de carga superior se termina en *ico*. Se utiliza el término *estado de oxidación* o *número de oxidación*, para indicar la carga de un ion monoatómico. Así, se dice que el cloruro cuproso, CuCl , contiene el cobre en estado de oxidación $+1$ y el cloro en el estado de oxidación -1 . El cloruro cúprico, CuCl_2 , contiene al cobre en estado de oxidación $+2$ y debe contener doble número de iones cloruro por ion cobre, para hacer que se igualen los electrones y las cargas. De forma semejante, Fe^{++} representa al hierro en estado de oxidación $+2$, mientras que Fe^{+++} representa al hierro en estado de oxidación $+3$. Estos iones se denominan *ferroso* y *férrico*, respectivamente.

Los estados o índices de oxidación positivos indican el número de electrones que se pierden por un átomo neutro al formar un ion cargado positivamente. A la inversa, el índice de oxidación es el número de electrones que deben añadirse al ion para convertirlo en un átomo neutro. Los índices de oxidación negativos indican cuántos electrones han sido ganados por cada átomo neutro al convertirse en el ion negativo que nos interesa, o también el número de electrones que debe perder cada ion negativo para convertirse en un átomo neutro. Estos enunciados se aplican correctamente sólo para los iones monoatómicos. La situación es menos simple en los sistemas en que intervienen átomos enlazados covalentemente.

Como ejemplo de una substancia que contiene enlaces covalentes consideraremos el sulfato sódico, Na_2SO_4 . El sodio se presenta en estos compuestos, como en otros compuestos de sodio, en estado de oxidación $+1$, como consecuencia de la configuración estable de gas inerte que alcanzan los átomos de sodio al perder un electrón y transformarse en iones sodio Na^+ . El oxígeno tiene una gran tendencia a ganar dos electrones para alcanzar la configuración electrónica del neón. Hay muchos óxidos iónicos, tales como el MgO , en el que realmente existen iones $\text{O}^{=}$. Pero los átomos de oxígeno también pueden alcanzar la configuración electrónica del neón por compartición de electrones con otros átomos. Se acostumbra a decir en este caso que el oxígeno se encuentra en estado de oxidación -2 , lo mismo que en el MgO y en otros iones simples. En el Na_2SO_4 tendremos, por tanto, dos iones sodio en estados de oxidación $+1$, cuatro átomos de oxígeno de índice de oxidación -2 y, por tanto, el azufre debe encontrarse en el estado de oxidación $+6$, ya que el sulfato sódico debe ser, en total, eléctricamente neutro. Como en el $\text{SO}_4^{=}$ hay cuatro átomos de oxígeno en el estado -2 , el azufre debe estar en el estado de oxidación $+6$, para que el ion en total tenga un exceso de dos electrones que explique su carga negativa.

De forma semejante, los estados de oxidación del nitrógeno en el NO_2^- y en el NO_3^- , son $+3$ y $+5$, respectivamente; y el estado de oxidación del cromo en el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ y $\text{CrO}_4^{=}$, es $+6$ en ambos.

Nuestra anterior decisión de asignar un estado de oxidación -2 al oxígeno en el $\text{SO}_4^{=}$, significa que, en efecto, estamos asignando todos los electrones compartidos a los átomos de oxígeno y ninguno al azufre. De forma semejante, asignamos



todos los electrones compartidos presentes en el NO_2^- y en el NO_3^- a los átomos de oxígeno y ninguno a los nitrógenos. Aunque este procedimiento es arbitrario, los índices de oxidación que se deducen de esta forma son útiles para establecer correlaciones entre las distintas informaciones químicas y demuestra su utilidad en el ajuste de ecuaciones complicadas correspondientes a las reacciones químicas.

La anterior discusión de los estados de oxidación queda resumida en las siguientes reglas para asignar índices de oxidación:

- (1) El índice de oxidación correspondiente a un ion monoatómico es igual a su carga eléctrica.
- (2) El índice de oxidación de cada átomo de un compuesto covalente es igual a la carga que queda sobre cada átomo cuando todos los electrones compartidos son asignados al átomo que sea más electronegativo.
- (3) El estado de oxidación de los átomos en las sustancias en estado elemental es cero.

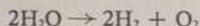
RELACIONES PONDERALES EN LAS REACCIONES QUÍMICAS

Con el fin de calcular las cantidades de reactivos consumidos o las cantidades de productos formados durante las reacciones químicas, es necesario disponer de una ecuación ajustada que nos permita saber cuáles son los números relativos de átomos, o de moléculas o moles que intervienen en la reacción. Casi siempre resulta recomendable el escribir la ecuación ajustada como primer paso al resolver problemas basados en cualquier reacción química.

Ejemplo. Problema 6.1.

El agua puede ser descompuesta en hidrógeno y oxígeno por medio de una corriente eléctrica. ¿Cuánta agua debe descomponerse para obtener 34,5 g de hidrógeno?

Comenzamos escribiendo la ecuación ajustada



y así vemos que 2 moles de agua producen 2 moles de hidrógeno. Después, calculamos que

34,5 g de hidrógeno son $34,5/2 = 17,25$ moles de hidrógeno. Estas 17,25 moles de hidrógeno deben proceder de un número igual de moles de agua, o sea, de $18,0 \times 17,25 = 310,5$ g de agua.

Ejemplo. Problema 6.2

El benceno es un producto común de la química orgánica de fórmula C_6H_6 que arde fácilmente en el seno del oxígeno para formar dióxido de carbono y agua. ¿Cuánto dióxido de carbono se producirá por la combustión de 35,1 g de benceno?

La ecuación ajustada que corresponde a la reacción es



Los pesos moleculares del benceno y del dióxido de carbono son $(6 \times 12,0) + (6 \times 1,0) = 78$ g y $12,0 + (2 \times 16,0) = 44,0$ g/mol.

Deducimos primeramente que en la reacción intervienen $35,1/78,0 = 0,45$ moles de benceno. La ecuación ajustada indica que por cada mol de benceno se forman 6 moles de CO_2 de modo que sabemos que por cada 33,1 g de benceno se forman $6 \times 0,45 = 2,70$ moles de dióxido de carbono. El peso de dióxido de carbono formado será $2,70 \times 44,0 = 118,8$ g.

Hemos desarrollado dos ejemplos de relaciones ponderales en las reacciones químicas haciendo uso de la ecuación ajustada y de los pesos atómicos. Los mismos principios pueden aplicarse al problema inverso; es decir, al del establecimiento de la ecuación que representa a la reacción a partir de las masas de los reactivos, de los productos y de los pesos atómicos necesarios. Como ejemplo consideraremos la reacción del cinc con el oxígeno para formar óxido de cinc. En principio somos incapaces de escribir una ecuación ajustada que represente a la reacción, porque no hemos estudiado aún la configuración electrónica de los átomos de cinc y, por tanto, no tenemos procedimiento para predecir cuántos electrones es probable que pierda cada átomo de cinc. Por tanto, no sabemos si el cinc se encontrará probablemente en el estado de oxidación +1, +2 o... en el óxido de cinc. (No puede considerarse correcto el partir de la información contenida en la Tabla 6.1, ya que la misma contiene una información que procede en parte de experimentos y cálculos como los que pretendemos realizar.)

La información que necesitamos puede obtenerse realizando un experimento en el que se hace reaccionar completamente un peso conocido de cinc, con exceso de oxígeno para producir óxido de cinc que se pesa seguidamente. Los datos de un experimento tal como el indicado son los que se dan en el siguiente ejemplo.

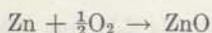
Ejemplo. Problema 6.3

La reacción completa de 2,13 g de cinc con oxígeno conduce a la formación de 2,65 g de óxido de cinc. Deducir la fórmula del óxido de cinc y escribir la ecuación ajustada de la reacción del cinc con el oxígeno.

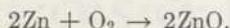
El número de moles de cinc es $2,13/65,4 = 0,0326$. El óxido de cinc formado en esta reacción contiene $2,65 - 2,13 = 0,52$ g de oxígeno que son $0,52/16,0 = 0,0325$ moles de átomos de oxígeno o de iones óxido. Puesto que, dentro de la aproximación correspondiente a los datos experimentales, el óxido de cinc contiene números iguales de iones cinc y de iones óxido, escribiremos ZnO como la fórmula más simple que puede proponerse para el

óxido de cinc. Además, como cada ion óxido tiene una carga neta negativa de dos unidades (estado de oxidación -2), cada ion cinc del óxido de cinc debe tener una carga positiva de dos unidades electrónicas (estado de oxidación $+2$).

Las ecuaciones ajustadas correspondientes a la reacción del cinc sobre el oxígeno son



y



Otro problema que implica relaciones ponderales nace comúnmente de un deseo de conocer la cantidad de un determinado elemento que se encuentra contenida en una cierta cantidad de un compuesto del elemento. Por ejemplo, supongamos que necesitamos conocer cuánta plata se encuentra contenida en una determinada cantidad de nitrato de plata, que se va a utilizar para realizar un depósito electrolítico.

Ejemplo. Problema 6.4.

¿Cuánta plata se encuentra en 10,0 g de nitrato de plata?

Antes que nada necesitamos conocer la fórmula del nitrato de plata. Por los datos de la Tabla 6.1 vemos que la plata existe comúnmente en sus compuestos en forma de iones Ag^+ . De forma semejante vemos que la fórmula del ion nitrato es NO_3^- . La fórmula del nitrato de plata es AgNO_3 .

El peso molecular del nitrato de plata se calcula a partir de los pesos atómicos de los elementos constituyentes y es $107,9 + 14,0 + (3 \times 16,0) = 169,9$. Dividiendo el peso del nitrato de plata por el peso molecular, obtenemos $10/169,9 = 0,0589$ moles de nitrato de plata.

La fórmula AgNO_3 nos dice que cada mol de nitrato de plata contiene una mol de plata. Por tanto, en 10,0 g de nitrato de plata tendremos 0,0589 moles y a éstos corresponden $0,0589 \times 107,9 = 6,36$ g de plata.

Nótese que si hiciéramos cálculos semejantes referentes al sulfato de plata Ag_2SO_4 , deberíamos tener en cuenta que cada mol de sulfato de plata contiene dos moles de plata.

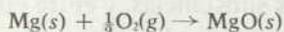
RELACIONES ENTRE LOS VOLÚMENES EN LAS REACCIONES QUÍMICAS

Las relaciones entre los volúmenes en las reacciones que se producen entre los gases se manejan de forma semejante a las relaciones entre los pesos. Trataremos siempre de partir de una ecuación ajustada que represente a la reacción, haciendo uso después de los pesos atómicos, pesos moleculares, ley de Avogadro y leyes de los gases ideales, tal como se explica en el siguiente ejemplo.

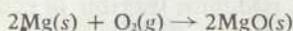
Ejemplo. Problema 6.5.

Supongamos que se introducen 8,26 g de magnesio en un recipiente de 10,0 litros que contiene oxígeno a 1,12 atm y 27°C . La reacción entre el oxígeno y el magnesio se inicia calentando el fondo del recipiente. Después de acabada la reacción la temperatura se lleva a 27°C . ¿Cuál será la presión final del oxígeno en el recipiente?

El primer paso a dar para resolver este problema es escribir una ecuación ajustada para representar el proceso. Para escribir esta ecuación necesitamos saber que el Mg forma iones Mg^{++} , que el oxígeno forma iones $O^{=}$ y que la fórmula del óxido de magnesio es, por tanto, MgO. Las ecuaciones ajustadas que representan a la reacción son



y



Como la presión final en el recipiente quedará determinada por la cantidad de oxígeno que quede en el recipiente al final de la experiencia, necesitamos calcular la cantidad que se encontraba presente inicialmente y después sustraerle la cantidad que es consumida durante la reacción.

Dada la densidad del magnesio, calculamos que el volumen ocupado por el metal era $m'd = 8.26/1.74 = 4.75$ cm³, que es despreciable frente a 10.0 litros. Un cálculo semejante para el óxido de magnesio justifica el que afirmemos que el volumen gaseoso será también 10.0 litros.

Si ahora usamos la ecuación de los gases ideales $PV = nRT$ para calcular el número de moles de oxígeno inicialmente presentes, obtendremos

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1.12 \times 10.0}{0.082 \times 300}$$

$$= 0.455 \text{ moles de } O_2 \text{ presentes inicialmente.}$$

Después calculamos que tenemos $8.26/24.3 = 0.340$ moles de magnesio al empezar la reacción. Cualquiera de las ecuaciones ajustadas demuestra que por cada mol de oxígeno entran en reacción dos moles de magnesio: Por tanto, la reacción consume $0.340/2 = 0.170$ moles de oxígeno. Por tanto, la cantidad final de oxígeno presente es $0.455 - 0.170 = 0.285$ moles.

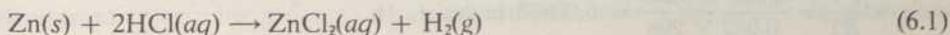
Ahora hacemos uso de la ecuación de los gases ideales para calcular la presión final, que será

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0.285 \times 0.082 \times 300}{10.0}$$

$$= 0.701 \text{ atm.}$$

La información dada es también suficiente para permitirnos calcular que se forman 13.7 g de óxido de magnesio.

Ahora, como información fundamental para resolver otro problema a modo de ejemplo, consideraremos la reacción del cinc metálico con una disolución de cloruro de hidrógeno en agua (llamada disolución de ácido clorhídrico). Los productos de esta reacción son cloruro de cinc disuelto en agua e hidrógeno gaseoso. Sabemos por el ejemplo, problema 6.3, o por la Tabla 6.1 que el estado de oxidación del cinc en sus compuestos es +2 y que, por tanto, la fórmula del cloruro de cinc es $ZnCl_2$. Una ecuación ajustada para esta reacción es



en que *aq* es la abreviatura de acuoso, que indica que la sustancia que precede al símbolo está disuelta en agua.

Algunas veces es útil escribir esta ecuación correspondiente a la reacción de forma diferente. Como veremos en el Capítulo 7, muchas sustancias, y entre ellas el cloruro de hidrógeno y el cloruro de cinc, se presentan en disolución acuosa en forma de iones que están separados entre sí. Por tanto, podemos escribir la ecuación ajustada de una forma más próxima a la realidad



Esta ecuación puede simplificarse eliminando los iones cloruro que aparecen en números iguales en ambos miembros de la ecuación y, por tanto, no sufren cambios durante la misma. La ecuación que se obtiene así como representación de la reacción se llama ecuación iónica neta.

En el ejemplo, problema 6.6, que damos a continuación, necesitamos saber también que el cobre no reacciona con el ácido clorhídrico y que el óxido de cinc se disuelve en el ácido clorhídrico con formación de cloruro de cinc y agua, pero que no produce hidrógeno ni otros productos gaseosos.

Ejemplo. Problema 6.6

Supongamos que 8,32 g de una mezcla desconocida de cobre, óxido de cinc y cinc metálico se añaden a un exceso de ácido clorhídrico y que el hidrógeno que se desprende se recoge sobre agua a 25°C en un aparato como el que se ha representado en la Fig. 6.1. El volumen de gas desprendido es de 223 ml cuando la presión atmosférica es de 74,2 cm de Hg. ¿Cuánto cinc metálico había en la mezcla desconocida?

La ecuación ajustada correspondiente a la única reacción que produce una sustancia gaseosa es la que tiene lugar según la ecuación (6.1). Nuestra primera tarea será calcular cuántas moles de hidrógeno se producen durante la reacción. Para hacerlo necesitamos conocer la presión parcial del oxígeno en la probeta en que se recogen los gases. La ley de Dalton de las presiones parciales nos dice que la presión total, 74,2 cm de Hg, es igual a la suma de las presiones parciales de todos los gases presentes en la misma. Como los únicos gases que hay son hidrógeno y vapor de agua, escribiremos

$$74.2 = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$$

de donde

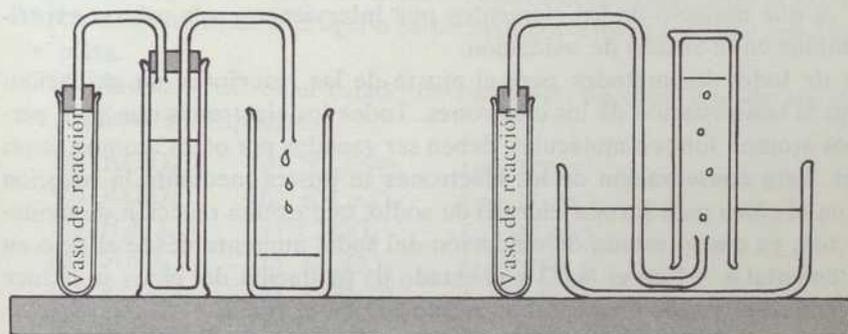
$$P_{\text{H}_2} = 74.2 - P_{\text{H}_2\text{O}}.$$

La presión de vapor del agua a 25°C se da en el apéndice II como 23,8 mm de Hg, que es equivalente a 2,4 cm de Hg, y la usamos para calcular la presión del hidrógeno según la ecuación anterior, que resulta ser igual a 71,8 cm de Hg o $71,8/76 = 0,945$ atm. Ahora podemos resolver la ecuación de los gases ideales, $PV = nRT$, para obtener n :

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{0,945 \times 0,223}{0,082 \times 298} = 0,00863 \text{ moles de H}_2.$$

FIGURA 6.1

Ilustraciones esquemáticas de dos dispositivos simples para recoger y medir el gas que se desprende durante una reacción química.



Vemos que, de acuerdo con la ecuación ajustada (6.1), cada mol de cinc conduce a la formación de una mol de hidrógeno. Por tanto, en la mezcla desconocida debe haber

$$0,00863 \times 65,4 = 0,564 \text{ g de cinc metálico.}$$

También puede darse el resultado diciendo que la mezcla contenía un $0,564 \times \frac{100}{8,32} = 6,78 \%$ de cinc.

AJUSTE DE LAS ECUACIONES QUÍMICAS

Muchas ecuaciones simples se ajustan por simple inspección. Otras más complicadas pueden ajustarse por tanteo, que algunas veces requiere bastante tiempo. Por ello, merece la pena elaborar métodos para el ajuste de ecuaciones complicadas, tales que no exijan demasiado tiempo o esfuerzo. El resultado final de cualquier método satisfactorio debe ser una ecuación ajustada que tenga el mismo número de átomos, o el mismo número de moles de átomos en los dos términos de la ecuación que representa la reacción. Además, si estamos tratando de una reacción iónica neta que represente una reacción en la que participen iones en la disolución, la ecuación final debe tener la misma carga resultante en ambos miembros.

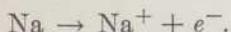
Las ecuaciones más complicadas son las que corresponden a las reacciones llamadas de *oxidación-reducción* (algunas veces denominadas abreviadamente reacciones *redox*) en que algunos de los elementos que intervienen en las mismas sufren cambios en los estados de oxidación. El significado especial y el origen de los términos *oxidación* y *reducción* se discutirá en los Capítulos 8 y 9.

Nos ocuparemos ahora solamente de indicar cómo se reconocen las ecuaciones correspondientes a los procesos de oxidación-reducción y del ajuste de estas reac-

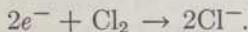
ciones. La reacción en que el clorato potásico se descompone para dar perclorato de potasio y cloruro de potasio es una reacción de oxidación-reducción, ya que el índice de oxidación del cloro cambia desde +5 en el ion clorato a +7 y -1 en los iones perclorato y cloruro. La reacción entre el nitrato de plata y el cloruro de sodio para dar cloruro de plata y nitrato de sodio no es una reacción de oxidación-reducción, ya que ninguno de los elementos que intervienen en la misma experimentan cambios en el estado de oxidación.

La base de todos los métodos para el ajuste de las reacciones de oxidación-reducción es la conservación de los electrones. Todos los electrones que sean perdidos por los átomos, iones o moléculas, deben ser ganados por otros átomos, iones o moléculas. Esta conservación de los electrones se ilustra mediante la reacción del sodio con el cloro para formar cloruro de sodio, que es una reacción de oxidación-reducción, ya que el estado de oxidación del sodio aumenta desde el cero en el estado elemental a +1 en el NaCl y el estado de oxidación del cloro se reduce del índice cero en el estado elemental al estado -1 en el NaCl.

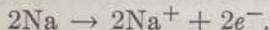
Desglosemos la reacción del sodio con el cloro en partes: Primeramente escribimos una ecuación para la ionización de un átomo de sodio para formar un ion sodio y un electrón, según



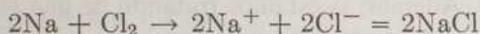
Después, escribimos una ecuación ajustada, correspondiente a la adición de electrones a una molécula de cloro para formar iones cloruro, según



La ecuación correspondiente a la reacción total se obtiene por suma de las dos partes, pero debemos sumarlas de forma tal que el número de electrones perdidos por los átomos de sodio sea justamente el mismo número de electrones ganados por el cloro. Esta adición, pues, podrá hacerse si primero multiplicamos la ecuación de ionización del sodio por 2, con lo que tendremos



La adición de esta ecuación a la ecuación de ionización del cloro nos da



en que los $2e^-$ que había en ambos miembros se han cancelado, ya que el número de electrones que han sido ganados por el cloro es el mismo que los que han sido perdidos por el sodio.

La aplicación de este método de ajuste de las ecuaciones de oxidación-reducción implica siempre el mismo principio de igualar los electrones perdidos con los electrones ganados. Muchas de las ecuaciones de este tipo que son interesantes implican la intervención de iones en disolución y otras complicaciones que serán discutidas en el Capítulo 8.

PROBLEMAS

- ¿Cuánto bario puede obtenerse a partir de 1,15 g de cloruro de bario?
- El hidrógeno reacciona con el óxido de plata caliente para formar plata metálica y agua. Escribir una ecuación ajustada que represente la reacción y calcular cuántas moles de hidrógeno se necesitarán para reaccionar con 100 g de óxido de plata.
- Indicar cuál es el estado de oxidación de cada uno de los elementos de los siguientes compuestos:

(a) KClO_3	(g) Na_2CrO_4	(m) UF_6
(b) KClO_4	(h) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	(n) NaNO_3
(c) H_2SO_4	(i) CaCO_3	(o) NaNO_2
(d) MnO_2	(j) Na_2CO_3	(p) NH_3
(e) KMnO_4	(k) NaHCO_3	(q) NH_4^+
(f) MnCl_2	(l) Cr_2O_3	(r) BaSO_4
- ¿Cuáles de entre las siguientes ecuaciones (no ajustadas) representan reacciones de oxidación-reducción?
 - $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2$
 - $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{HCl}$
 - $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
 - $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}$
- El volumen de gas recogido en una probeta sobre agua es de 92 cm³ a presión atmosférica de 745 mm de Hg y 27°C de temperatura. ¿Cuántas moles de vapor de agua hay en el mismo? ¿Cuántas moles del otro gas hay?
- Un importante compuesto de uranio tiene la fórmula UF_6 . ¿Cuántos gramos de este compuesto pueden prepararse a partir de 100 g de uranio? ¿Cuántas libras pueden obtenerse a partir de 100 libras de uranio?
- ¿Cuántas moles de dióxido de carbono se obtienen por combustión completa de 100 g de monóxido de carbono?
- ¿Cuántas moles de dióxido de carbono pueden obtenerse por la combustión completa de 150 g de etano de fórmula C_2H_6 ?
- ¿Cuántos litros de etano gaseoso medidos a 0°C y 1,0 atm reaccionarán con 14,2 litros de oxígeno medidos a 25°C y 0,985 atm?
- El óxido de aluminio se reduce comercialmente a aluminio metálico por un proceso electrolítico. ¿Cuánto aluminio puede obtenerse a partir de 1000 g de óxido de aluminio mediante un proceso del 100 % de eficacia?
- ¿Cuántos gramos de oxígeno reaccionarán con 24,3 g de magnesio para formar óxido de magnesio? ¿Qué volumen ocupará esta cantidad de oxígeno a 0°C y 1,0 atm de presión?

12. El óxido mercuríco, HgO , se descompone cuando se calienta con formación de mercurio y oxígeno. ¿Cuántos gramos de óxido de mercurio se necesitan para producir 232 cm^3 de gas medidos sobre agua a $1,0 \text{ atm}$ de presión y 298°K ?

13. ¿Cuántos gramos de ácido sulfúrico de fórmula H_2SO_4 pueden obtenerse a partir de 23 g de azufre?

14. ¿Cuál es la fórmula empírica de un óxido de renio que tiene un $76,9 \%$ de renio?

15. ¿Qué sucede con la presión gaseosa en un recipiente de volumen constante, cuando el acetileno, C_2H_2 , reacciona completamente con el hidrógeno para formar etano, C_2H_6 , a temperatura constante? Tanto el etano como el acetileno son gases en las condiciones de presión y de temperatura a que se verifica el proceso.

16. Un recipiente de 500 ml está completamente lleno de oxígeno recogido sobre agua a 24°C , a una presión atmosférica de 742 mm de Hg. ¿Qué volumen ocuparía esta misma cantidad de oxígeno una vez seco a 0°C y $0,45 \text{ atm}$? ¿Cuántas moles de oxígeno hay en el recipiente?

17. El magnesio reacciona con el cloruro de hidrógeno gaseoso para formar cloruro de magnesio e hidrógeno. ¿Cuánto magnesio reaccionaría con 23 litros de cloruro de hidrógeno medidos a 29°C y $1,0 \text{ atm}$ de presión?

18. El aluminio reacciona con el óxido crómico para formar óxido de aluminio y cromo metálico. Escribir una ecuación ajustada que represente a esta reacción. ¿Cuántos gramos de aluminio se necesitan para la reacción con 200 g de óxido crómico? ¿Cuántos gramos de cromo se obtienen mediante esta reacción? La ecuación no ajustada correspondiente a este proceso se ha dado en el Problema 4(e).

19. Un gramo de una aleación de aluminio y magnesio reacciona con un exceso de ácido clorhídrico para formar cloruro de magnesio, cloruro de aluminio e hidrógeno. El hidrógeno se recoge sobre un líquido de presión de vapor prácticamente nula a 0°C tal como mercurio, a cuya temperatura el volumen de hidrógeno recogido es 120 cm^3 a una presión de $0,92 \text{ atm}$. ¿Cuál es la composición de la aleación?

DISOLUCIONES

INTRODUCCIÓN

Ya hemos considerado una clase especial de disolución sin darle este nombre, cuando enunciamos y aplicamos la ley de Dalton de las presiones parciales para una mezcla (disolución) de gases ideales. Es más frecuente considerar que el agua de mar es una disolución de cloruro sódico y algunas otras sustancias en agua y que un jarabe edulcorante es una disolución de azúcar en agua, que considerar al aire como una disolución de oxígeno en nitrógeno o *viceversa*. El aire, sin embargo, es una disolución tan verdadera como las demás. En este capítulo nos ocuparemos solamente de disoluciones líquidas, pero no obstante es deseable definir e ilustrar algunos términos generales.

Un sistema *homogéneo* es un sistema tal que sus propiedades son idénticas en todos los puntos, mientras que un sistema *heterogéneo* es aquel que está formado por dos o más regiones homogéneas. Estas regiones homogéneas se denominan *fases*. Decimos que una muestra de agua líquida pura es homogénea y es, por tanto, una sola fase. El agua líquida pura a 0°C en contacto con hielo puro a 0°C es un sistema heterogéneo de dos fases, independientemente de si el hielo está formado por un trozo grande o varios trozos pequeños. Si dejamos caer una pepita de oro, o muchas pepitas de oro en el sistema agua-hielo, tendremos un sistema trifásico. Una disolución acuosa de azúcar es un sistema monofásico formado por los dos componentes, agua y azúcar. Un trozo de fundición puede ser un sistema difásico formado por pequeñas regiones homogéneas de hierro y carbono, como puede comprobarse con un microscopio.

Una disolución es una región única homogénea, llamada fase, que consiste en dos o más especies que no se transforman fácilmente una en otra. Es común designar uno de los componentes de una disolución como disolvente y el otro componente (o componentes) como el soluto. Así, decimos que el agua es el disolvente y el azúcar el soluto en una disolución formada por estos dos componentes. El disolvente es usualmente el componente que se encuentra presente en mayor cantidad, pero no debe olvidarse que *disolvente* y *soluto* son meras etiquetas que se aplican a los componentes de algunas disoluciones. Una disolución formada por un 95 % de agua y un 5 % de alcohol podría ser considerada como una disolución

diluída de alcohol en agua (siendo el agua el disolvente y el alcohol el soluto) o una disolución concentrada de agua en alcohol (siendo el agua el soluto y el alcohol el disolvente).

CONCENTRACIÓN

Hay muchas formas de expresar las cantidades relativas de los componentes de las disoluciones, una de las cuales es el método del peso por ciento que hemos mencionado anteriormente. Sin embargo, es más frecuente que los químicos expresen la concentración en forma de *fracción molar*, *molalidad* o *molaridad*, como medios para expresar las cantidades relativas de los componentes de las disoluciones.

La *fracción molar* es el número de moles de la substancia que nos interesa, dividido por el número total de moles (soluto y disolvente) presentes en la disolución. Si llamamos X_1 a la fracción molar del componente 1, y n_1, n_2, \dots representan los números de moles de los componentes 1, 2, ... a que se refieren los subíndices, podemos escribir

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots} = \frac{n_1}{\sum n_i} \quad (7.1)$$

Se pueden escribir expresiones semejantes para las fracciones molares de los demás componentes, tal como expresa la fórmula general

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (7.2)$$

La suma de las fracciones molares de todos los componentes da 1,0, como puede ilustrarse para una disolución de dos componentes:

$$X_1 + X_2 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} + \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_1 + n_2}{n_1 + n_2} = 1. \quad (7.3)$$

Se acostumbra asignar al disolvente el subíndice 1, mientras que al soluto se le asigna el subíndice 2 en un sistema formado por dos componentes.

La *molalidad* de una disolución es el número de moles de soluto por kilogramo (1000 g) de disolvente y éste se representa por m . Una ecuación de definición es

$$m = \text{moles de soluto/Kg de disolvente.} \quad (7.4)$$

Salvo en los casos en que intervienen reacciones químicas, tales como la disociación, la molalidad de una disolución no depende de la temperatura o de la presión.

La *molaridad* (que algunas veces se denomina específicamente la concentración) de una disolución es el número de moles de soluto por mol de disolución y se

representa por M . Una ecuación de definición es

$$M = \text{moles de soluto/litros de disolución.} \quad (7.5)$$

La molaridad de una disolución depende de la temperatura y de la presión, ya que el volumen de una disolución depende de la temperatura y de la presión.

Consideremos ahora como podría prepararse una disolución acuosa de algún soluto S de peso molecular PM . Si necesitamos una disolución 0,65 molal, pesamos 0,65 moles ($0,65 \times PM$) de S y las disolvemos en un Kg (1000 g) de agua. También podemos pesar el doble de S y disolverlos en 2000 g de agua, o pesar la mitad de S y disolverla en 0,5 Kg de agua. La molalidad se refiere a las cantidades relativas de soluto y *disolvente*.

Una disolución de S que sea 0,65 molar podría prepararse pesando 0,65 moles de S y disolviéndolas en una cantidad suficiente de agua para que el volumen final de la disolución sea de 1,0 litros o 1000 ml a la temperatura especificada. También podemos usar más o menos S y disolverlo en las cantidades correspondientes de agua, mayores o menores. La molaridad se refiere a las cantidades relativas de soluto y de *disolución*.

Como la densidad del agua es muy próxima a 1,000 g/ml, vemos que la molalidad y la molaridad de una disolución acuosa diluida no serán muy diferentes.

Ejemplo. Problema 7.1

A 8,0 g de NaCl se le añade una cantidad de agua suficiente para obtener 100 g de disolución. La densidad de la disolución resultante es 1,054 g/ml a 25°C. Calcular la molalidad y la molaridad en NaCl de esta disolución.

Primeramente dividimos el peso de cloruro sódico por el peso molecular del mismo para encontrar que hay en la disolución $8,00 / 58,4 = 0,137$ moles de NaCl. Además, la disolución contiene $(100 - 8,0)$ g = 92 g de agua.

La molalidad se calcula aplicando la ecuación (7.4):

$$\begin{aligned} m &= 0,137 \text{ moles} / 0,092 \text{ Kg} \\ &= 1,49 \text{ moles de NaCl/Kg de agua.} \end{aligned}$$

Para determinar la molaridad, empezamos por calcular el volumen ocupado por 100 g de disolución, que será

$$\begin{aligned} V &= \text{masa/densidad} \\ &= \frac{100 \text{ g}}{1,054 \text{ g/ml}} = 94,8 \text{ ml} = 0,0948 \text{ litros.} \end{aligned}$$

Seguidamente la molaridad se calcula a partir de la ecuación (7.5),

$$\begin{aligned} M &= 0,137 \text{ moles} / 0,0948 \text{ litros} \\ &= 1,45 \text{ moles de NaCl/litro de disolución.} \end{aligned}$$

Nótese que la molaridad y la molalidad de esta disolución difieren en menos de un 3 %, y que la diferencia aún sería menor para disoluciones más diluidas, cuya densidad se aproxima más a 1,00 g/ml.

Ejemplo. Problema 7.2

Se añade a 8,00 g de NaCl la cantidad de agua suficiente para hacer que el volumen de la disolución resultante sea 600 ml. ¿Cuál es la molaridad de la disolución?

En el problema anterior ya hemos calculado que 8,00 g de NaCl es 0,137 moles de NaCl. De acuerdo con la ecuación (7.5), tendremos

$$\begin{aligned} M &= 0,137 \text{ moles}/0,600 \text{ litros} \\ &= 0,228 \text{ moles de NaCl/litro de disolución.} \end{aligned}$$

Ejemplo. Problema 7.3

¿Cuál es la molaridad de una disolución obtenida diluyendo 100 ml de una disolución 1,2 molar hasta 350 ml?

Se utiliza la expresión (7.5) en la forma siguiente

$$\begin{aligned} (\text{moles de soluto}) &= M \times (\text{litros de disolución}) \\ &= (1,2 \text{ moles/litro}) \times (0,100 \text{ litros}) \\ &= 0,12 \text{ moles de soluto.} \end{aligned}$$

Recordando que en la disolución final tenemos la misma *cantidad* de soluto que teníamos en la disolución inicial, encontraremos, a partir de la ecuación (7.5), que

$$\begin{aligned} M &= 0,12 \text{ moles}/0,350 \text{ litros} \\ &= 0,34 \text{ moles/litro de disolución.} \end{aligned}$$

CONSIDERACIONES SOBRE LOS LÍQUIDOS

Es necesario que estudiemos algunas de las características de los líquidos antes de continuar con la discusión de las disoluciones. La menor compresibilidad de los líquidos comparada con la de los gases, concuerda con una representación según la teoría cinética molecular en la que las moléculas del líquido se representan muy próximas entre sí, dejando poco espacio libre entre ellas. Una muestra determinada de un líquido no tiene forma característica y se adapta fácilmente a la forma de cualquier recipiente. Esta observación es consistente también con la teoría cinética molecular, a causa de que, de acuerdo con esta teoría, las moléculas en un líquido se deslizan fácilmente unas con respecto a otras y no se mantienen rígidamente en posiciones definidas como se encuentran las moléculas y los átomos en la mayoría de los sólidos.

Se ha visto ya cómo la teoría cinética molecular conduce a una ecuación de estado ($PV = nRT$) para un gas ideal. La teoría cinética se ha aplicado también con éxito al cálculo de otras propiedades de los gases ideales y de los gases reales a bajas presiones. Cálculos semejantes, uno de los cuales se discutirá más adelante, han sido realizados para los sólidos idealizados en los que los átomos se representan como confinados a ciertos puntos (llamados puntos reticulares) en torno a los cuales vibran en el cristal. Aún no se ha logrado realizar cálculos análogos para los líquidos reales, que sean de interés químico, a causa de las complicaciones en el tratamiento teórico de los sistemas de partículas en interacción, que se estén

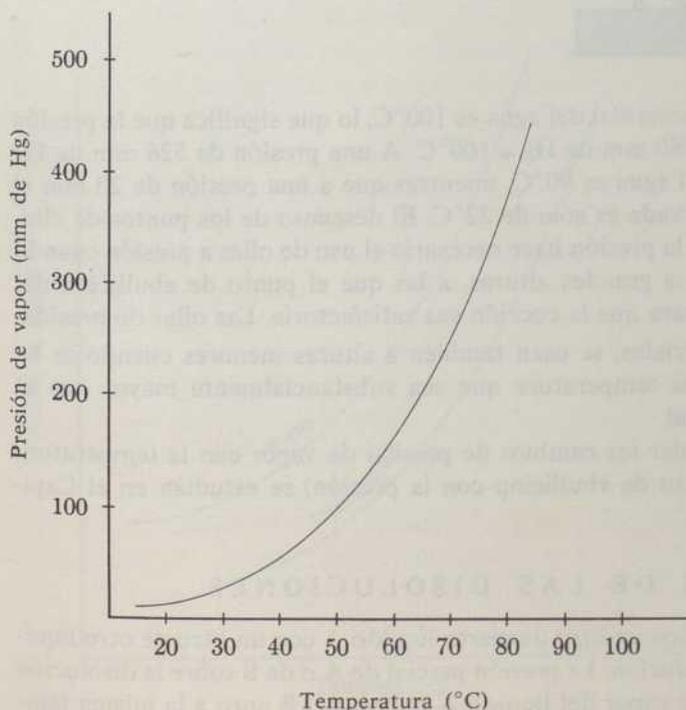
moviendo constantemente unas con respecto a otras. Las investigaciones teóricas sobre los líquidos son de considerable interés, pero hasta que conduzcan a ecuaciones más útiles para el cálculo de las propiedades de los líquidos, debemos apoyarnos casi siempre en los resultados de los experimentos.

Tienen importancia el punto de congelación y el punto de ebullición normales de un líquido. El punto de congelación normal es la temperatura a la que las fases sólida y líquida pueden coexistir en el equilibrio a una presión de una atmósfera. Como el punto de congelación depende algo de la presión, los puntos de congelación a presiones diferentes de la atmosférica son diferentes del punto de congelación normal. El punto de fusión es el mismo punto de congelación.

Las presiones de vapor de los líquidos aumentan con el aumento de temperatura tal como se representa en la Fig. 7.1 y los líquidos hierven a la temperatura a que la presión de vapor iguala a la presión atmosférica reinante. Por ello, los puntos de ebullición dependen de la presión a que se miden. El punto de ebullición

FIGURA 7.1

Representación gráfica de la presión de vapor del agua en función de la temperatura. Las gráficas semejantes correspondientes a otras sustancias tienen la misma forma general.



aumenta cuando aumenta la presión y disminuye cuando disminuye la presión. El punto de ebullición *normal* o en *condiciones normales*, es la temperatura a la que la presión de vapor del líquido es una atmósfera normal o sea 760 mm de Hg.

FIGURA 7.2

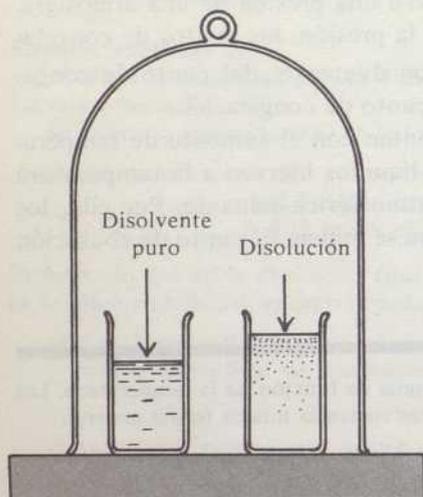


Ilustración esquemática de un aparato para demostrar que la presión de vapor del disolvente sobre una disolución es menor que la presión del disolvente puro a la misma temperatura. Cuando pasa el tiempo, el disolvente es transferido desde el vaso que tiene el disolvente puro al vaso de disolución. Esta transferencia se observa fácilmente a causa de los cambios de nivel resultantes en los vasos y se produce a consecuencia de que la presión de vapor del disolvente puro es mayor que la presión de vapor del disolvente sobre la disolución.

El punto de ebullición normal del agua es 100°C , lo que significa que la presión de vapor del agua es de 760 mm de Hg a 100°C . A una presión de 526 mm de Hg el punto de ebullición del agua es 90°C , mientras que a una presión de 20 mm el punto de ebullición observado es sólo de 22°C . El descenso de los puntos de ebullición cuando disminuye la presión hace necesario el uso de ollas a presión cuando se desea cocer alimentos a grandes alturas, a las que el punto de ebullición del agua es demasiado bajo para que la cocción sea satisfactoria. Las ollas de presión, o sus equivalentes industriales, se usan también a alturas menores cuando se ha de calentar el agua a una temperatura que sea substancialmente mayor que el punto de ebullición normal.

Los medios para calcular los cambios de presión de vapor con la temperatura (y, por tanto, los del punto de ebullición con la presión) se estudian en el Capítulo 12.

PROPIEDADES DE LAS DISOLUCIONES

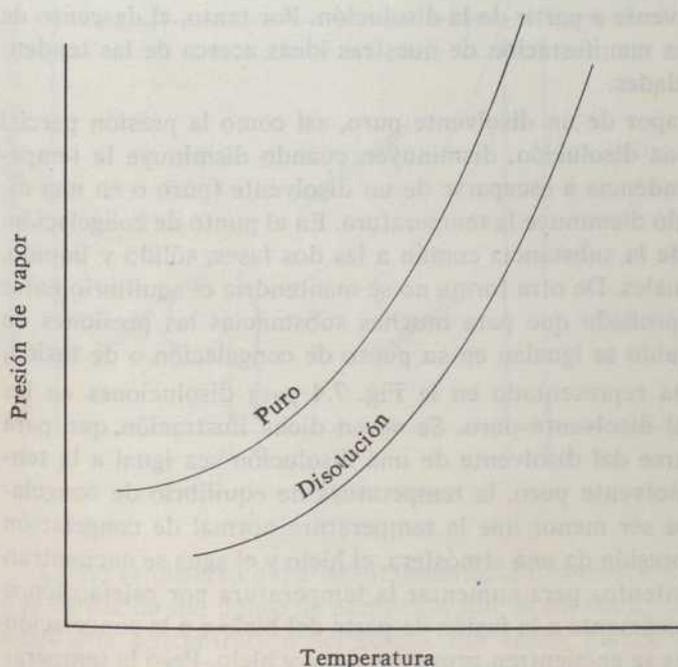
Supongamos que mezclamos un litro de cierto líquido A con un litro de otro líquido B para formar una disolución. La presión parcial de A o de B sobre la disolución no es igual a la presión de vapor del líquido A puro o del B puro a la misma tem-

peratura, sino que *siempre* es menor. Partiendo de la información determinada experimentalmente acerca de los líquidos puros A y B, podemos deducir mucho acerca de las propiedades tales como la presión de vapor de algunas disoluciones. Los datos referentes a los líquidos puros se usan frecuentemente para hacer cálculos cuantitativos de algunas propiedades de las disoluciones diluidas que llamamos disoluciones ideales. En las páginas que siguen se han realizado algunos de estos cálculos.

Una verificación experimental simple de que la presión de vapor del disolvente sobre una disolución es menor en comparación con la presión de vapor del disolvente puro a la misma temperatura, queda ilustrada en la Fig. 7.2.

FIGURA 7.3

Representación gráfica de la presión de vapor de una sustancia pura como función de la temperatura y de una curva semejante de la presión de vapor (o presión parcial) de la misma sustancia sobre una disolución en la que dicha sustancia es el disolvente. A cualquier temperatura, la presión de vapor del disolvente sobre la disolución es siempre menor que la presión de vapor del disolvente puro a la misma temperatura. Por tanto, para hervir una disolución se debe calentar a una temperatura más alta que el disolvente puro.



Los puntos de ebullición de las disoluciones de solutos no volátiles son siempre mayores que los puntos de ebullición del disolvente puro a la misma presión atmosférica. Esta elevación del punto de ebullición es una consecuencia de la disminución de la presión de vapor del disolvente. Para alcanzar la presión de vapor igual a la presión atmosférica, las disoluciones se han de calentar a temperaturas más altas, tal como se ha representado en la Fig. 7.3.

La temperatura a la que el disolvente puro se congela, a partir de las disoluciones que lo contienen, es siempre menor que el punto de congelación o de fusión del disolvente puro. Este descenso observado para el punto de fusión o congelación, el descenso de la presión de vapor y la elevación de la temperatura de ebullición, se discuten de forma óptima en función de la llamada *fugacidad* o tendencia a escaparse.

La formación espontánea y la existencia de disoluciones estables implica que el disolvente en tales disoluciones tiende a estar en estado de disolución a estar en estado de disolvente puro. Con otras palabras, las moléculas del disolvente tienen más tendencia a permanecer en disolución que a estar en estado puro a la misma temperatura. De aquí que digamos que las moléculas del disolvente tienen menos tendencia a escaparse de la disolución que del disolvente puro a igualdad de temperaturas. La presión de vapor es una medida directa de la tendencia a escaparse de las moléculas del disolvente puro, de la misma forma que la presión parcial del disolvente constituye una medida directa de la tendencia a escaparse de las moléculas del disolvente a partir de la disolución. Por tanto, el descenso de la presión de vapor es una manifestación de nuestras ideas acerca de las tendencias a escaparse o fugacidades.

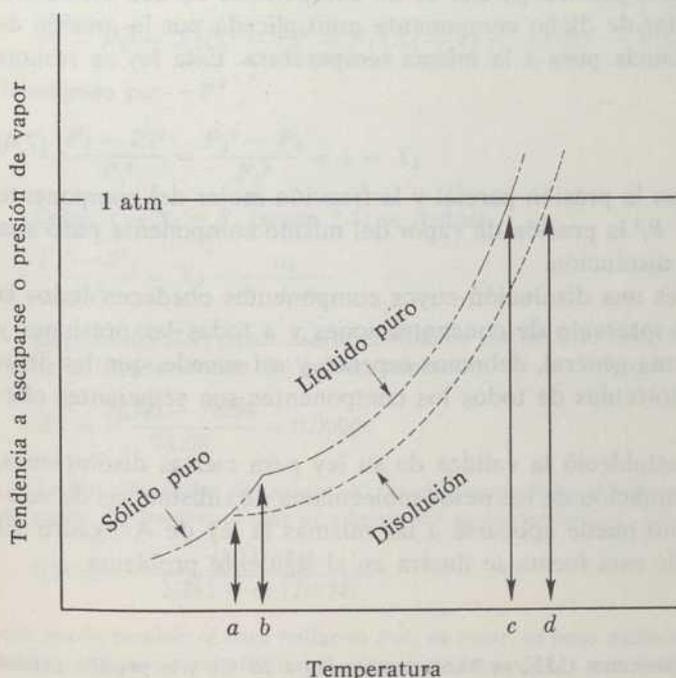
Como la presión de vapor de un disolvente puro, así como la presión parcial de un disolvente sobre una disolución, disminuyen cuando disminuye la temperatura, sabemos que la tendencia a escaparse de un disolvente (puro o en una disolución) disminuye cuando disminuye la temperatura. En el punto de congelación, las tendencias a escapar de la sustancia común a las dos fases, sólido y líquido, deben ser exactamente iguales. De otra forma no se mantendría el equilibrio entre las dos fases. Se ha comprobado que para muchas sustancias las presiones de vapor del sólido y del líquido se igualan en su punto de congelación o de fusión.

Esta observación se ha representado en la Fig. 7.4 para disoluciones en las que es posible congelar el disolvente puro. Se ve en dicha ilustración que para que la tendencia a escaparse del disolvente de una disolución sea igual a la tendencia a escaparse del disolvente puro, la temperatura de equilibrio de congelación de la disolución debe ser menor que la temperatura normal de congelación del disolvente puro. A la presión de una atmósfera, el hielo y el agua se encuentran en equilibrio a 0°C ; los intentos para aumentar la temperatura por calefacción o enfriamiento conducen únicamente a la fusión de parte del hielo o a la congelación de parte del agua, mientras se encuentren presentes agua y hielo. Pero la tempera-

tura de equilibrio se puede rebajar fácilmente añadiendo alguna substancia que se disuelva en el agua para formar una disolución. Esta disminución en el punto de ebullición explica el extendido uso de las mezclas de sal-agua-hielo para preparar helados y explica por qué la sal puede ser causa de que el hielo funda a temperatura más baja de 0°C .

FIGURA 7.4

La línea de trazos superior representa la presión de vapor del disolvente puro en función de la temperatura. La temperatura b es el punto de congelación del disolvente puro; la línea de trazos situada a la izquierda de b representa la presión de vapor del sólido y la línea de trazos a la derecha de b representa la presión de vapor del disolvente puro. La línea de puntos inferior representa la presión de vapor del disolvente sobre una disolución. El punto de congelación de esta disolución es el indicado por a , la temperatura a que se iguala la tendencia a escaparse del sólido puro y del disolvente en la disolución. El punto de ebullición de la disolución es d .



Como se observa experimentalmente, la disminución del punto de congelación y la elevación del punto de ebullición son, al menos aproximadamente, proporcionales a la concentración del soluto. Por tanto, parece que un efecto importante del soluto es hacer disminuir la probabilidad de que una molécula del soluto se

escape del disolvente puro a la misma temperatura. Esta probabilidad o efecto estadístico es el único importante para algunas disoluciones y se calcula fácilmente para algunas de ellas. Tales disoluciones reciben el nombre de *disoluciones ideales*. Como aún no hemos desarrollado los fundamentos adecuados para realizar y usar estos cálculos estadísticos, presentaremos el estudio de las *disoluciones ideales* en función de las leyes y ecuaciones que pueden deducirse directamente de los resultados de los experimentos.

DISOLUCIONES IDEALES—LEY DE RAOULT

El punto de partida para nuestro estudio de las disoluciones ideales es la ley de Raoult. Esta ley fue descubierta (1886-1888) por Raoult, que estudió las presiones parciales sobre varias disoluciones. Fue capaz de resumir sus observaciones experimentales por medio de ecuaciones que representan la ley que lleva su nombre. La ley de Raoult dice que la presión parcial de un componente de una disolución es igual a la fracción molar de dicho componente multiplicada por la presión de vapor de la misma sustancia pura a la misma temperatura. Esta ley se resume por

$$P_i = X_i P_i^0 \quad (7.6)$$

En que P_i y X_i representan la presión parcial y la fracción molar del componente i -ésimo de la disolución y P_i^0 la presión de vapor del mismo componente puro a la misma temperatura de la disolución.

Una *disolución ideal* es una disolución cuyos componentes obedecen todos la ley de Raoult en todo el intervalo de concentraciones y a todas las presiones y temperaturas. De una forma general, debemos esperar, y así sucede, que las disoluciones en las que las moléculas de todos los componentes son semejantes obedecen a la ley de Raoult.

Después que Raoult estableció la validez de su ley para ciertas disoluciones, aplicó esta ley a la determinación de los pesos moleculares de sustancias de volatilidad tan pequeña que no puede aplicarse a las mismas la ley de Avogadro. El uso de la ley de Raoult de esta forma se ilustra en el siguiente problema.

Ejemplo. Problema 7.4

La presión de vapor del benceno, C_6H_6 , es 74,66 mm de Hg a $20^\circ C$; y la presión parcial del benceno sobre una disolución preparada con 100 g de benceno y 2,11 g de un compuesto de peso molecular desconocido es 73,94 mm de Hg a la misma temperatura. Calcular el peso molecular del soluto.

Se acostumbra a utilizar el subíndice 1 para el disolvente, de modo que escribimos la ley de Raoult para la presión parcial del benceno de la siguiente forma

$$P_1 = X_1 P_1^0$$

deduciendo

$$X_1 = \frac{P_1}{P_1^0} = 73,94 \text{ mm Hg} / 74,66 \text{ mm Hg} = 0,9904$$

siendo X_1 la fracción molar del benceno en la disolución y P_1 y P_1^0 la presión de vapor del benceno sobre la disolución y la presión de vapor del disolvente puro (benceno). La fracción molar del benceno es el número de moles de benceno dividido por el número de moles de benceno más el número de moles de soluto presentes en la disolución. En la disolución hay $100/78,0 = 1,282$ moles de benceno y $2,11/PM$ moles de soluto, de peso molecular PM desconocido.

Escribimos

$$X_1 = 0,9904 = \frac{1,282}{1,282 + (2,11/PM)}$$

Resolviendo, para hallar PM obtendremos, $PM = 170$.

Este problema puede resolverse también de otra forma que requiere algo de cálculo algebraico pero que ahorra operaciones. Empezaremos restando P_1^0 de los dos miembros de $P_1 = X_1 P_1^0$ y sacando factores comunes

$$P_1 - P_1^0 = X_1 P_1^0 - P_1^0 = P_1^0 (X_1 - 1) = -P_1^0 (1 - X_1).$$

Dividiendo por $-P_1^0$

$$-\frac{P_1 - P_1^0}{P_1^0} = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = 1 - X_1.$$

Como $1 - X_1 = X_2$ (según 7.3) se deduce

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (7.7)$$

La ecuación (7.7) puede usarse fácilmente con las presiones de vapor dadas y así se puede hallar la fracción molar del *soluto*, que será

$$X_2 = \frac{74,66 - 73,94}{74,66} = 0,00964.$$

La fracción molar del soluto, X_2 , es el número de moles de soluto dividido por el número de moles de disolvente más el número de moles de soluto; así escribimos

$$0,00964 = \frac{(2,11/PM)}{1,282 + (2,11/PM)}$$

que puede resolverse para hallar el PM , es decir, el peso molecular desconocido. Se necesita realizar algunas manipulaciones aritméticas, más de las que desearíamos probablemente, para obtener de esta forma $PM = 170$.

Este cálculo puede simplificarse si tenemos en cuenta que $2,11/PM$ es mucho menor que 1,282 y, por tanto, deducimos que el denominador de la ecuación anterior es aproximadamente igual a 1,282. Aplicando esta aproximación, escribimos

$$0,00964 \cong \frac{(2,11/PM)}{1,28} = \frac{2,11}{1,28 \times PM}$$

en donde \cong significa *aproximadamente igual*. Esta ecuación se resuelve fácilmente, deduciéndose $PM = 171$.

La aproximación que hemos introducido al obtener la respuesta anterior a este problema es razonable en los cálculos concernientes a las disoluciones diluidas, a causa de que el número de moles de soluto es mucho menor que el número de moles de disolvente. Por ello podemos escribir (7.7), en una forma aproximadamente válida para las disoluciones diluidas, en forma

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} \cong \frac{n_2}{n_1} = \frac{G_2/PM_2}{G_1/PM_1} = \frac{G_2PM_1}{G_1PM_2} \quad (7.8)$$

en que G_2 y G_1 representan el número de gramos de soluto y de disolvente en la disolución y PM_1 y PM_2 los pesos moleculares del soluto (desconocido) y del disolvente (conocido). Esta ecuación aproximada puede resolverse, obteniendo

$$PM_2 \cong \frac{P_1^0 G_2 PM_1}{(P_1^0 - P_1) G_1} \quad (7.9)$$

que es una fórmula de uso conveniente para el cálculo de pesos moleculares aproximados de los solutos a partir de los datos de presión de vapor.

LEY DE HENRY

Muchas disoluciones no se comportan de acuerdo con la ley de Raoult en todo el campo de concentraciones y no se llaman ideales. Sin embargo, puede demostrarse a partir de la ley de Henry que enunciaremos más adelante que el disolvente obedece a la ley de Raoult en todas las disoluciones diluidas. Esta conclusión es importante ya que la aplicación de la ley de Raoult al cálculo de pesos moleculares, tal como se ha descrito en la sección precedente, aun cuando la disolución formada no sea ideal, siempre que sea diluida.

Consideremos una disolución tan diluida que cada molécula de soluto quede rodeada por completo por moléculas de disolvente. Las moléculas de *soluto* se encuentran por tanto en un ambiente uniforme. En una disolución diluida de este tipo, la tendencia a escaparse de las moléculas de soluto es proporcional a la fracción molar de soluto; pero como las moléculas de soluto y de disolvente pueden ser completamente diferentes, no tenemos ningún procedimiento sencillo para predecir el valor de la constante de proporcionalidad. Recordando que la tendencia a escaparse se mide por la presión parcial, escribimos:

$$P_2 = kX_2 \quad (7.10)$$

para el soluto en disolución diluida. Esta ecuación expresa la ley de Henry.

En una disolución diluida son proporcionales la fracción molar del soluto, la molalidad y la molaridad; así podemos expresar también la ley de Henry

$$P_2 = km \quad (7.11)$$

o

$$P_2 = kM \quad (7.12)$$

dependiendo el valor numérico de k de como se expresen las concentraciones. El valor de la constante k , en las ecuaciones (7.10), (7.11) y (7.12) se determina a partir de datos experimentales.

La ley de Henry fue probada en principio para las disoluciones de gases en líquidos y aún se usa con frecuencia para los cálculos en que intervienen dichas disoluciones. La ley de Henry ha sido probada también para otras muchas disoluciones. Se ha encontrado que en el límite de dilución infinita todos los solutos la obedecen. En algunas disoluciones los solutos obedecen la ley de Henry hasta a concentraciones moderadamente elevadas y el soluto de una disolución ideal obedece la ley de Henry, tal como la expresa la ecuación (7.10) en todo el intervalo de concentraciones, con $k = P_2^0$.

Al comienzo de esta sección ya indicamos que el disolvente obedece a la ley de Raoult en el campo de concentraciones en que el soluto obedece a la ley de Henry. Este hecho ha sido comprobado experimentalmente y puede deducirse también matemáticamente.

DISOLUCIONES REALES

Hemos estado estudiando el comportamiento de las disoluciones en función de la ley de Raoult y de la ley de Henry aun cuando estas leyes no son aplicables a las disoluciones reales a concentraciones finitas. Ahora vamos a volver a considerar las disoluciones reales que no obedecen a estas leyes, salvo en el límite de una disolución infinita.

Describiremos las características de presión de vapor de las disoluciones de dos líquidos que llamaremos A y B , que son completamente solubles el uno en el otro a la temperatura especificada.

Consideremos primero las disoluciones ideales de A y B como guía de lo que debemos esperar para las disoluciones no ideales. A partir de la ley de Raoult escribimos

$$P_A = X_A P_A^0$$

y

$$P_B = X_B P_B^0$$

para las presiones parciales de los dos componentes y sabemos que estas ecuaciones son válidas para las disoluciones ideales en todo el campo de concentraciones. Como algunas veces conviene representar P_A y P_B en la misma gráfica reemplazamos X_B por $1 - X_A$ (ver ecuación 7,3) en la segunda ecuación anterior y obtenemos

$$P_B = (1 - X_A) P_B^0$$

y así

$$P_B = P_B^0 - P_B^0 X_A. \quad (7.13)$$

En la figura 7.5 damos una gráfica en que tanto P_A como P_B se representan en función de X_A .

La presión de vapor total sobre la disolución se representa también en la misma figura 7.5. Esta presión total P_t es la suma de las presiones parciales de A y B sobre la disolución y se expresa por

$$P_t = P_A + P_B = X_A P_A^0 + (P_B^0 - X_A P_B^0),$$

y sacando el factor común X_A

$$P_t = X_A(P_A^0 - P_B^0) + P_B^0. \quad (7.14)$$

expresión que puede utilizarse para calcular la presión de vapor total de una disolución ideal. Esta ecuación representa una línea recta de pendiente $(P_A^0 - P_B^0)$ y de ordenada en el origen P_B^0 para $X_A = 0$ y ordenada P_A^0 para $X_A = 1$, si se representa P_t en función de X_A como en la figura 7.5.

Consideremos ahora en una gráfica semejante a la de la Fig. 7.5 el comportamiento de una disolución de A y B que no sea ideal. Para $X_A = 1,0$ sabemos que $P_A = P_A^0$ y $P_B = 0$; semejantemente para $X_A = 0$, $P_A = 0$ y $P_B = P_B^0$. Además, la ley de Henry es aplicable a P_A en la región en que X_A es pequeña y también lo es a P_B en la región de X_A próxima a 1,0. Aun cuando la disolución no sea ideal, la ley de Raoult es aplicable a P_A en la región de X_A próxima a 1,0 y aplicable a P_B en la región de X_A próxima a 0. Esta información queda recogida en la Fig. 7.6 y se puede expresar concisamente de la siguiente forma: *El disolvente obedece a la ley de Raoult en las disoluciones diluídas y el soluto obedece a la ley de Henry en las disoluciones diluídas.*

PUNTOS DE CONGELACIÓN DE LAS DISOLUCIONES

Muchos experimentos han demostrado que la diferencia entre los puntos de congelación de una disolución *diluída* y el disolvente puro es proporcional a la concentración del soluto. Esta diferencia de temperatura se representa por ΔT en la ecuación

$$\Delta T = k_f \times (\text{concentración}) \quad (7.15)$$

que expresa esta proporcionalidad. El valor numérico de k_f depende del disolvente y de las unidades en que se expresa la concentración.

La Fig. 7.4 indica que la disminución del punto de congelación es proporcional a la disminución de la tendencia a escaparse o presión de vapor del disolvente en

FIGURA 7.5

Representación gráfica de la presión total y de las presiones parciales de las sustancias A y B sobre una disolución ideal. La pendiente y las intersecciones de la línea que representa a la presión total están de acuerdo con la ecuación (7.14).

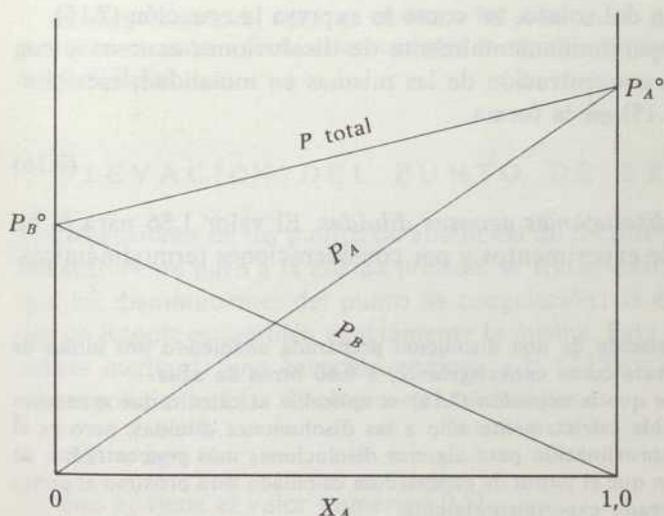
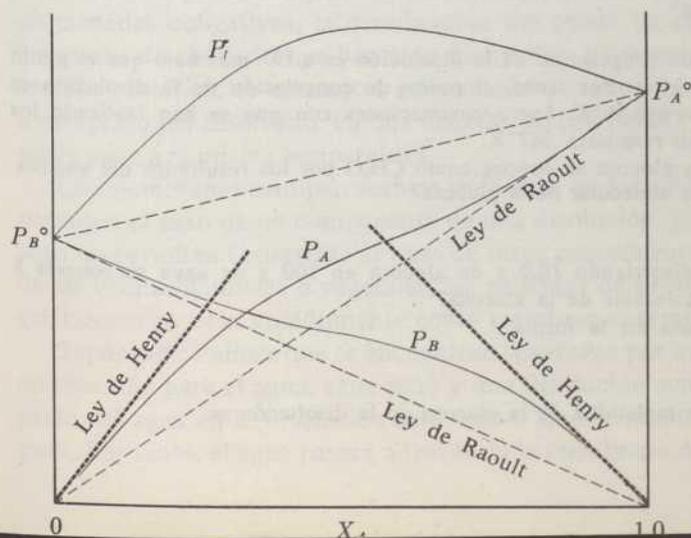


FIGURA 7.6

Representación gráfica de la presión total y de las presiones parciales de A y B sobre disoluciones no ideales. La ley de Henry es obedecida por las componentes presentes en concentraciones bajas y la ley de Raoult por las componentes con fracciones molares próximas a la unidad.



la disolución comparada con la tendencia a escaparse o presión de vapor del disolvente puro. Como la ley de Raoult, que es aplicable al disolvente en todas las disoluciones diluidas, nos dice que la disminución de la presión de vapor del disolvente es proporcional a la concentración del soluto (ecuación 7.7) vemos que la disminución del punto de congelación en las disoluciones diluidas debe ser proporcional a la concentración del soluto, tal como lo expresa la ecuación (7.15).

Como nos vamos a ocupar fundamentalmente de disoluciones acuosas y con frecuencia expresaremos la concentración de las mismas en molalidad, escribiremos la ecuación general (7.15) en la forma

$$\Delta T = 1,86 m \quad (7.16)$$

que es específica para las *disoluciones acuosas diluidas*. El valor 1,86 para k_f ha sido determinado a partir de experimentos y por consideraciones termodinámicas.

Ejemplo. Problema 7.5

Calcular el punto de congelación de una disolución preparada añadiendo dos moles de etilenglicol (usado frecuentemente como *anticongelante*) a 0,60 litros de agua.

Supondremos primeramente que la ecuación (7.16) es aplicable al cálculo que queremos hacer. Esta ecuación es aplicable estrictamente sólo a las disoluciones diluidas, pero es al mismo tiempo una excelente aproximación para algunas disoluciones más concentradas, de modo que tenemos confianza en que el punto de congelación calculado será próximo al punto de congelación que será observado experimentalmente.

La disolución que nos interesa contiene 2,0 moles de soluto por 0,6 litros de agua. La molalidad de esta disolución se calcula a partir de la ecuación:

$$m = \frac{2,0}{0,6}$$

que nos conduce a $m = 3,33$ moles de soluto por Kg de agua.

La substitución de este valor de la molalidad en (7.16) nos da

$$\Delta T = 1,86 \times 3,33 = 6,19^\circ$$

que nos dice que el punto de congelación de la disolución es $6,19^\circ$ más bajo que el punto de congelación normal del agua. Por tanto, el punto de congelación de la disolución es $-6,19^\circ\text{C}$ o $273,15 - 6,19 = 266,96^\circ\text{K}$. Las aproximaciones con que se han realizado los cálculos aconsejan dar como respuesta 267°K .

La fórmula sencilla de la glucosa se conoce como CH_2O por los resultados del análisis químico. ¿Cuál es la fórmula molecular de la glucosa?

Ejemplo. Problema 7.6.

La disolución formada disolviendo 10,0 g de glucosa en 100 g de agua se congela a $-1,03^\circ\text{C}$. ¿Cuál es el peso molecular de la glucosa?

La ecuación (7.16) se usa en la forma

$$m = \Delta T/1,86$$

y con ello se calcula que la molalidad de la glucosa en la disolución es

$$m = 1,03/1,86 = 0,554$$

Esta molalidad indica que hay 0,554 moles de glucosa por 1000 g de agua, pero la disolución que nos interesa contiene sólo 100 g de agua. Por tanto, esta disolución debe contener $0,1 \times 0,554 = 0,0554$ moles de glucosa. El peso molecular de la glucosa será

$$\frac{10 \text{ g}}{0,0554 \text{ moles}} = 180 \text{ g/mol}$$

El peso-fórmula del CH_2O es $12 + 2 + 16 = 30$. Como para alcanzar un peso molecular de 180 se necesitan seis de estas unidades, la fórmula molecular de la glucosa será $(\text{CH}_2\text{O})_6$, o sea, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

ELEVACIÓN DEL PUNTO DE EBULLICIÓN

Las elevaciones de los puntos de ebullición de las disoluciones comparadas con las del disolvente puro a la misma presión, se tratan exactamente de la misma forma que las disminuciones del punto de congelación; la explicación en función de la ley de Raoult es también exactamente la misma. Esta relación se expresa concisamente mediante una ecuación análoga a la (7.15) y por una ecuación específica correspondiente a las disoluciones acuosas que es

$$\Delta T = k_b m \quad (7.17)$$

en que k_b tiene el valor numérico 0,51.

PRESIÓN OSMÓTICA

Hay tres propiedades de las disoluciones diluídas, llamadas propiedades *coligativas* que dependen únicamente de los números relativos de partículas de soluto y de disolvente presentes y no de cuales sean las partículas de soluto. Dos de estas propiedades coligativas, la disminución del punto de congelación y la elevación del punto de ebullición ya han sido discutidas. La tercera propiedad coligativa, la *presión osmótica*, se encuentra relacionada directamente con la menor tendencia a escaparse del disolvente en una disolución, comparada con la que posee el disolvente puro a la misma temperatura.

Las membranas semipermeables utilizadas en los estudios de presión osmótica permiten el paso de un componente de una disolución, generalmente el disolvente, pero no permiten fácilmente el paso de otros componentes. El celofán, las paredes de las células animales o vegetales, las películas de proteína y varios precipitados gelatinosos se usan comúnmente como membranas semipermeables.

Supongamos ahora que se encuentran separadas por una membrana que sea permeable sólo para el agua, agua pura y una disolución acuosa. La tendencia a escaparse del agua en la disolución será menor que la tendencia a escaparse del agua pura. Por tanto, el agua pasará a través de la membrana desde la parte ocupada por

el agua pura a la ocupada por la disolución. La presión osmótica es la presión hidrostática que debe aplicarse a la disolución para impedir este flujo de agua.

Se ha observado experimentalmente, y podría deducirse de la ley de Raoult que la presión osmótica de las disoluciones diluídas es proporcional a la concentración. Así, es posible utilizar los resultados de las investigaciones de presión osmótica para el cálculo de pesos moleculares. Este método, excepto en el caso especial de solutos con pesos moleculares extremadamente grandes, no ofrece ventajas ordinariamente (y con frecuencia presenta desventajas) sobre el método de la disminución del punto de congelación que ya hemos estudiado.

El peso molecular de la hemoglobina fue deducido primeramente de las investigaciones sobre presión osmótica, resultando próximo a 68.000 g/mol. Gran parte de nuestros conocimientos sobre los pesos moleculares de las grandes moléculas de importancia biológica, tales como las proteínas, procede de los resultados de los estudios de la presión osmótica.

DISOLUCIONES DE ELECTRÓLITOS

La comparación de las disoluciones de azúcar en agua con las disoluciones de cloruro sódico en el mismo disolvente pone de manifiesto varias diferencias. Posiblemente la propiedad que es más notablemente diferente es la conductividad eléctrica. El agua pura y las disoluciones de azúcar en agua son malas conductoras de la electricidad. Las sustancias que forman con el agua disoluciones fuertemente conductoras reciben el nombre de *electrólitos*. Las sustancias que forman disoluciones prácticamente no conductoras se llaman *no electrólitos*.

La primera explicación satisfactoria de la conductividad eléctrica de las disoluciones, que actualmente llamamos de electrólitos, o disoluciones electrolíticas, fue dada en 1887 por el químico sueco Svante Arrhenius. Indicó que los datos de

TABLA 7.1

DATOS SOBRE LA DISMINUCIÓN DE LOS PUNTOS DE CONGELACIÓN PARA NO ELECTRÓLITOS ACUOSOS

<i>n</i> -propanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)		sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)	
<i>m</i>	$\Delta T/1,86m$	<i>m</i>	$\Delta T/1,86m$
0,00	1,00 (extrapolado)	0,00	1,00 (extrapolado)
0,01	1,000	0,01	1,001
0,05	0,995	0,05	1,006
0,10	0,990	0,10	1,011
0,20	0,986	0,20	1,023
0,50	0,978	0,50	1,052
1,00	0,961	1,00	1,108

conductividad eléctrica de Kohlrausch y otros podrían explicarse si se admite que todas las sales disueltas en el agua se encuentran completamente disociadas en sus iones constituyentes en las disoluciones infinitamente diluídas y suponiendo que la extensión o disociación por ciento, decrece gradualmente cuando las disoluciones se hacen más concentradas. A pesar de una oposición inicial, bastante considerable a la explicación de Arrhenius, se acumularon muchas pruebas experimentales que obligaron a su aceptación con sólo una modificación importante. La única prueba de este tipo concierne a los puntos de congelación de las disoluciones acuosas. Otras informaciones acerca de las disoluciones de electrólitos proceden de las investigaciones sobre los colores de las disoluciones, de los efectos térmicos asociados con ciertas reacciones en disoluciones, de medidas de presión de vapor, medidas eléctricas, etc.

Con el fin de comparar los puntos de congelación de varias disoluciones acuosas con facilidad, la ecuación (7.16) debe utilizarse de la siguiente forma:

$$\Delta T/1.86m = 1.0. \quad (7.18)$$

De acuerdo con esta ecuación, la disminución del punto de congelación dividido por el producto de 1,86 por la molalidad, en disoluciones suficientemente diluídas deben ser igual a 1,0, tal como puede observarse en la Tabla 7.1. Las gráficas de $\Delta T/1,86m$ en función de m , debe esperarse que sean líneas rectas de pendiente cero (horizontales) en el límite de la dilución infinita, habiéndose encontrado representando datos, tales como los de la Tabla 7.1, que estas líneas se comportan como se había previsto.

La situación se presenta marcadamente diferente cuando consideremos de forma semejante los datos correspondientes a la disminución de los puntos de congelación de disoluciones de electrólitos como en la Tabla 7.2. Los valores para $\Delta T/1,86m$ ya no valen 1,0 para las disoluciones diluídas y en realidad se aproximan a otros valores enteros mayores que la unidad. Esta situación se explica fácilmente en función de la teoría de la disociación de Arrhenius si consideramos el significado de la *molalidad* en las ecuaciones (7.16) y (7.18). Una disolución de azúcar que sea 1,0 molal, es una disolución que contiene 1,0 mol (número de Avogadro) de moléculas de azúcar (partículas de soluto) por 1000 g de agua. Pero la molalidad total del soluto en una disolución que contiene 1,0 moles de cloruro sódico por 1000 g de agua es 2,0 si suponemos que el cloruro sódico se encuentra completamente disociado en iones sodio y cloruro.

Por ello, debemos volver a escribir las ecuaciones (7.16) y (7.18) para tener en cuenta la disociación de los electrólitos introduciendo un factor numérico, i , que es igual al número de iones en que se disocia cada electrólito. Así, obtenemos

$$\Delta T = 1.86im \quad (7.19)$$

y

$$\Delta T/1.86m = i \quad (7.20)$$

siendo i el factor numérico mencionado anteriormente que algunas veces recibe el nombre de factor de van't Hoff. El factor numérico, i , es 2,0 para el KCl, HCl, KOH y otros electrólitos $+1 : -1$, siendo 3,0 para los electrólitos $+2 : -1$ y $+1 : -2$, tales como el CoCl_2 y el K_2SO_4 .

Los datos de la Tabla 7.2 se interpretan satisfactoriamente, al menos en el límite de la dilución infinita en función de la ecuación (7.20).

La comparación de los datos de las Tablas 7.1 y 7.2 demuestra que las desviaciones de las ecuaciones simples que dan los descensos de los puntos de congelación son mucho mayores para los electrólitos que para los no-electrólitos a igualdad de concentraciones. Estas desviaciones mayores se relacionaron algunas veces con las conductividades eléctricas y se explicaron en función de una disociación incompleta en las disoluciones de concentraciones finitas, pero esta expli-

TABLA 7.2

DATOS SOBRE LOS DESCENSOS DE LOS PUNTOS
DE CONGELACIÓN DE LOS ELECTRÓLITOS ACUOSOS

m	KCl	HCl	K_2SO_4	CoCl_2	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	KOH
	i	i	i	i	i	i
0,0	2,00	2,00	3,00	3,00	4,00	2,00
0,001	1,98	1,98	2,84	2,91	3,82	
0,005	1,96	1,95	2,77	2,80	3,51	1,99
0,010	1,94	1,94	2,70	2,75	3,31	1,98
0,050	1,88	1,90	2,45	2,64	3,01	1,93
0,100	1,85	1,89	2,32	2,62	2,85	1,87
0,500	1,78		2,17			

Todos los valores para i , cuando $m = 0$, se obtienen por extrapolación a partir de los datos dados. Nótese que estos valores obtenidos por extrapolación para $\Delta T/1,86m = i$ se encuentran de acuerdo con la ecuación (7.20).

cación no se considera acertada para muchos electrólitos. Aplicada a disoluciones de cloruro sódico, esta explicación implica que en su disolución tenemos una mezcla de iones Na^+ , iones Cl^- y moléculas de NaCl .

Actualmente parece cierto que la explicación correcta de la mayoría de las desviaciones del comportamiento ideal, se basa en las interacciones electrostáticas entre los iones de cargas opuestas. Como consecuencia de la atracción eléctrica entre los iones sodio cargados positivamente y los iones cloruro cargados con signo opuesto, en las disoluciones acuosas de cloruro sódico los iones no son tan independientes entre sí como lo son las moléculas de un soluto neutro en una disolución de un no-electrólito. Por ello en las disoluciones de electrólitos encontramos mayores desviaciones del comportamiento ideal.

En 1923 Debye y Hückel fueron capaces de explicar cuantitativamente los valores observados (y algunas otras propiedades) de las disoluciones diluidas de

electrólitos por medio de su teoría de las interacciones electrostáticas entre los iones. La teoría de Debye-Hückel admite que la mayoría de los electrólitos se encuentran totalmente disociados. Actualmente se dispone de una amplia evidencia experimental en apoyo de la validez de esta hipótesis fundamental para muchas disoluciones diluídas. También se sabe con certeza que aun las disoluciones concentradas de muchos electrólitos contienen sólo, cuando más, algunos tanto por ciento de moléculas no disociadas o de iones asociados.

Actualmente no se dispone de ninguna teoría que explique cuantitativamente los valores de los puntos de congelación, conductividades y otras propiedades de las disoluciones concentradas de electrólitos. Es lo cierto que las interacciones electrostáticas entre los iones son importantes y tan complicadas para las disoluciones concentradas que la teoría de Debye-Hückel es inadecuada para explicarlas. Las disoluciones concentradas contienen iones asociados, moléculas no disociadas o fragmentos moleculares que se llaman pares de iones o iones complejos. Hasta cierto punto es arbitrario el considerar un electrólito en una disolución concentrada como incompletamente disociado o completamente disociado, pero con algunos de sus iones apareados. Si escogemos el considerar las disoluciones concentradas desde el primero de los puntos de vista, concluiremos que en la hipótesis original de Arrhenius, referente a la disociación incompleta, había buena parte de verdad. Arrhenius simplemente sobrestimó la importancia de la disociación incompleta y no concedió toda la importancia que tiene el comportamiento no ideal.

Podemos resumir lo dicho diciendo que consideramos a *muchos* electrólitos como completamente disociados en iones en disoluciones diluídas. Las desviaciones con respecto al comportamiento ideal en las disoluciones diluídas se explican bien por medio de la teoría de Debye-Hückel. La información detallada acerca de otros electrólitos en disolución diluída y en todas las disoluciones concentradas, no pueden obtenerse, por el presente, más que experimentalmente.

ELECTRÓLITOS DÉBILES

En los capítulos precedentes nos hemos ocupado de sustancias que se encuentran disociadas completamente en iones o que no se disocian en absoluto en disolución acuosa. Tales sustancias han sido llamadas electrólitos y no electrólitos, respectivamente; pero debemos hablar de las primeras de estas clases de sustancias, se llaman electrólitos *fuertes*. El calificativo *fuerte* se añade para indicar que estas sustancias forman disoluciones en las que el soluto se encuentra *completamente* disociado en iones, a causa de que hay un gran número de sustancias importantes que no son ni electrólitos fuertes ni no electrólitos. Como estas sustancias «intermedias», tales como el ácido acético, se encuentran ligeramente disociadas en disolución acuosa, reciben el nombre de electrólitos *débi-*

les. Por ligeramente disociadas queremos decir que sólo una pequeña fracción de las moléculas se encuentran disociadas en iones.

Como podría esperarse, la conductividad eléctrica de una disolución de electrólito débil es mucho menos que la conductividad de una disolución de un electrólito fuerte de la misma concentración, a causa de que en las disoluciones de los electrólitos fuertes hay menos iones para conducir la corriente eléctrica. Los resultados de las medidas de conductividad se han utilizado para calcular la fracción de moléculas que se encuentran disociadas en iones. Hay también otros métodos, algunos de los cuales se estudiarán en capítulos posteriores, para determinar la disociación de los electrólitos débiles.

SOLUBILIDAD

Supongamos que añadimos lentamente bromuro potásico sólido a 1000 g de agua mantenidos a 25°C. Al principio la sal añadida se disuelve fácilmente, pero después de haber añadido 677 g ya no se disuelve más KBr. Se dice que la disolución está saturada cuando el soluto disuelto se encuentra en equilibrio con un exceso de soluto sin disolver; por tanto, podemos estar seguros de que la disolución está saturada cuando se encuentra en contacto con bromuro potásico sin disolver. En este estado de equilibrio la tendencia a escaparse del bromuro potásico disuelto es justamente igual a la tendencia a escaparse del bromuro potásico sólido.

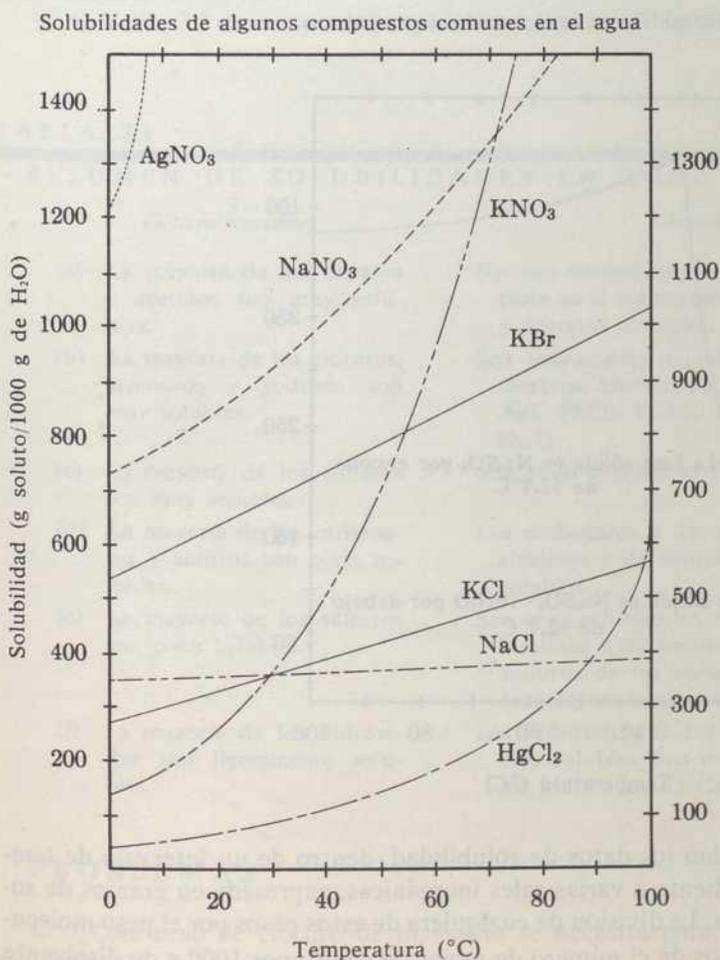
El estado de equilibrio no es un estado en que no se produzca ningún cambio. Más bien es un estado en el que la concentración de bromuro potásico no cambia con el tiempo, aun cuando haya un continuo canje de bromuro potásico entre la disolución y el sólido. Este estado de equilibrio dinámico se establece cuando la velocidad de disolución del KBr es justamente igual a la velocidad de precipitación de modo que no se produce ningún cambio *neto* en el sistema.

Como ya se ha dicho anteriormente, una disolución saturada es una disolución en la que el soluto disuelto se encuentra en equilibrio con un exceso de soluto no disuelto. Después de que una disolución se encuentra saturada, la adición de más soluto no produce ningún cambio en la disolución, puesto que ésta contiene ya todo el soluto que puede disolverse a la temperatura indicada. Añadiendo un poco más de 677 g de KBr a 1000 g de agua a 25°C se obtiene una disolución que se encuentra tan saturada como la que se obtiene añadiendo diez o cien veces la misma cantidad de KBr a la misma cantidad de agua.

La solubilidad del azúcar en el agua aumenta cuando se calienta la disolución. Las solubilidades de la mayoría de las sustancias en la mayoría de los disolventes son también dependientes de la temperatura de la disolución. La mayoría, aunque no todas en absoluto, de las solubilidades aumenta cuando aumenta la temperatura de la disolución.

Volvamos ahora a considerar una disolución saturada de KBr, preparada añadiendo 677 g o más de KBr a 1000 g de agua a 25°C. Como la solubilidad del KBr aumenta cuando se eleva la temperatura, esta disolución deja de estar saturada si se calienta unos cuantos grados por encima de 25°C, de modo que parte del KBr que quedó sin disolverse a 25°C se puede disolver. En efecto, si la disolución se calienta a 70°C, se pueden añadir más de 100 gramos de bromuro potásico sin que la disolución se sature. Cuando la disolución se vuelve a enfriar a 25°C, el bromuro potásico precipitará en el seno de la disolución hasta que 1000 g de agua contengan de nuevo 677 g de bromuro potásico disueltos.

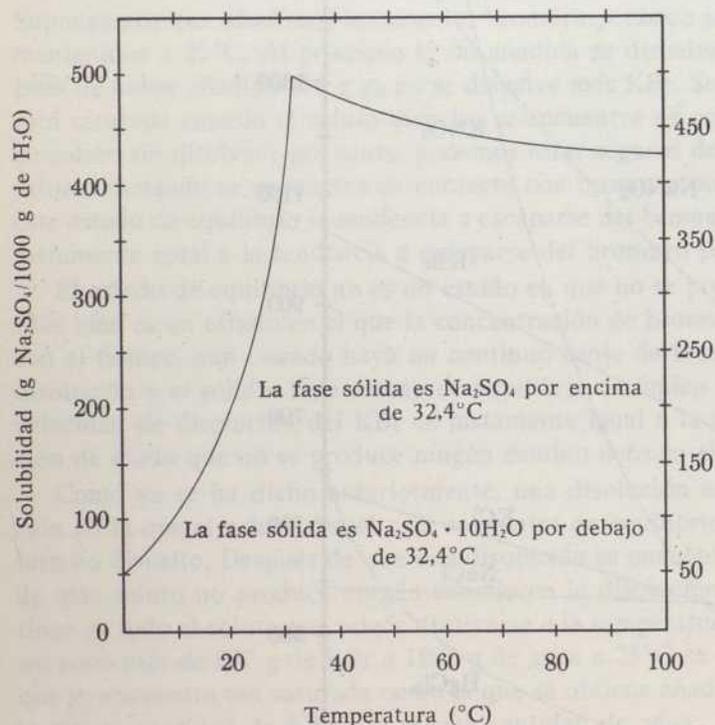
FIGURA 7.7



Sin embargo, puede suceder que si la disolución se enfría muy cuidadosamente sin sacudirla ni agitarla y en ausencia de materias extrañas, tales como partículas de polvo, no precipite bromuro potásico de la disolución; en este caso los 1000 g de agua contendrán más de 677 g de bromuro potásico a 25°C. La disolución se encuentra *sobresaturada*. Una disolución sobresaturada ni es estable ni se encuentra en equilibrio. Una partícula de polvo accidentalmente caída, un choque mecánico, la agitación, o la adición de un diminuto cristal de soluto, puede tener como consecuencia el que la disolución sobresaturada pase a invertirse en una disolución saturada, precipitando todo el exceso de soluto que contiene.

FIGURA 7.8

Solubilidad del sulfato sódico en agua a varias temperaturas.



En la Fig. 7.7 se dan los datos de solubilidad, dentro de un intervalo de temperaturas, correspondiente a varias sales inorgánicas, expresada en gramos de soluto en 1000 g de agua. La división de cualquiera de estos pesos por el peso molecular correspondiente nos da el número de moles de soluto por 1000 g de disolvente

y, por tanto, la molalidad de la disolución saturada. Para calcular la molaridad es necesario conocer la densidad de la disolución en cuestión.

En la Fig. 7.8 se dan los datos de solubilidad correspondientes al Na_2SO_4 . La curva de la Fig. 7.8 es considerablemente diferente de las curvas dadas en la Fig. 7.7. Para explicar la diferencia debemos considerar cuál es la fase sólida que se encuentra en equilibrio con la disolución saturada. Por encima de la llamada temperatura de transición, $32,4^\circ\text{C}$, la fase sólida es sulfato sódico anhidro, Na_2SO_4 , pero por debajo de ella, la fase sólida es el sulfato sódico decahidrato, de fórmula $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. A la temperatura de transición se encuentran en equilibrio entre sí la disolución saturada, el Na_2SO_4 sólido y el $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. A otras temperaturas, uno u otro de los sólidos desaparece por pérdida o ganancia de agua, para transformarse en el otro.

En la Tabla 7.3 damos un útil resumen cualitativo de las solubilidades en agua.

TABLA 7.3

RESUMEN DE SOLUBILIDADES EN AGUA

<i>Generalizaciones</i>	<i>Comentarios</i>
(a) La mayoría de los nitratos y acetatos son muy solubles.	No hay excepciones comunes. El acetato de plata es el menos soluble entre los nitratos y acetatos comunes.
(b) La mayoría de los cloruros, bromuros y yoduros son muy solubles.	Son ligeramente solubles sólo los siguientes cloruros, bromuros y yoduros: AgCl , AgBr , AgI , PbCl_2 , PbBr_2 , PbI_2 , Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 y Hg_2I_2 .
(c) La mayoría de los sulfatos son muy solubles.	Son poco solubles el PbSO_4 , SrSO_4 y BaSO_4 .
(d) La mayoría de los carbonatos y sulfitos son poco solubles.	Los carbonatos y los sulfitos de los metales alcalinos y de amonio son moderadamente solubles.
(e) La mayoría de los sulfuros son poco solubles.	Son muy solubles los sulfuros de los metales alcalinos y de amonio. El Cr_2S_3 , Al_2S_3 , y los sulfuros de los metales alcalino-térreos se descomponen por acción del agua.
(f) La mayoría de los hidróxidos son ligeramente solubles.	Los hidróxidos de los metales alcalinos son muy solubles. Son moderadamente solubles los hidróxidos de Ca^{++} , Sr^{++} y Ba^{++} .

PROBLEMAS

1. ¿Qué peso de cloruro de magnesio se necesita para preparar 500 ml de una disolución 1,2 molar?

2. Calcular la fracción molar de cada componente en cada una de las disoluciones siguientes:

(a) 1,98 g de cloroformo de fórmula CHCl_3 en 12,0 g de tetracloruro de carbono de fórmula CCl_4 ;

(b) 2,55 g de sacarosa de fórmula $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ en 35 g de agua;

(c) 1,55 g de alcohol metílico, CH_3OH , y 2,44 g de alcohol etílico, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, en 9,0 g de agua.

3. ¿Cuál es la molalidad de una disolución preparada añadiendo 5,0 g de alcohol etílico, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, a 100 g de agua?

4. ¿Cuál es la molalidad de una disolución preparada añadiendo 1,0 g de cloruro sódico a 50,0 g de agua?

5. La densidad de la disolución a que nos hemos referido en (4) es 1,0125 g/ml a 25°C . ¿Cuál es la molaridad a 25°C ?

6. La disolución de (4) se diluye con agua suficiente para que su volumen llegue a ser de un litro a 25°C . ¿Cuál es la molaridad de la disolución final?

7. ¿Cuál es el punto de ebullición del agua cuando la presión atmosférica es de 700 mm de Hg? Ver el Apéndice II.

8. ¿Cuál será la presión del vapor de agua dentro de una olla a presión si la temperatura del agua líquida es 120°C ? ¿Y si es 160°C ? Hacer uso de los datos que contiene el Apéndice II representando la presión de vapor en función de la temperatura e interpolando o extrapolarlo para hallar las respuestas a estos problemas. Aun cuando de esta forma se puede obtener una respuesta razonablemente buena, se puede obtener una solución mejor representando alguna función de la presión de vapor en función de alguna función de la temperatura, de modo que se obtenga una línea recta y no una curva. Se puede ensayar una gráfica del logaritmo de la presión de vapor en función de la inversa de la temperatura *absoluta*. Una explicación de la variación lineal de $\log P$ en función de $1/T$ se dará en el Capítulo 12.

9. La ley de Raoult es aplicable a todas las disoluciones de benceno en tolueno o de tolueno en benceno. Las presiones de vapor del tolueno puro y del benceno puro son 37 y 119 mm de Hg a 30°C , respectivamente. Calcular la presión total y las presiones parciales de cada componente sobre una disolución a 30°C , en la que la fracción molar del benceno es 0,30. Representar una gráfica para el sistema benceno-tolueno a 30°C análogo al de la Fig. 7.5.

10. La presión de vapor del benceno a 20°C es 74,7 mm de Hg. Usar esta presión de vapor con la dada en el Problema 9 para calcular el punto de ebullición normal del benceno. Ver una indicación en el Problema 8.

11. ¿Cuál es la presión parcial de vapor del agua sobre una disolución que contiene 5,0 g de urea, NH_2CONH_2 , y 100 g de agua, a 30°C ? Suponer que esta disolución obedece a la ley de Raoult.

12. ¿Cuántos gramos de alcohol metílico, CH_3OH , se necesitan para rebajar $0,50^\circ$ el punto de congelación de 100 g de agua pura?
13. Una muestra de agua impura se congela a $0,04^\circ$ por debajo del punto de congelación del agua pura. ¿Cuál es la molalidad de la impureza?
14. ¿Cuál es el peso molecular de un no-electrólito, tal que 2,95 g del mismo hacen descender el punto de congelación de 75 g de agua $1,56^\circ$?

EL AGUA

INTRODUCCIÓN

No podemos pretender en buena lógica que ningún compuesto sea más importante que todos los demás. Hay muchos compuestos que son esenciales para la vida sobre la Tierra y también otros muchos que se consideran como casi esenciales para lo que llamamos civilización. Sin embargo, el agua se considera justificadamente como el compuesto más importante en el estudio de la química y de las demás ciencias. Esto es debido a su abundancia, a sus desusadas propiedades físicas, a sus características como disolvente de otras muchas sustancias, a sus propiedades biológicas y a su desusada estructura en estado líquido y sólido.

EL AGUA Y ALGUNA DE SUS PROPIEDADES

Muchas de las propiedades físicas del agua se consideran como ordinarias en la vida diaria, pero se ve que son completamente desusadas cuando se comparan con las propiedades de otras sustancias. Por ejemplo, lo normal es que la forma sólida de la mayoría de las sustancias sea más densa que la forma líquida y se hunda en ella. Sin embargo, el hielo es menos denso que el agua líquida, sobre la que flota. Existen otras peculiaridades menos conocidas del agua que son importantes para la química.

Como un preludio al estudio del significado de los puntos de fusión y de ebullición del agua, es necesario considerar las fuerzas causantes de la existencia de los líquidos y sólidos no iónicos. Supongamos que realizamos un experimento imaginario en el que se disminuye gradualmente la temperatura de un gas que se mantiene a presión constante. La experiencia nos enseña que a cierta temperatura característica, tanto del líquido como de la presión constante particular que se haya escogido para realizar el experimento, el gas se condensa para formar un líquido. Si el líquido se enfría más aún, experimentará otra transición llamada congelación y se solidificará. Esta condensación para formar un líquido y la congelación con formación de un sólido se produce para sustancias tales como el cloruro de hidrógeno, formadas por moléculas polares y también para sustancias no polares,

tales como los gases nobles y el metano. La existencia de los gases nobles, del metano y otras muchas sustancias en estados líquido y sólido, constituye una prueba evidente de que las moléculas no polares se atraen entre sí.

La existencia de fuerzas atractivas entre las moléculas apolares fue postulada hace muchos años por Van der Waals en Holanda. Después transcurrieron unos treinta años antes de que la teoría cuántica, aplicada por London, diera una explicación de la esencia de estas fuerzas débiles, pero importantes, entre las moléculas. Se puede obtener una representación simplificada del origen de estas fuerzas considerando lo que sucede cuando se aproximan dos átomos de argón.

De acuerdo con la teoría cuántica, los electrones de los átomos de argón se encuentran desplazándose constantemente. De esta forma, cada átomo es un sistema oscilante de cargas eléctricas y posee en cada instante un pequeño momento eléctrico que indica un momento opuesto en los átomos o moléculas inmediatas, dando origen a la aparición de débiles fuerzas atractivas. Estas fuerzas atractivas son llamadas frecuentemente fuerzas de Van der Waals y son de intensidad aproximadamente proporcional al número de electrones por molécula.

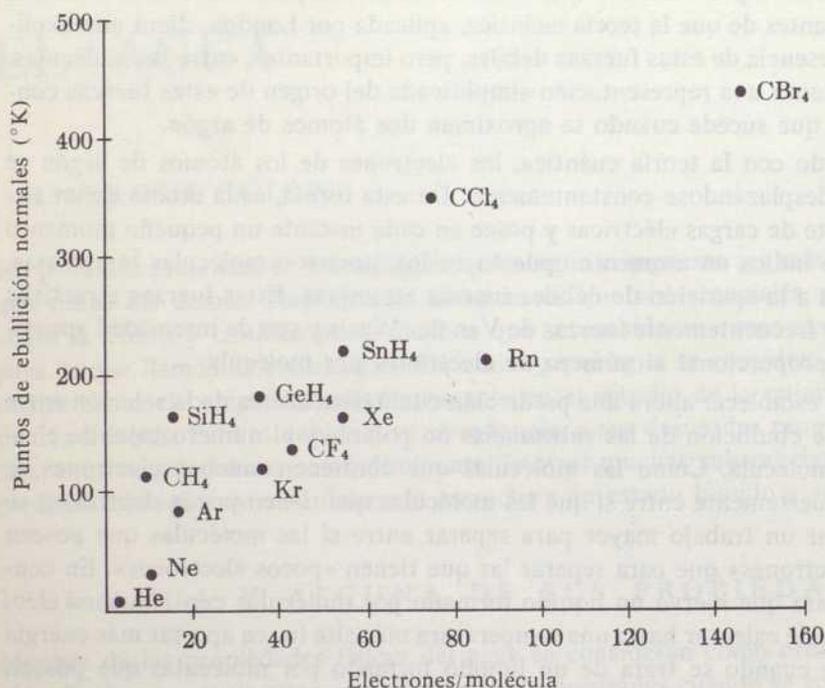
Podemos establecer ahora una predicción cualitativa acerca de la relación entre los puntos de ebullición de las sustancias no polares y el número total de electrones por molécula. Como las moléculas que contienen muchos electrones se atraen más fuertemente entre sí que las moléculas que tienen pocos electrones, se ha de realizar un trabajo mayor para separar entre sí las moléculas que poseen «muchos electrones» que para separar las que tienen «pocos electrones». En consecuencia, para que hierva un líquido formado por moléculas con «muchos electrones» se ha de calentar hasta una temperatura más alta (o sea aportar más energía térmica) que cuando se trata de un líquido formado por moléculas que posean «pocos electrones». Los datos que se han incluido en la gráfica de la Fig. 8.1 muestran la relación prevista entre el número de electrones por molécula y los puntos de ebullición de varios grupos de sustancias no polares. Nótese que la constante a de la ecuación de los gases de Van der Waals, es proporcional también al número de electrones por molécula para las moléculas no polares.

Las fuerzas atractivas intermoleculares entre las moléculas polares son más fuertes que las fuerzas de Van der Waals, como consecuencia de que los dipolos permanentes de las moléculas polares dan origen a otra fuerza atractiva que suplementa la fuerza atractiva de Van der Waals. Podemos, por tanto, predecir que los puntos de ebullición de las sustancias polares serán más altos que los puntos de fusión y de ebullición de las sustancias apolares que posean el mismo número de electrones por molécula. Esta predicción está de acuerdo con los valores de muchos puntos de ebullición conocidos.

Las mismas predicciones pueden hacerse con respecto a los puntos de fusión de los sólidos polares y no polares, y se encuentra que dichos puntos están de acuerdo con los puntos de fusión observados. Los puntos de fusión y de ebullición

FIGURA 8.1

Reproducción gráfica de los puntos de ebullición normales de algunos líquidos no polares en función del número de electrones por molécula.



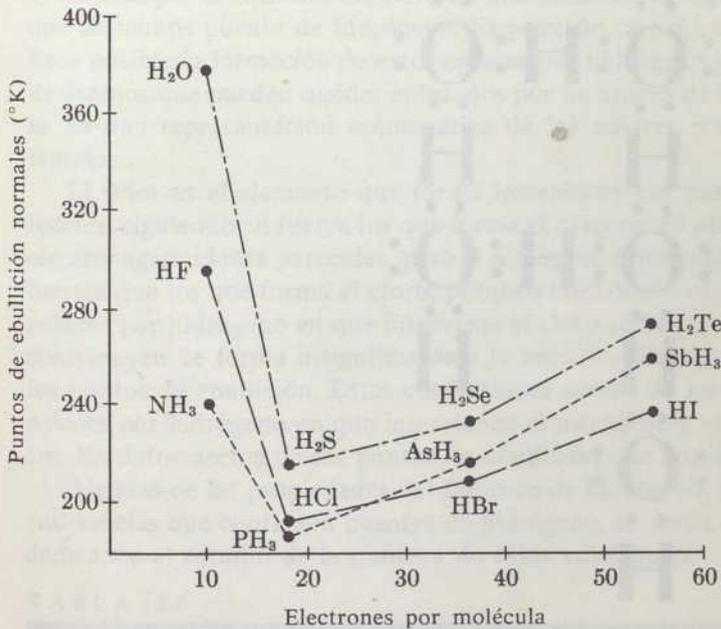
de las sustancias iónicas son, conforme a estas previsiones, más altos que los puntos de fusión y de ebullición de las sustancias polares, a causa de que las fuerzas atractivas entre los iones cargados con signos opuestos son más fuertes que las fuerzas atractivas entre moléculas polares.

En la Fig. 8.2 se han representado los puntos de ebullición de una serie de compuestos hidrogenados en función del número de electrones por molécula. Todos estos puntos de ebullición son más altos que los puntos de ebullición que se han representado en la Fig. 8.1 para compuestos no polares con el mismo número de electrones por molécula. Debe esperarse que las sustancias polares posean puntos de ebullición más altos, ya que las moléculas polares se atraen entre sí por la acción de fuerzas dipolares que actúan además de las fuerzas de Van der Waals que ejercen su acción entre las moléculas no polares.

A partir de la Fig. 8.2 podemos estimar que un agua que fuese imaginariamente «normal» debería poseer un punto de ebullición de unos 210°K que, en compara-

FIGURA 8.2

Gráfica en que se representan los puntos de ebullición normales de algunos líquidos polares en función del número de electrones por molécula.



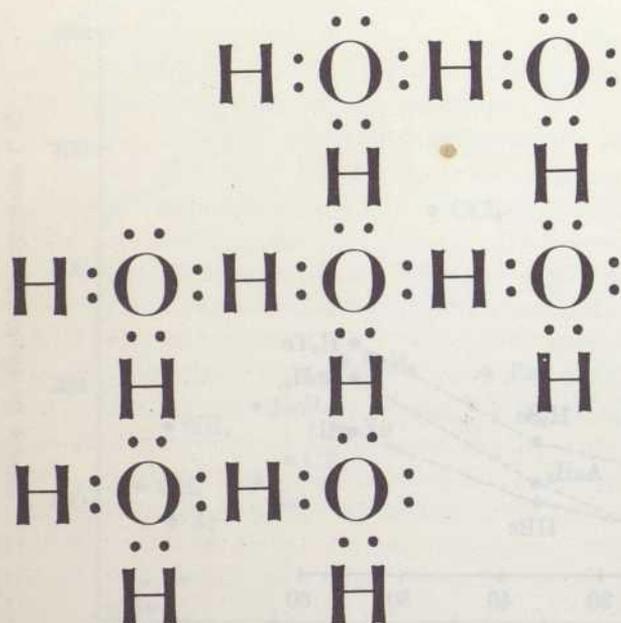
ción con el punto de ebullición real del agua, es 163° más alto. La explicación de este punto de ebullición inesperadamente alto del agua supone la existencia de una fuerza atractiva entre las moléculas de agua, que no tiene importancia en el caso del H₂S, H₂Se y H₂Te.

W. M. Latimer y W. Rodebush reconocieron la importancia general de esta fuerza atractiva «extra» y fueron los primeros que dieron una explicación de la misma. Dedujeron que entre las moléculas adyacentes de agua se forman lo que actualmente llamamos *puentes de hidrógeno*. Para que un líquido hierva, es necesario que el líquido se caliente hasta una temperatura que sea suficientemente alta para que las moléculas posean energía suficiente para escaparse, venciendo las fuerzas atractivas que las mantienen en estado líquido. Esta temperatura es más alta que la temperatura «normal» para el agua, a causa de que para romper los enlaces «extra» o enlaces de hidrógeno se necesita una mayor energía, que permita que las moléculas de agua se escapen pasando a la fase gaseosa.

También se ha demostrado que la existencia de puentes de hidrógeno está de acuerdo con las propiedades eléctricas y espectroscópicas observadas en el agua

FIGURA 8.3

Ilustración esquemática de los enlaces por hidrógeno en el agua.



y en algunas otras sustancias en las que también se forman enlaces por hidrógeno. La relación entre los puentes de hidrógeno y las propiedades eléctricas de los líquidos y la distribución espacial de las moléculas en los mismos se estudia más adelante en este capítulo y en otros. La existencia de enlaces por puentes de hidrógeno es cierta, aun cuando exista una considerable incertidumbre acerca de algunos detalles correspondientes a propiedades importantes de tales enlaces.

Las comparaciones entre los puntos de ebullición y de fusión y las demás propiedades de varias series de compuestos semejantes, demuestran que únicamente tienen importancia los puentes de hidrógeno que se forman entre átomos de oxígeno, flúor, nitrógeno y cloro, que son cuatro de los elementos más electronegativos. Se sabe, como consecuencia de los resultados de la teoría cuántica que hemos descrito en el Capítulo 4, que un átomo de hidrógeno solamente puede formar un enlace covalente en un momento dado. Por ello, no podemos imaginarnos que un átomo de hidrógeno se encuentre enlazado simultáneamente con dos átomos de oxígeno.

Cuando un átomo de hidrógeno se encuentra enlazado con un átomo de elevada electronegatividad, tal como el oxígeno, la molécula resultante es polar, lo

que indica que los electrones de enlace se distribuyen desigualmente entre los átomos de oxígeno e hidrógeno. En realidad, los átomos de hidrógeno poseen una participación tan pequeña en los electrones de enlace, que pueden considerarse como si fueran iones hidrógeno cargados positivamente. El hidrógeno, casi iónico, es atraído por el extremo negativo de una molécula de agua inmediata y forma lo que llamamos puente de hidrógeno. El pequeño tamaño del átomo de hidrógeno hace posible la formación de estos enlaces por hidrógeno y limita a dos el número de átomos que pueden quedar enlazados por un átomo de hidrógeno. En la Fig. 8.3 se da una representación esquemática de los enlaces por hidrógeno en el agua líquida.

El flúor es el elemento que forma los enlaces por puentes de hidrógeno más fuertes, siguiendo en fuerza los que forma el oxígeno. El nitrógeno y el cloro tienen electronegatividades parecidas, pero el nitrógeno forma enlaces por hidrógeno más fuertes que los que forma el cloro, porque el nitrógeno es menor que el cloro. Los enlaces por hidrógeno en que interviene el cloro son generalmente tan débiles que contribuyen de forma insignificante a la modificación de propiedades tales como los puntos de ebullición. Estas conclusiones acerca de las fuerzas relativas de los enlaces por hidrógeno en que intervienen el nitrógeno y el cloro están de acuerdo con los datos acerca de los puntos de ebullición que aparecen en la Fig. 8.2.

Algunas de las propiedades del fluoruro de hidrógeno, del amoníaco y de otras sustancias que contienen puentes de hidrógeno, se verán en capítulos posteriores dedicados al estudio de la química de estas sustancias.

TABLA 8.1

CONSTANTES DIELECTRICAS DE ALGUNOS LIQUIDOS A 25°C Y MOMENTOS
DIPOLARES DE ALGUNAS MOLÉCULAS

<i>Substancia</i>	<i>Constante dieléctrica</i>	<i>Momento dipolar (en unidades Debye)</i>
C ₆ H ₆ (benceno)	2,3	0,00
CH ₃ Cl (cloruro de metilo)	12,6	1,87
CH ₃ I (yoduro de metilo)	7,0	1,6
CHCl ₃ (cloroformo)	4,8	1,01
CCl ₄ (tetracloruro de carbono)	2,2	0,00
HCl (-15°C)	6,4	1,07
SO ₂	14,0	1,6
CH ₃ OCH ₃ (éter dimetílico)	5,0	1,30
PCl ₃	3,43	0,78
H ₂ O	78,5	1,85
CH ₃ OH (alcohol metílico)	32,6	1,70
CH ₃ CH ₂ OH (alcohol etílico)	24,3	1,69
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH (alcohol propílico)	20,1	1,68
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH (alcohol butílico)	17,1	1,67
NH ₃ (amoníaco)	16,9	1,46
H ₂ S (-80°C)	9,1	0,92

Las moléculas de agua son polares y tienen un momento dipolar que es algo mayor que los momentos dipolares de otras muchas moléculas polares. La combinación de momentos dipolares altos y de puentes de hidrógeno hace que el agua posea una *constante dieléctrica* desusadamente elevada, que tiene gran importancia para toda la química que trata de las disoluciones acuosas de electrólitos. El significado de la *constante dieléctrica* se explica en los párrafos siguientes, conjuntamente con un estudio del significado para la química de las constantes dieléctricas en disolución.

Un condensador eléctrico está formado, comúnmente, por dos láminas o placas paralelas de algún metal conductor y puede utilizarse para almacenar carga eléctrica. Entre las placas del condensador se introducen malos conductores de la electricidad que se denominan *dieléctricos*. De la misma forma que podemos almacenar más gas en un recipiente aumentando la presión, también podemos almacenar más cargas en las placas de un condensador aumentando el voltaje o la diferencia de potencial aplicado entre las placas. La carga q que puede situarse sobre las placas de un condensador determinado es directamente proporcional a la diferencia de potencial V entre las mismas. Esta ley se expresa resumidamente por

$$q = C \cdot V \quad \text{o} \quad C = \frac{q}{V} \quad (8.1)$$

en que C es la constante de proporcionalidad llamada *capacitancia*.

La capacitancia de un condensador depende del área de las placas, de la distancia entre las mismas y de la naturaleza (constante dieléctrica) del material situado entre ellas. La constante dieléctrica de un material se define como la relación entre la capacitancia de un condensador que contenga la substancia que nos interesa entre las placas y la capacitancia del mismo condensador cuando el espacio entre las placas está vacío. Este enunciado equivale a definir la constante dieléctrica del vacío como unidad. En la Tabla 8.1 se dan las constantes dieléctricas a 25°C de un cierto número de líquidos, conjuntamente con los momentos dipolares de las mismas substancias. Estos momentos dipolares se calcularon a partir de los resultados de las investigaciones de las constantes dieléctricas de estas substancias en estado gaseoso.

El comportamiento de las moléculas polares en el campo eléctrico entre las placas paralelas de un condensador se ilustra en la Fig. 8.4. Los dipolos tienden a alinearse de modo que sus extremos negativos se encuentren lo más cerca posible de la placa positiva y los extremos positivos lo más cerca posible de la placa negativa. Esta distribución neutraliza parcialmente el campo eléctrico debido a las cargas situadas en las placas del condensador y permite que se almacene más carga sobre las mismas. Por tanto, la capacitancia del condensador aumenta; la substancia situada entre las placas del condensador tendrá una constante dieléctrica mayor que la unidad.

Debemos esperar que la capacidad de las moléculas de un líquido para neutralizar la carga sobre las placas de un condensador sea aproximadamente proporcional a los momentos dipolares de las moléculas. Esta proporcionalidad no puede ser simple, ya que el alineamiento de los dipolos queda determinado no sólo por el campo que nace de las cargas situadas en las placas del condensador sino también de la interacción de los dipolos entre sí, que puede variar considerablemente de un líquido a otro. Para los nueve primeros compuestos de la Tabla 8.1 se observa una correlación satisfactoria entre el momento dipolar y la constante dieléctrica, representada por las \times en la Fig. 8.5.

También podemos apreciar a partir de la Tabla 8.1 y de la Fig. 8.5 que el agua y otras sustancias en las que debemos esperar que existan puentes de hidrógeno, representados por las \circ en la Fig. 8.5, posean constantes dieléctricas más altas que las que podrían predecirse a partir de consideraciones de momentos dipolares solamente. Esta observación es completamente consistente con nuestro punto de vista de que los enlaces por puentes de hidrógeno conducen a la asociación de las moléculas entre sí, con formación de agregados de varias moléculas que cambian constantemente en cuanto a las moléculas concretas que los forman. El momento dipolar efectivo de estas moléculas es, por término medio, considerablemente mayor que el momento dipolar de una molécula de agua aislada. Debemos esperar que si pudiésemos representar el momento dipolar medio, desconocido, del agregado de moléculas de agua en nuestro gráfico de la Fig. 8.5, el agua (y otras subs-

FIGURA 8.4

Diagramas esquemáticos de un conjunto de moléculas polares ordenadas al azar en ausencia de un campo eléctrico externo (a la izquierda) y del mismo conjunto ordenado parcialmente como consecuencia de la acción de las cargas situadas sobre las placas del condensador (a la derecha).

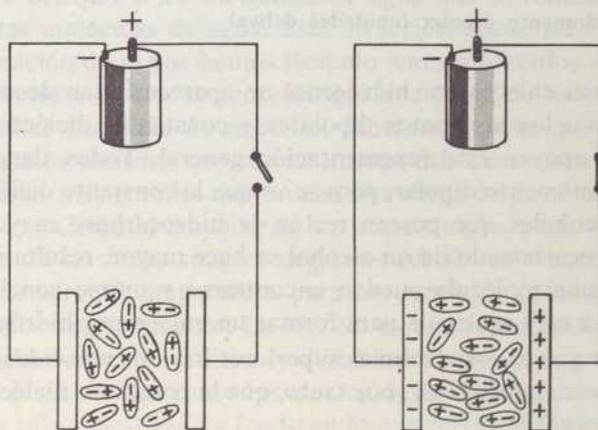
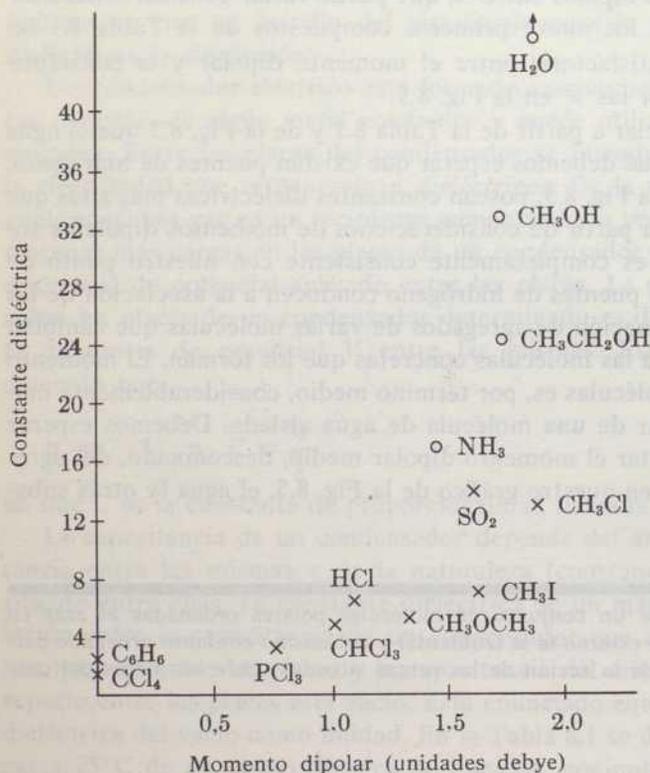


FIGURA 8.5

Representación gráfica de las constantes dieléctricas de los líquidos en función de los momentos dipolares. Las sustancias en las que es importante el enlace por puentes de hidrógeno se representan mediante círculos, mientras que aquellas en que no hay puentes de hidrógeno se representan mediante cruces.



tancias que posean enlaces por hidrógeno) no aparecería tan desusada. Los datos correspondientes a los momentos dipolares y constantes dieléctricas de los distintos alcoholes apoyan esta representación general. Todos tienen aproximadamente el mismo momento dipolar, pero se ve que la constante dieléctrica es menor para aquellos alcoholes que poseen restos de hidrocarburo mayores. A medida que el resto hidrocarbonado de un alcohol se hace mayor, resulta menos probable que los OH de una molécula puedan encontrarse y unirse con la parte de OH correspondiente a otra molécula para formar un enlace por hidrógeno. Por tanto, debemos esperar que en los alcoholes superiores haya menos enlace por hidrógeno que en los alcoholes inferiores y, por tanto, que la constante dieléctrica disminuya como realmente sucede.

El significado de la constante dieléctrica para las disoluciones que contienen iones se comprende más fácilmente en función de la ley de Coulomb, que podía haber sido usada inicialmente para definir la constante dieléctrica. De acuerdo con la ley de Coulomb, la fuerza f entre dos partículas separadas por la distancia d y dotadas de las cargas q_1 y q_2 , viene dada por la ecuación

$$f = q_1 q_2 / \epsilon d^2 \quad (8.2)$$

en que ϵ representa la constante dieléctrica del medio que rodea a las partículas. Si las cargas que hay sobre las partículas son de signos opuestos, la fuerza es atractiva y f es negativa. La ecuación (8.2) indica además que la fuerza entre dos cargas situadas a una distancia determinada, decrece a medida que aumenta la constante dieléctrica del medio. Si partimos de dos partículas de cargas opuestas situadas una junto a otra, el trabajo realizado para separarlas decrece a medida que aumenta la constante dieléctrica del medio.

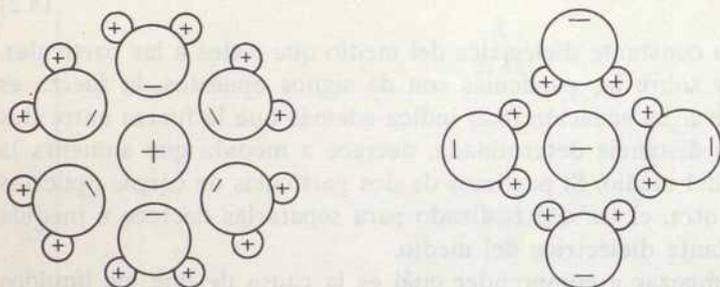
Ahora podemos empezar a comprender cuál es la causa de que los líquidos que posean constantes dieléctricas elevadas sean los mejores disolventes para los electrólitos. Supongamos que pudiéramos partir de dos iones separados, uno de sodio y otro de cloro, en una serie de disolventes distintos. La ecuación (8.2) nos dice que la fuerza atractiva que tiende a unir a estos iones es mayor cuando se encuentra en un medio de constante dieléctrica baja que cuando está en un medio de constante dieléctrica elevada. Los iones poseen máxima probabilidad de permanecer separados en los medios de constante dieléctrica elevada lo que en parte (SÓLO EN PARTE) explica el gran poder disolvente del agua para las sustancias iónicas.

Un efecto relacionado con éste, que contribuye a explicar la estabilidad de las disoluciones acuosas de los electrólitos es la formación de *hidratos* de los iones. *Un ion hidratado* es un agregado formado por un ion y una o más moléculas de agua inmediatas. El campo eléctrico que existe en torno a cada ion en una disolución tiende a orientar a las moléculas de agua que lo rodean y a atraer a un extremo de estas moléculas de agua. Esta atracción puede ser tan fuerte que conduzca a la formación de lo que hemos llamado iones hidratados. Como el campo que existe en torno a un ion es proporcional a la carga del mismo e inversamente proporcional al cuadrado de su radio, debemos esperar que los iones pequeños y muy cargados sean los que se encuentren más fuertemente hidratados, mientras que los iones más grandes que posean una carga de un sólo electrón sean los menos hidratados. Como la mayoría de los iones simples positivos son menores que la mayoría de los iones simples negativos (el K^+ es menor que el Br^-), la hidratación suele ser más importante para los iones cargados positivamente que para los cargados negativamente. La Fig. 8.6 es una representación esquemática de la hidratación de un ion positivo y de un ion negativo.

La figura 8.7 representa alguno de los efectos de la hidratación en la química del Cr^{+++} , que ha sido investigada a fondo en lo que respecta a la hidratación.

FIGURA 8.6

Representaciones esquemáticas de la hidratación de un ion positivo y de un ion negativo. El extremo de una molécula de agua (dipolar) formado por el átomo de oxígeno (negativo) es atraído por los iones positivos. El extremo (positivo) formado por los átomos de hidrógeno es atraído por los iones negativos.



El número de moléculas de agua que pueden situarse en la primera capa en torno a un ion suele denominarse *índice de coordinación* o de *hidratación* de dicho ion. No hay métodos completamente satisfactorios para determinar este número para la mayoría de los iones en disolución. Las fuerzas entre los iones y las moléculas de agua, que son causa de la hidratación, son sin embargo suficientemente fuertes para que muchos iones retengan una capa de moléculas de agua en torno a ellos cuando se precipitan los cristales a partir de la disolución. Por ejemplo, el $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(s)$ puede obtenerse por evaporación de una disolución de cloruro de magnesio. Como cada ion magnesio está rodeado en el cristal por seis moléculas de agua, es razonable *suponer* que el índice de hidratación del ion magnesio en disolución es seis.

La disociación del agua en iones hidrógeno y oxhidrilo es otra propiedad importante del agua que tenemos que estudiar. Ya hemos mencionado que el agua es un mal conductor de la electricidad. La pequeña conductividad residual del agua, aun de la más pura, indica que en el agua pura existen algunos iones, pocos, que se encuentran presentes de una forma natural. La presencia de estos iones se explica admitiendo la disociación, o ionización del agua, que tiene lugar tal como queda indicado por la ecuación

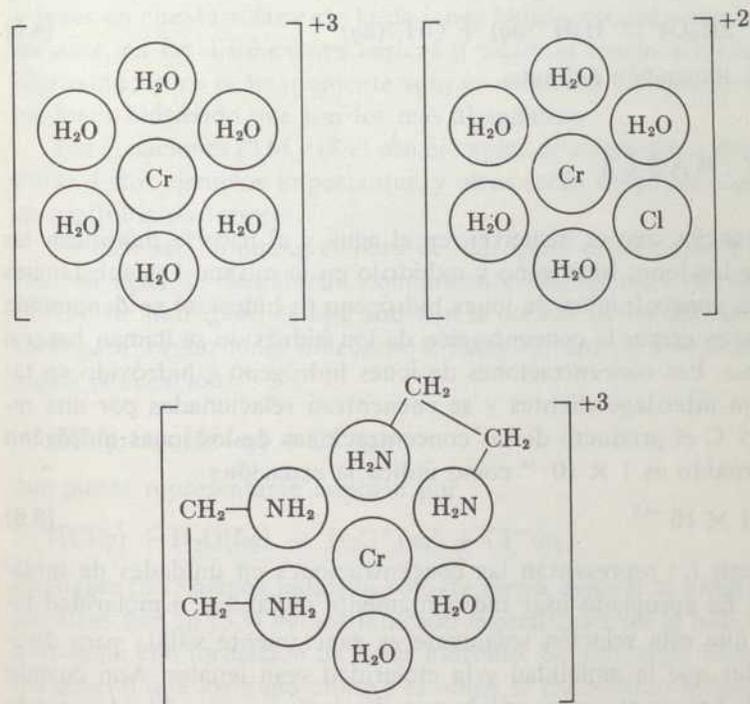


Sólo una pequeña fracción de las moléculas de agua se ionizan para formar iones hidrógeno e hidróxido. En el agua pura, a 25°C , las concentraciones de iones hidrógeno o hidróxido, son 1×10^{-7} molal.

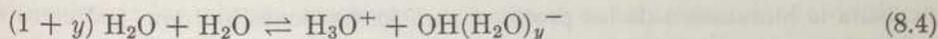
Tanto los iones hidrógeno, como los iones hidróxido se encuentran hidratados en disolución acuosa y pueden representarse por $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_x^+$ y $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_y^-$, en

FIGURA 8.7

Ilustraciones que representan las siguientes especies derivadas del Cr^{+3} , $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{+2}$ y $\text{Cr}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2^{+3}$. La etilendiamina, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, se representa por *en*. Las propiedades de los iones que sólo difieren en las especies enlazadas a los átomos centrales suelen ser, con frecuencia, completamente diferentes. Por ejemplo, el $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ es violeta y el $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{+2}$ es verde.



que x e y representan los números correspondientes de moléculas de agua. Algunas pruebas indican que la especie más importante derivada de los iones hidrógeno en disolución acuosa es la que llamamos monohidrato, representándola por $\text{H}(\text{H}_2\text{O})^+$, o más frecuentemente por H_3O^+ , dándole el nombre de ion *hidronio*. Es más realista, aun cuando más complicado, volver a escribir la ecuación más simple (8.3) de la siguiente forma:



Aún escribimos $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_y^-$, porque desconocemos el índice de hidratación verdadero del ion hidróxido.

Las ecuaciones, tales como la (8.3) en que se ignora la hidratación, son adecuadas para ciertos fines. En otros casos es necesario indicar de forma general que los iones se encuentran hidratados en disolución acuosa escribiendo (*aq*) des-

pués del símbolo del ion o especie disuelta a que nos referimos, para indicar que se encuentran en disolución acuosa e hidratados de cierta forma que o no tiene importancia concretar o es desconocida. En otros casos, especialmente cuando nos interesan las propiedades de los ácidos se acostumbra a indicar de forma específica la hidratación de los iones hidrógeno en disolución, indicando sólo de forma general el estado hidratado de los demás iones. Así, escribiremos



para representar la ionización del agua.

ACIDOS Y BASES

Hay muchas sustancias que se disuelven en el agua y al hacerlo modifican las concentraciones de los iones hidrógeno y oxhidrilo en la misma. Las sustancias que hacen crecer la concentración de iones hidrógeno (o hidronio) se denominan *ácidos* y las que hacen crecer la concentración de ion hidróxido se llaman *bases* o sustancias *alcalinas*. Las concentraciones de iones hidrógeno e hidróxido en tales disoluciones son interdependientes y se encuentran relacionadas por una relación simple. A 25°C el producto de las concentraciones de los iones hidrógeno y de los iones hidróxido es 1×10^{-14} como indica la ecuación:

$$(\text{H}^+)(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-14}. \quad (8.6)$$

en que los paréntesis () representan las concentraciones en unidades de molalidad o molaridad. Es apropiado usar indistintamente molalidad o molaridad teniendo en cuenta que esta relación solamente es exactamente válida para disoluciones tan diluídas que la molalidad y la molaridad sean iguales. Aun cuando la relación (8.6) sólo sea exactamente válida para disoluciones muy diluídas, puede utilizarse como una aproximación buena con respecto al comportamiento de las disoluciones moderadamente concentradas. Algunos de los métodos más sencillos entre los utilizados para realizar cálculos más exactos para las disoluciones más concentradas se estudiarán en capítulos posteriores.

Debe tenerse bien en cuenta, que (H^+) y (OH^-) en (8.6) representan las concentraciones de los iones hidratados, tal y como realmente existen, conozcamos o no los detalles referentes a la hidratación. Así, si deseamos indicar de forma explícita la hidratación de los protones para formar iones hidronio podremos escribir (8.6) en la siguiente forma:

$$(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-14}. \quad (8.7)$$

Vemos que la ecuación (8.6) (o bien la 8.7) es satisfecha por las concentraciones de los iones hidrógeno e hidróxido en agua pura, en la que se ha determinado que ambas valen 1×10^{-7} M. La concentración de ion hidrógeno en las disolu-

ciones ácidas debe ser mayor que $1 \times 10^{-7} M$ y (8.6) nos indica que la concentración de iones hidróxido debe decrecer cuando se aumenta la concentración de iones hidrógeno.

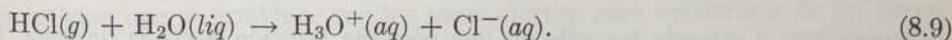
Una disolución ácida contiene iones hidrógeno e iones hidróxido; pero como la concentración de iones hidrógeno es mucho mayor que la de iones hidróxido en dichas disoluciones, se suele desprestigiar la concentración de iones hidróxido y tener en cuenta solamente la de iones hidrógeno, más numerosos. De forma semejante, en las disoluciones básicas o alcalinas tenemos iones hidrógeno e iones hidróxido; pero ordinariamente sólo es necesario considerar la concentración de los iones hidróxido que son los más abundantes.

Las ecuaciones (8.6) y (8.7) son ejemplos de expresiones de constantes de equilibrio. Estos ejemplos importantes, y otros serán definidos, discutidos y aplicados en capítulos posteriores.

Es bien sabido que el cloruro de hidrógeno es un ácido y las disoluciones de HCl en agua se denominan comúnmente disoluciones de ácido clorhídrico. El cloruro de hidrógeno es una substancia dotada de enlaces covalentes que se disocia para formar iones hidrógeno e iones cloruro en disolución acuosa, tal como indica la ecuación



que puede representarse también por

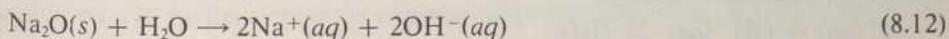
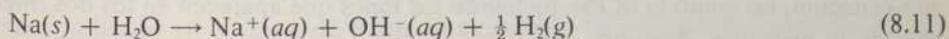


Mediante (8.8) hemos indicado sólo de forma general la hidratación de los iones, mientras que en (8.9) hemos indicado específicamente la hidratación de los iones hidrógeno con formación de iones hidronio. Sin embargo, hemos indicado de forma general que los iones cloruro también se encuentran hidratados.

El hidróxido sódico es una base bien conocida. Se disuelve fácilmente en el agua, tal como indica la ecuación



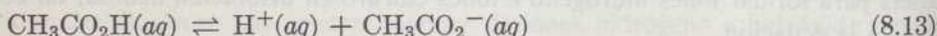
mediante la que indicamos sólo de forma general la hidratación de los iones sodio e hidróxido. El sodio y otros metales del grupo I de la Tabla periódica se denominan *metales alcalinos*, porque todos estos metales, así como los óxidos e hidróxidos de los mismos, reaccionan o se disuelven en el agua dando disoluciones alcalinas. Para ilustrar estas reacciones damos a continuación ecuaciones ajustadas correspondientes a la reacción del sodio metálico y del óxido de sodio con el agua.



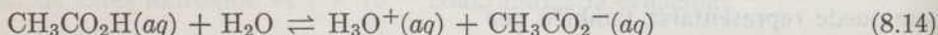
Los datos de la Tabla 7.2 indican que el cloruro de hidrógeno acuoso y el hidróxido sódico se encuentran completamente ionizados en disolución acuosa y se llaman por ello electrólitos fuertes, o más específicamente un ácido fuerte y una base fuerte. Se conocen también otros ácidos y bases fuertes que se usan frecuentemente en el laboratorio y en la industria.

Ya hemos indicado que algunas sales se encuentran incompletamente disociadas, incluso en disolución diluída, y por ello se denominan electrólitos débiles, lo que sugiere que puede haber electrólitos débiles entre los ácidos y las bases. Entre los ácidos y las bases hay realmente un número considerable de tales electrólitos débiles.

El ácido acético es un ácido débil común. Incluso en disolución diluída no todas las moléculas del ácido acético disueltas por el agua se encuentran disociadas en iones hidrógeno y acetato. En realidad la mayoría de las moléculas de ácido acético que se disuelven en el agua permanecen como moléculas de ácido acético y sólo una pequeña fracción se disocia para formar iones. Esta disociación parcial se ilustra diciendo que el proceso representado por la ecuación

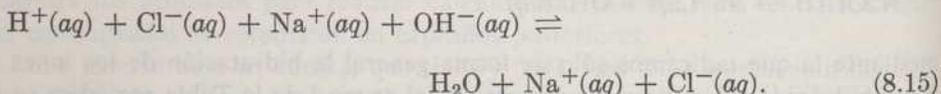


o por



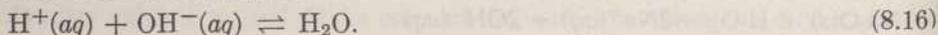
es incompleto o procede tan sólo en una pequeña fracción hacia la derecha. En capítulos posteriores veremos que resulta útil aplicar el concepto de equilibrio químico y la constante de equilibrio al cálculo de las propiedades de las disoluciones de ácido acético.

Una de las características de muchos ácidos y bases, sean fuertes o débiles, es que reaccionan entre sí para formar sales y agua. Por ejemplo, la reacción del ácido clorhídrico con hidróxido sódico para formar sal común y agua se ilustra mediante la ecuación



El cloruro sódico sólido puede separarse de esta disolución evaporando el agua, pero mientras la sal se encuentra en disolución existe en forma de iones separados y así debe representarse en la ecuación.

Algunas veces la sal que se forma por la reacción de neutralización de un ácido con una base carece de importancia. En tales casos es posible simplificar una ecuación, tal como la (8.15), tachando los iones que aparecen en los dos miembros de la ecuación, dejando



La ecuación (8.16) es la inversa de la (8.3) que representa la disociación del agua. Como el agua está muy poco disociada para formar iones, debemos esperar que los iones hidrógeno y los iones hidróxido tengan suficiente afinidad el uno por el otro y que reaccionen entre sí casi por completo para formar agua.

La discusión precedente de los ácidos y las bases en función de los iones hidrógeno hidratados y de los iones hidróxido está limitada a las disoluciones o sistemas acuosos y no es aplicable a la química, en amoníaco líquido o en otros sistemas no acuosos. Además, la explicación que acabamos de dar no es completamente satisfactoria para comprender la basicidad de las disoluciones de sulfuro sódico, de acetato de sodio o de amoníaco. Por tanto, para muchos fines resultará útil y para ciertos propósitos casi esencial el establecer una definición más general de los conceptos de ácido y base.

En 1923 J. N. Bronsted (en Dinamarca) y T. M. Lowry (en Inglaterra) propusieron que un ácido es una sustancia capaz de ceder un protón a cualquier otra sustancia. Una base, en el sistema de Bronsted-Lowry es una sustancia que acepta un protón. Un ácido es un dador de protones y una base una aceptor de protones.

El cloruro de hidrógeno es un ácido porque cede un protón a una molécula de agua para formar un ion hidronio. El agua es la base en esta reacción. De forma semejante el ácido acético es un ácido porque puede ceder un protón a una molécula de agua para formar un ion hidronio. Los iones acetato y cloruro son bases porque pueden aceptar protones para formar cloruro de hidrógeno y moléculas de ácido acético. El agua es una base más fuerte que el ion cloruro ya que vence en la competición que se establece con los iones cloruro para apoderarse de los protones en disolución acuosa como indica la ausencia de moléculas de HCl en tales disoluciones. El ion acetato, sin embargo, es una base más fuerte que el agua ya que vence ampliamente en la competición por los protones, tal como lo demuestra la pequeña extensión de la reacción (8.14).

Cuando se añade acetato sódico al agua, los iones acetato, siendo bases necesitan protones. Las moléculas de agua tienen protones que pueden perder. Hemos demostrado anteriormente que los iones acetato son más básicos que las moléculas de agua, de modo que podemos predecir que algunos de los iones acetato serán capaces de aceptar protones de las moléculas de agua. Como las moléculas de agua que han perdido un protón se convierten en iones hidróxido, decimos que la disolución de acetato sódico es básica o alcalina.

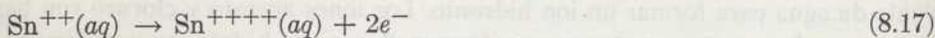
En capítulos posteriores tendremos ocasión de volver sobre las consideraciones cualitativa y cuantitativa de las fuerzas de los ácidos y de las bases en el agua y en otros disolventes.

REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN EN DISOLUCIONES ÁCIDAS

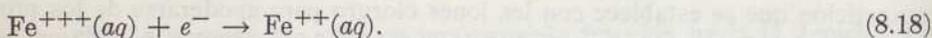
Hemos indicado en el Capítulo 6 que una reacción de oxidación-reducción es una reacción en que varios elementos experimentan un cambio en su estado de oxida-

ción. Un aumento del índice de oxidación corresponde a una pérdida de electrones mientras que una disminución del estado de oxidación es la consecuencia de una ganancia de electrones. La oxidación es un aumento en el estado de oxidación, mientras que la reducción es una disminución del mismo. La relación específica de estas afirmaciones con la química del oxígeno se expone más adelante en este capítulo y en el siguiente. Por ahora será suficiente que se comprenda que el número de electrones perdidos debe ser igual al número de electrones ganados en cualquier reacción de oxidación-reducción. Este balance, o cancelación del número de electrones constituye la base de todos los métodos sistemáticos para ajustar reacciones de oxidación-reducción como ya vimos brevemente en el Capítulo 6.

La aplicación del principio del ajuste de las ecuaciones de oxidación-reducción igualando el número de electrones ganados y perdidos, se ilustrará de nuevo ajustando la ecuación correspondiente a la oxidación de los iones estannosos a estannicos por medio de iones férricos, que se reducen a iones ferrosos. Comenzaremos escribiendo lo que se llaman las ecuaciones de las *semi-reacciones*, ecuaciones correspondientes a las reacciones en que se manifiesta la pérdida de los electrones por los iones estannosos y la ganancia de electrones por los iones férricos. Las semi-reacciones son

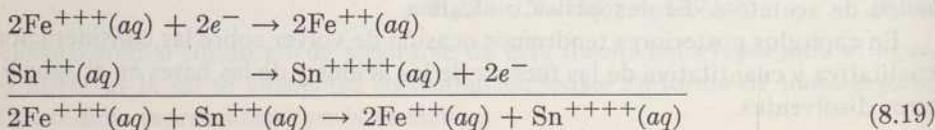


y



Estas semi-reacciones están ajustadas apropiadamente ya que cada una de ambas contienen en ambos miembros el mismo número de átomos y de cargas netas.

Para obtener una reacción completa y ajustada para la oxidación de los iones estannosos a iones estannicos por los iones férricos (equivalente a la reducción de los iones férricos a iones ferrosos por los iones estannosos), debemos sumar las dos ecuaciones correspondientes a las semi-reacciones, de modo que queden igualados los electrones perdidos y ganados. Esta operación puede realizarse multiplicando la semi-reacción correspondiente al hierro por dos, antes de sumarla a la semi-reacción correspondiente al estaño. Obtendremos



que está ajustada con respecto al número de átomos de cada elemento y a la carga neta de ambos miembros de la ecuación.

La ecuación (8.19) indica que el estaño es oxidado del estado +2 al estado +4 y que el hierro se reduce del estado +3 al +2. Como los iones férricos son la

causa de que los iones estannosos sean oxidados, los llamamos *agente oxidante*, en esta reacción. De forma semejante llamamos a los iones estannosos *agente reductor* en dicha reacción. El agente oxidante es reducido siempre y el agente reductor es oxidado siempre.

La ecuación (8.19) está incompleta ya que no expresa la presencia de iones cargados negativamente aun cuando sabemos que debe haber un número suficiente de los mismos para hacer que la carga neta de la disolución sea cero. Es completamente apropiado y frecuentemente ventajoso excluir de las ecuaciones los iones que no sufran cambios durante la reacción, tal como hemos hecho al ajustar la ecuación (8.19). Las ecuaciones de reacción en que solamente se representen las especies que han sufrido cambios se llaman reacciones netas.

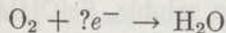
Muchas reacciones de oxidación-reducción tienen lugar en disolución ácida. Las ecuaciones correspondientes a muchas de estas reacciones no pueden ajustarse de una forma tan simple (8.19) ya que la reacción produce o consume iones hidrógeno. Por ejemplo, los iones ferrosos son oxidados a iones férricos en disolución ácida por el oxígeno. El oxígeno (en estado de oxidación cero) se reduce a oxígeno del agua (estado de oxidación -2).

Empezamos escribiendo las ecuaciones que representan las semi-reacciones de ganancia de electrones por el oxígeno y pérdida de electrones por los iones ferrosos. La semi-reacción correspondiente al hierro es:



que como se ve es la inversa del (8.18). En esta reacción los iones ferrosos se oxidan a iones férricos, mientras que en la reacción entre el hierro y el estaño, considerada anteriormente, los iones férricos eran reducidos a iones ferrosos.

Ahora debemos representar la semi-reacción correspondiente a la transformación del oxígeno en agua



a base de saber que el oxígeno actúa como agente oxidante y que se reduce con formación de agua. (Recordemos que la oxidación corresponde a una ganancia de electrones.) El número de átomos de oxígeno debe ser el mismo en los dos miembros, lo que puede lograrse multiplicando por dos el miembro de la derecha que se convierte en $2\text{H}_2\text{O}$. Pero después habremos de añadir cuatro hidrógenos a la izquierda, sin poder escribir 2H_2 , ya que las moléculas H_2 no intervienen en esta reacción. Por ello debemos añadir $4\text{H}^{+}(\text{aq})$ a la izquierda. Esta adición es razonable ya que la reacción se verifica en medio ácido en el que abundan los iones hidrógeno como reactivos. Reuniendo toda esta información, escribimos:

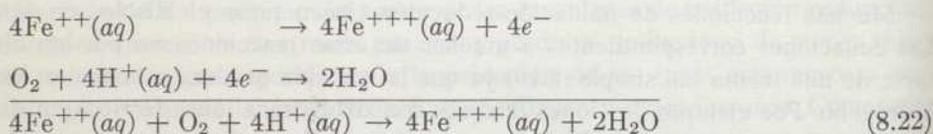


en que el ? indica que debemos indicar aún el número de electrones ganados por cada molécula de oxígeno. Para hacer que la semi-reacción esté ajustada desde

un punto de vista eléctrico, es necesario que el coeficiente que precede a e^- sea 4. Teniendo en cuenta que cada átomo de oxígeno que está en el estado de oxidación cero se reduce al estado de oxidación -2 , vemos que se requieren $2 \times 2 = 4$ electrones por molécula de hidrógeno. La semi-reacción completa de transformación del oxígeno en agua es



Como la semi-reacción del hierro supone solamente la intervención de un electrón, debemos multiplicarla por 4 para obtener una semi-reacción que pueda sumarse con la semi-reacción correspondiente a la transformación del oxígeno en agua para que queden cancelados todos los electrones. De esta forma obtenemos:

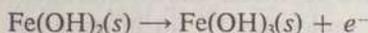


que está ajustada eléctrica y materialmente.

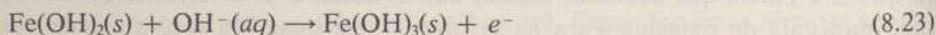
REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN EN DISOLUCIONES BASICAS

Hemos escrito una ecuación ajustada correspondiente a la oxidación del hierro del estado $+2$ al estado $+3$ por el oxígeno en disolución ácida. El oxígeno puede oxidar también al hierro del estado $+2$ al estado $+3$ en disolución básica y ahora nos proponemos escribir una ecuación ajustada correspondiente a esta reacción. Primeramente habremos de considerar el estado del hierro al principio y al final de la reacción. En lugar de tener iones $\text{Fe}^{++}(\text{aq})$ en disolución, tendremos el hidróxido ferroso, ligeramente soluble, $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$, en contacto con una disolución básica y al final se formará el hidróxido férrico, muy poco soluble, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$, también en contacto con la disolución básica. El oxígeno que oxida al hierro del estado $+2$ al estado $+3$ debe reducirse del estado de oxidación cero al estado de oxidación -2 , en forma de agua o de iones hidróxido.

Comenzaremos por escribir todo lo que podamos de la semi-reacción de oxidación del hierro que es

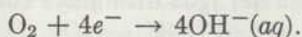


escribiendo un electrón a la derecha, pues el hierro es oxidado (pierde electrones). Esta ecuación incompleta de la semi-reacción debe ajustarse añadiendo de forma adecuada agua, iones hidróxido o ambos productos, pero no mediante iones hidrógeno. Añadiendo un $\text{OH}^-(\text{aq})$ al miembro de la izquierda se logra lo que se desea, en este caso, de modo que obtendremos

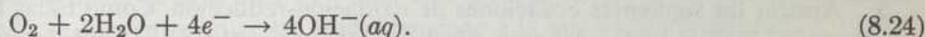


Ahora debemos escribir la semi-reacción correspondiente al oxígeno en disolución básica. Esta ecuación es necesariamente diferente de la ecuación (8.21) correspondiente en un medio ácido ya que en las disoluciones básicas debemos escribir las ecuaciones en función de los iones hidróxido más bien en función de los iones hidrógeno.

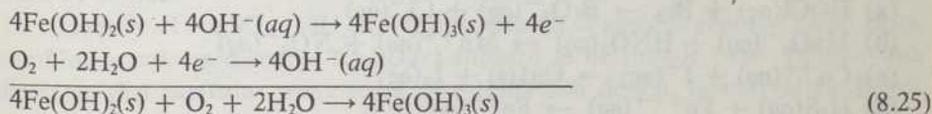
Para empezar podemos escribir:



En este caso sabemos que tienen que aparecer electrones a la izquierda ya que el oxígeno gana electrones cuando oxida a alguna sustancia: Como sabemos que cada átomo de oxígeno puede ganar dos electrones, escribimos $4e^-$. También sabemos que deben existir $4\text{OH}^-(aq)$ a la derecha para equilibrar la carga de los $4e^-$ de la izquierda. Además, sabemos que deberemos añadir $\text{OH}^-(aq)$ o H_2O [pero no $\text{H}^+(aq)$] en la cantidad que sea necesaria para ajustar la ecuación correspondiente a la semi-reacción. Podemos ajustar el número de átomos de oxígeno e hidrógeno añadiendo $2\text{H}_2\text{O}$ a la izquierda, con lo que obtendremos



El último paso es sumar las ecuaciones de las semi-reacciones (8.23) y (8.24) de modo que se cancelen los electrones. Este paso se realiza multiplicando (8.23) por 4 y sumando el resultado con (8.24), con lo que obtendremos

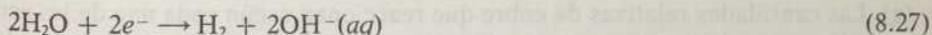


que está ajustada.

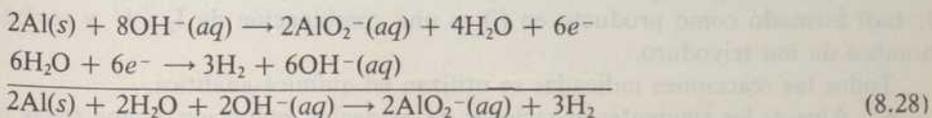
Consideremos ahora la reacción del aluminio metálico con una disolución acuosa de una base fuerte. El aluminio se oxida a $\text{AlO}_2^-(aq)$ y el hidrógeno del agua o del ion hidróxido se reduce desde el estado de oxidación +1 al estado de oxidación cero. Las ecuaciones correspondientes a las semi-reacciones son



y



La primera se multiplica por dos y la segunda por tres. Después se suman, con lo que se obtiene



que está ajustada adecuadamente en cuanto a cargas y materiales.

PROBLEMAS

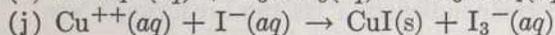
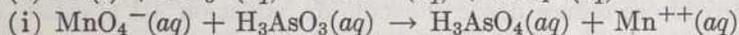
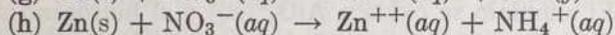
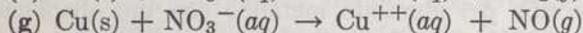
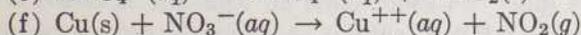
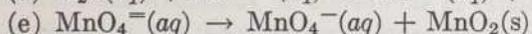
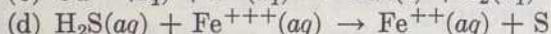
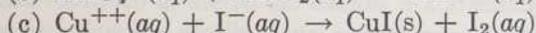
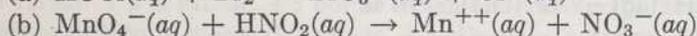
1. El oxígeno puede oxidar al $\text{Fe}^{++}(\text{aq})$ a $\text{Fe}^{+++}(\text{aq})$ en disolución ácida, tal como indica (8.22). ¿Cuántos gramos de oxígeno se consumirán para oxidar 150 ml de una disolución 0,43 molar de cloruro ferroso a cloruro férrico en una disolución acidificada con ácido clorhídrico?

2. ¿Cuál es la causa de que la constante dieléctrica del agua disminuya cuando aumenta la temperatura?

3. ¿Cuáles son los índices de oxidación de los átomos distintos del de oxígeno en cada una de las siguientes sustancias: CrO_4^- , UO_2^{++} , SO_3^- , SO_4^- , HSO_4^- , NO_3^- , NO_2^- ?

4. Comparar la fuerza atractiva que existe entre un ion sodio y un ion cloruro, situados a una distancia de 20 angstroms en el seno de agua y en el de etanol. Hacer la misma comparación para el ion magnesio y para el ion sulfato. ¿Qué *sugiere* esta comparación acerca de las solubilidades relativas del NaCl y del MgSO_4 en el agua y en el alcohol?

5. Ajustar las siguientes ecuaciones de oxidación-reducción. Como todas tienen lugar en medio ácido, deberán añadirse $\text{H}^+(\text{aq})$ y H_2O , en donde resulte apropiado. Indicar cuáles son las sustancias que son oxidadas y cuáles son los agentes oxidantes en cada reacción.



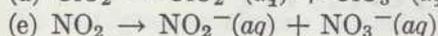
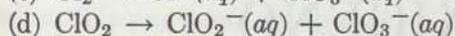
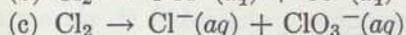
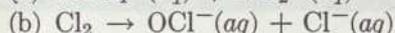
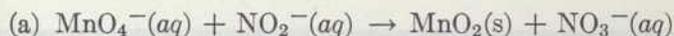
Cuando reacciona el cobre con el ácido nítrico se producen las reacciones (f) y (g). Las cantidades relativas de cobre que reaccionan según cada una de las ecuaciones dependen de la concentración del ácido y de la temperatura de la disolución.

La reacción (c) se produce cuando hay un exceso de $\text{Cu}^{++}(\text{aq})$ en disolución, mientras que la (j) se produce si hay exceso de $\text{I}^-(\text{aq})$ en la disolución. El ion $\text{I}_3^-(\text{aq})$ formado como producto en (j) es una combinación de I_2 e I^- y recibe el nombre de ion triyoduro.

Todas las reacciones indicadas se utilizan en química analítica.

6. Ajustar las siguientes ecuaciones de oxidación-reducción. Como todas tienen lugar en medio básico, se deben añadir $\text{OH}^-(\text{aq})$ y H_2O donde sea apropiado.

Indicar cuáles son las sustancias que se oxidan, cuáles las que se reducen y cuáles son los agentes oxidantes y reductores en cada una de las reacciones.



La reacción (b) tiene lugar cuando se hace burbujear el cloruro a través de una solución fría de una base fuerte. La reacción (c) cuando el cloruro se hace pasar a través de una solución caliente de una base fuerte.

7. Deducir de una comparación de 5(a) y 6(b) si el ácido hipocloroso es fuerte o débil con respecto a una disociación completa en iones. Hacer una deducción semejante para el ácido nitroso comparando 5(b) y 6(a).

8. Supongamos que la capacitancia de un condensador determinado es C_1 cuando se llena de agua a 25°C . ¿Cuál será la capacitancia del mismo condensador cuando se encuentre entre las placas benceno a la misma temperatura?

9. ¿Cuántos iones $\text{H}^+(aq)$ hay en una gota de ácido clorhídrico 1,0 molar? El volumen de la gota se supone que es 0,05 ml.

10. Muchas sales pueden precipitarse de sus disoluciones acuosas añadiendo alcohol. ¿Por qué?

11. Cuando el $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(s)$ se disuelve en el agua se absorbe calor, pero, en cambio, cuando se disuelve $\text{Na}_2\text{SO}_4(s)$ anhidro se desprende calor. Sugerir una explicación. (En capítulos posteriores se estudia con detalle la energética de varios procesos químicos.)

12. ¿Por qué es razonable decir que el HCl se ioniza cuando se disuelve en el agua, pero es incorrecto decir que el NaCl se ioniza cuando se disuelve?

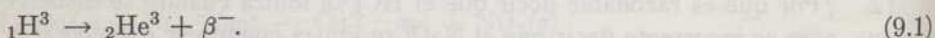
HIDRÓGENO, OXÍGENO Y AZUFRE

INTRODUCCIÓN

El hidrógeno, el oxígeno y el azufre son tres elementos abundantes y comunes. Los átomos de estos elementos se combinan con los átomos de la mayoría de los demás elementos para formar muchos compuestos. En este capítulo estudiaremos algunas de las propiedades del hidrógeno, oxígeno y azufre puros y unos cuantos de los compuestos importantes de los mismos.

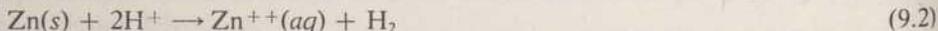
HIDRÓGENO

Se conocen tres isótopos del hidrógeno. El isótopo más ligero con un peso atómico de 1,0 es con mucho el más común. El hidrógeno de peso atómico 2,0, llamado hidrógeno pesado o deuterio, es mucho menos abundante, habiendo unas 5000 veces más hidrógeno ordinario que deuterio. El tritio, el isótopo de peso atómico 3,0, es radioactivo y se desintegra con un período de semidesintegración de doce años, dando un isótopo poco común del helio, según se representa por



El hidrógeno molecular se presenta tan sólo en una proporción diminuta en la atmósfera de la Tierra. Sin embargo, los compuestos de hidrógeno son tan abundantes que los átomos de hidrógeno en varios estados de combinación química se encuentran entre los átomos más abundantes de la corteza terrestre (los últimos veinte kilómetros aproximadamente). Aun cuando la mayor parte del hidrógeno se encuentra en forma de agua, también existen como productos naturales otros muchos compuestos importantes que contienen hidrógeno.

El hidrógeno se prepara de forma conveniente en el laboratorio, por reacción del cinc con un ácido (con frecuencia ácido clorhídrico) tal como indica la ecuación neta



El hidrógeno puede obtenerse también por reacción del aluminio con una disolución básica, tal como se representa mediante la ecuación (8.28).

El hidrógeno se prepara con frecuencia industrialmente mediante la reacción de carbón caliente (cok o carbón) con vapor. La ecuación ajustada es



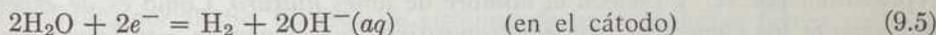
La mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono resultante puede usarse como combustible y se llama *gas de agua*.

El hidrógeno se obtiene también industrialmente como un subproducto del cracking de los hidrocarburos del petróleo en las refinerías de gasolina.

Se puede obtener hidrógeno muy puro por electrólisis del agua. Como el agua pura es un mal conductor de la electricidad, se le añaden hidróxido de sodio o ácido sulfúrico antes de electrolizarla. Si se usan electrodos inertes para realizar la electrólisis, la ecuación neta ajustada correspondiente a la reacción es



El hidrógeno se desprende en el *cátodo* y el oxígeno en el *ánodo*. El *cátodo* es el electrodo que cede electrones y el *ánodo* el electrodo que los acepta de la disolución. Las reacciones catódica y anódica, son

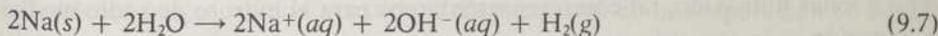


y



cuando se añade hidróxido de sodio como electrólito. Aun cuando el Capítulo 16 se dedicará a un estudio detallado de la electrólisis y de las reacciones en los electrodos, debemos reconocer ahora la semejanza de las ecuaciones de las semi-reacciones usadas en el ajuste de las ecuaciones de oxidación-reducción y las reacciones electródicas que tienen lugar en las baterías o pilas electrolíticas.

El hidrógeno es también un producto de la reacción de varios metales electropositivos con el agua. El sodio y los otros metales alcalinos reaccionan vigorosamente con el agua, tal como indica la ecuación



Esta reacción va acompañada del desprendimiento de una cantidad de calor tan grande que el hidrógeno usualmente se calienta suficientemente para reaccionar explosivamente con el oxígeno del aire. Esta reacción del hidrógeno y el oxígeno para formar agua es la causa del ruido y de la luz que suelen ir asociados con la reacción del sodio o del potasio con el agua.

La reacción del hidrógeno con el oxígeno se usa en el soplete oxiacetilénico para cortar y soldar metales. En la fabricación del amoníaco, por combinación directa del hidrógeno con el nitrógeno, se consumen cantidades muy grandes de hidrógeno. El hidrógeno se usa también industrialmente en la producción de al-

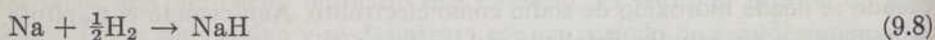
cohol metílico y otros compuestos orgánicos, y se usa en la hidrogenación de los aceites para transformarlos en grasas sólidas.

Los bajos puntos de fusión (14°K) y de ebullición (20°K) del hidrógeno, indican que las fuerzas atractivas entre las moléculas del hidrógeno son débiles.

Como el hidrógeno gaseoso tiene una densidad menor que la de otro gas cualquiera a la misma presión y temperatura, ha sido utilizado para llenar globos y dirigibles. Como consecuencia del peligro de reacción del hidrógeno con el oxígeno atmosférico, actualmente se suele utilizar el helio en lugar del hidrógeno con este fin.

Sabemos que los átomos de hidrógeno se combinan entre sí compartiendo un par de electrones para formar hidrógeno molecular, H_2 . La estabilidad del H_2 con respecto a los átomos de hidrógeno separados es consistente con la generalización de que los átomos manifiestan una tendencia a adquirir una configuración de gas inerte o noble. También sabemos que los átomos de hidrógeno pierden un electrón para transformarse en iones hidrógeno, que se representan por H^+ . Debe esperarse que los átomos de hidrógeno posean tendencia a ganar un electrón cada uno adquiriendo la configuración electrónica del helio. Los iones resultantes se representan por H^- y reciben el nombre de iones *hidruro*. Como es de esperar, únicamente los elementos más electropositivos reaccionan de esta forma con el hidrógeno para formar hidruros verdaderos.

El sodio y el calcio reaccionan directamente con el hidrógeno para formar los hidruros correspondientes, tal como se representa por

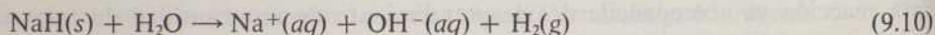


y

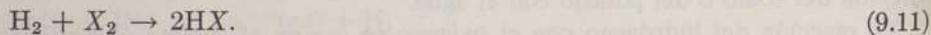


Entre el hidrógeno y los demás metales alcalinos y alcalinotérreos se producen reacciones semejantes.

Los hidruros metálicos reaccionan fácilmente con el agua produciendo hidrógeno e iones hidróxido, tal como representamos para el hidruro de sodio mediante la ecuación



El hidrógeno reacciona directamente con todos los halógenos (flúor, cloro, bromo y yodo) representados por X_2 , tal como indica la ecuación



Todos los enlaces H-X formados son covalentes y permiten que el hidrógeno y los átomos de halógeno adquieran las configuraciones electrónicas de gas noble apropiadas. Todos los enlaces H-X son polares y todas las moléculas de haluros

de hidrógeno tienen momentos dipolares. El fluoruro de hidrógeno es un ácido débil en disolución acuosa, pero los otros haluros de hidrógeno son ácidos fuertes en disoluciones acuosas.

Se conocen compuestos de hidrógeno con todos los no metales, excepto los gases nobles. Todos estos compuestos poseen enlaces covalentes que enlazan el no metal con el hidrógeno y algunos de ellos se estudiarán en capítulos posteriores con los demás compuestos de los no metales.

OXÍGENO

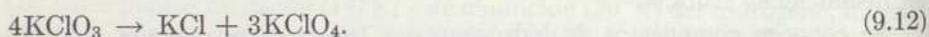
Se conocen tres isótopos del oxígeno, siendo el más abundante el isótopo de masa atómica 16. Los isótopos de masas atómicas 17 y 18 forman en conjunto un 25 % de todo el oxígeno. Como ya explicamos, la antigua escala física de pesos atómicos se basó en la masa del isótopo más abundante, que se suponía igual a 16,0000 unidades de masa atómica, mientras que la antigua escala química se basaba en la masa media (calculada teniendo en cuenta las abundancias naturales de los isótopos) de los átomos de oxígeno, que se suponía que era de 16,0000 unidades de masa atómica por átomo. En 1961 los sistemas de pesos atómicos fueron unificados, adoptándose una escala única (para química y física) basada en tomar la masa del ^{12}C igual exactamente a 12,0000 unidades de masa atómica. En esta escala los pesos atómicos de las mezclas naturales de isótopos del carbono y del oxígeno son 12,01115 y 15,9994, respectivamente.

Aproximadamente el 20 por ciento del aire está formado por oxígeno. Este oxígeno atmosférico es la fuente más importante de oxígeno industrial. El aire se licúa enfriándolo a una temperatura inferior al punto de ebullición del nitrógeno (77°K). El oxígeno es también un líquido a esta temperatura, ya que su punto de ebullición es 90°K. El punto de ebullición más bajo que posee el nitrógeno indica que su volatilidad es mayor en comparación con el oxígeno. Como el nitrógeno es más volátil que el oxígeno, tiende a evaporarse primero del aire líquido. Regulando la evaporación del nitrógeno contenido en el aire líquido se llega a obtener oxígeno líquido casi puro. Este control de la evaporación se llama destilación fraccionada y es más familiar como proceso utilizado para la separación del etanol de sus disoluciones.

El oxígeno es el elemento más abundante de la corteza terrestre. Más de la mitad de los átomos de la corteza terrestre son de oxígeno y aproximadamente la mitad del peso de la corteza terrestre corresponde al oxígeno en varias formas de combinación química. Gran parte del oxígeno se encuentra en forma de agua y se suele obtener como un subproducto de la obtención industrial del hidrógeno por electrólisis del agua.

El clorato potásico, KClO_3 , es una fuente común en el laboratorio para obtener pequeñas cantidades de oxígeno. Cuando se calienta el clorato potásico se

producen dos reacciones. Una de ellas es la descomposición para formar perclorato potásico y cloruro potásico, de acuerdo con la ecuación



La otra reacción es la descomposición para formar cloruro potásico y oxígeno, representada por



La segunda de estas reacciones queda favorecida por la adición de una pequeña cantidad de dióxido de manganeso, un catalizador de la reacción (9.13). Cualquier sustancia que acelera una reacción química sin ser consumida durante la misma es llamada *catalizador* y se dice que *cataliza* la reacción.

Las dos reacciones anteriores de descomposición del clorato potásico son reacciones de oxidación-reducción. En la primera reacción los átomos de cloro de los iones clorato se oxidan y reducen mutuamente, pasando a ser átomos de cloro en los estados de oxidación +7 y -1. En la segunda reacción el cloro se reduce al estado de oxidación -1 y el oxígeno se oxida al estado de oxidación cero.

Todos los usos ordinarios del oxígeno dependen de sus propiedades oxidantes. El oxígeno es un agente oxidante que se reduce del estado de oxidación cero al estado de oxidación -2 en la mayoría de sus reacciones. El oxígeno líquido se usa como el componente oxidante de algunos combustibles de alta energía y explosivos. El oxígeno gaseoso se mezcla y reacciona con el acetileno gaseoso en el soplete oxiacetilénico, que se usa para soldar y cortar metales.

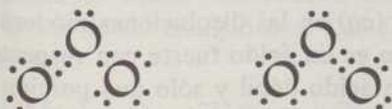
El oxígeno es uno de los varios elementos que pueden presentarse en más de una forma. La existencia de una sustancia elemental en más de una forma recibe el nombre de *alotropía* y se debe o a la existencia de moléculas que contienen diferentes números de átomos o a la existencia de fases sólidas que poseen más de una distribución posible de sus átomos o moléculas. Cuando se hace pasar el oxígeno ordinario entre dos placas metálicas cargadas a un potencial de miles de voltios, o se somete el oxígeno a la acción de una descarga eléctrica silenciosa, parte del O_2 se convierte en O_3 , una forma alotrópica del oxígeno llamada *ozono*. El ozono es un poderoso agente oxidante; todos sus usos, principalmente como agente de blanqueo y desinfectante, implican la reducción del ozono al estado de oxidación -2. El ozono es perjudicial para la salud porque ataca (oxida) las membranas mucosas del cuerpo.

La configuración electrónica de un átomo de oxígeno aislado es $1s^2 2s^2 2p^4$ y se representa por $:\ddot{\text{O}}:$. Los átomos de oxígeno necesitan ganar dos electrones para alcanzar la configuración electrónica del neón. El oxígeno molecular es paramagnético, con un valor que indica la presencia de dos electrones desapareados. Por ello, parece que deberíamos representar su fórmula por $:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}:$. Esta fórmula no

es satisfactoria, ya que solamente tiene siete electrones en torno a cada átomo de oxígeno. Además presenta la dificultad adicional de que la energía que realmente se requiere para romper una molécula de oxígeno y obtener átomos de oxígeno aislados es mayor que la energía que se necesita ordinariamente para romper un enlace simple. Estas críticas de la fórmula anterior sugieren que la fórmula del oxígeno debería escribirse $:\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{O}}:$, con un doble enlace y ocho electrones alrededor de cada átomo de oxígeno. Desgraciadamente, esta última fórmula no posee electrones desapareados y no puede ser correcta, ya que es incompatible con el paramagnetismo observado para el oxígeno. La conclusión que se alcanza, teniendo en cuenta estas dificultades, es que el método de representación de la molécula mediante orbitales atómicas es inadecuado para representar el estado de los enlaces en el oxígeno molecular O_2 , requiriéndose el método menos elemental de las orbitales moleculares para comprender detalladamente el estado de los enlaces en el O_2 . Resumiremos los resultados diciendo que en la molécula de oxígeno existe más de un enlace simple entre los átomos y que a pesar de ello subsisten dos electrones desapareados que son causa del paramagnetismo observado.

Esta discusión del estado de los enlaces en el O_2 refuerza nuestra afirmación del Capítulo 4 de que en las moléculas reales todos los electrones pueden contribuir a la formación de los enlaces y que las orbitales moleculares ofrecen una forma más realista de comprender los enlaces, que las orbitales atómicas. Aun cuando el método de las orbitales atómicas es inadecuado para explicar la formación de los enlaces en muchos compuestos, actúa tan adecuadamente para otros muchos que se sigue utilizando como una representación muy útil. Y ya hemos visto en el Capítulo 4 que la explicación de la teoría de la resonancia remedia alguna de las deficiencias del método de las orbitales atómicas (representación de las fórmulas electrónicas con puntos) para representar los enlaces.

El ozono es diamagnético y no tiene electrones desapareados. La molécula de ozono es angular y los dos enlaces del ozono poseen la misma longitud. Representamos el ozono mediante fórmulas electrónicas para el O_3 que son análogas a escritas para la molécula SO_2 en el Capítulo 4. La configuración electrónica verdadera del O_3 es un híbrido por resonancia de las formas



De acuerdo con esta representación de los enlaces en el O_3 , la longitud de los enlaces en el ozono debe ser menor de lo que corresponde al enlace simple $\text{O}-\text{O}$ que se presenta en el H_2O_2 y en el ion peróxido y más largo que el doble enlace usual $\text{O}=\text{O}$. Así sucede, como puede comprobarse, mediante los datos contenidos en la Tabla 9.1

TABLA 9.1

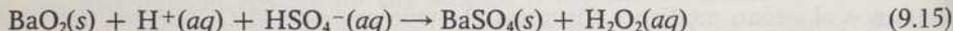
LONGITUDES DE LOS ENLACES OXÍGENO-OXÍGENO

<i>Longitud de enlace</i>	<i>Compuesto</i>
1,48 Å	HOOH y F ₃ SOOSF ₃
1,49 Å	O ₂ ⁼ (ion peróxido)
1,28 Å	O ₂
1,21 Å	O ₂

Muchos de los compuestos que contienen oxígeno en el estado de oxidación -2 son compuestos iónicos que contienen realmente iones óxido, es decir, átomos de oxígeno con dos electrones extra que se representan mediante el símbolo $O^{=}$. Hay otros compuestos en los que el estado de oxidación del oxígeno es -1 . Estos compuestos se caracterizan por contener enlaces simples oxígeno-oxígeno y se denominan *peróxidos*. Representamos el ion peróxido por $O_2^{=}$ y el peróxido de hidrógeno por H_2O_2 , pudiendo considerarse éste como el compuesto del que derivan todos los peróxidos. El peróxido de hidrógeno, en disolución acuosa, puede obtenerse por una síntesis en dos pasos. El primero es la reacción del óxido de bario con oxígeno para formar peróxido de bario. La ecuación ajustada correspondiente a esta reacción se suele verificar calentando el óxido de bario con aire a presión y es



El peróxido de bario contiene al bario en estado de oxidación $+2$, en forma de iones Ba^{++} y el oxígeno en estado de oxidación -1 como iones peróxidos $O_2^{=}$. El tratamiento del peróxido de bario con una disolución acuosa de ácido sulfúrico da un precipitado de sulfato de bario y una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno, tal como se representa mediante la ecuación



El ácido sulfúrico se representa por $H^+(aq) + HSO_4^-(aq)$ más que como $H_2SO_4(aq)$ o como $2H^+(aq) + SO_4^{=}(aq)$ porque el ácido sulfúrico acuoso se presenta realmente en forma de $H^+(aq)$ y $HSO_4^-(aq)$ en las disoluciones moderadamente concentradas. El ácido sulfúrico acuoso es un ácido fuerte con respecto a la pérdida de un H^+ , pero el HSO_4^- es ya un ácido débil y sólo una porción de los iones *hidrogenosulfato* (llamados frecuentemente *bisulfato*) se siguen disociando dando iones hidrógeno e iones sulfato ($SO_4^{=}$).

El peróxido de hidrógeno puro es muy semejante al agua en algunas de sus propiedades (tales como el elevado punto de fusión y la alta constante dieléctrica), pero difiere considerablemente del agua en sus propiedades químicas, como consecuencia, en parte, de la inestabilidad inherente del peróxido de hidrógeno con

respecto a su descomposición en oxígeno y agua. La ecuación correspondiente a esta ecuación de descomposición, que *puede* producirse con violencia explosiva es



Como la reacción de descomposición es lenta a bajas temperaturas en ausencia de la luz, del polvo, de muchos metales y sustancias disueltas, el peróxido de hidrógeno puro puede obtenerse y conservarse durante períodos de tiempo razonables.

Las disoluciones acuosas de H_2O_2 son también inestables con respecto a su descomposición en agua y oxígeno, pero la reacción se produce tan lentamente en algunas de estas disoluciones que pueden conservarse casi indefinidamente.

Muchas de las propiedades químicas interesantes del peróxido de hidrógeno y de los otros peróxidos son la consecuencia del carácter intermedio del estado de oxidación -1 . El peróxido de oxígeno que se encuentra en estado de oxidación -1 puede actuar como agente oxidante, reduciéndose al estado de oxidación -2 o como agente reductor, oxidándose al estado de oxidación cero. En la reacción de descomposición que hemos estudiado anteriormente, el peróxido se oxida y reduce a sí mismo.

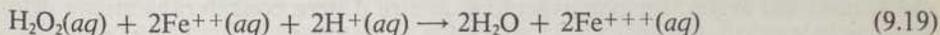
El peróxido de hidrógeno oxida a los iones ferrosos a iones férrico en disoluciones ácidas. Escribimos las ecuaciones correspondientes a las semi-reacciones



y



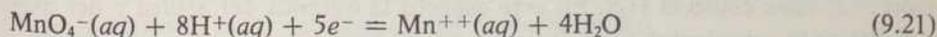
como los primeros pasos para obtener una ecuación ajustada. La ecuación correspondiente a la oxidación del ion ferroso a férrico se multiplica por 2 y se suma con la ecuación correspondiente a la transformación del peróxido de hidrógeno en agua, con lo que se obtiene



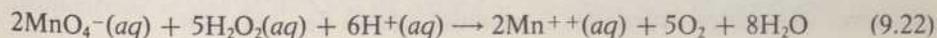
El peróxido de hidrógeno puede actuar también como agente reductor y con frecuencia se utiliza para reducir las disoluciones ácidas de permanganato potásico dando iones manganosos. Las ecuaciones correspondientes a las semirreacciones son:



y



y la ecuación completa, ajustada



Recomendamos a los alumnos que sigan todos los pasos al escribir las ecuaciones (9.17), (9.18), (9.20) y (9.21) y al obtener las ecuaciones (9.19) y (9.22).

AZUFRE

Existen varias formas alotrópicas del azufre, siendo las más importantes las formas rómbica y monoclinica. El azufre rómbico es la forma estable hasta 96°C , temperatura a la que el azufre monoclinico pasa a ser la más estable, hasta llegar al punto de fusión a 119°C . Tanto el azufre rómbico como el azufre monoclinico están formados por unidades S_8 . Las transiciones entre las formas rómbicas y monoclinica, que difieren en cuanto a la estructura cristalina, son lentas ordinariamente.

Las propiedades del azufre líquido solamente se comprenden de forma incompleta, aun cuando parece probable que en las proximidades del punto de fusión esta substancia contiene las tres especies moleculares S_8 , S_6 y S_4 . El equilibrio entre éstas y otras especies posibles se alcanza lentamente, siendo posible obtener un líquido formado solamente por moléculas S_8 calentando el azufre rómbico o monoclinico rápidamente.

El vapor de azufre a la temperatura de ebullición normal (445°C) está formada fundamentalmente por moléculas S_8 entre las que se encuentran algunas moléculas S_6 y S_2 . A temperaturas más altas se hacen predominantes las moléculas más simples y por encima de 2000°C solamente son importantes las especies azufre diatómico y monoatómico.

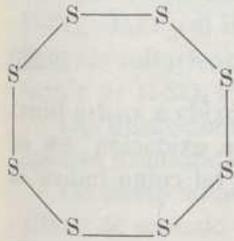
La configuración electrónica de un átomo de azufre aislado es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ y se representa mediante la fórmula electrónica $:\ddot{\text{S}}:$. La tendencia de los átomos de azufre a combinarse con otros átomos de azufre puede atribuirse a la facilidad con que los átomos de azufre comparten electrones para alcanzar la configuración electrónica del argón. En este aspecto el azufre difiere considerablemente del oxígeno, pues los enlaces simples azufre-azufre son mucho más estables que los enlaces simples oxígeno-oxígeno. La estructura del S_8 queda ilustrada en la Fig. 9.1.

Podemos predecir, a base de la configuración electrónica de los átomos de azufre, que éste alcanza fácilmente un estado de oxidación -2 ganando dos electrones por átomo con lo que adquiere la configuración del argón. La predicción se confirma por la existencia de sulfuros iónicos que contienen iones $\text{S}^{=}$ y por la existencia de compuestos covalentes que contienen azufre con índice de oxidación -2 , tales como el H_2S . En este aspecto la química del azufre y del oxígeno son bastante semejantes, pero difieren por el hecho de que el azufre forma además fácilmente compuestos en los que tiene estados de oxidación positivos. En los párrafos que siguen damos una explicación de algunos de los compuestos importantes del azufre ordenados a base del estado de oxidación.

La química del azufre en el estado de oxidación -2 es semejante en muchos aspectos a la del oxígeno en el mismo estado de oxidación. Los sulfuros son, en general, menos estables que los correspondientes óxidos y la mayoría de los sulfuros se pueden convertir en los óxidos correspondientes calentándolos en el aire. Las diferencias de propiedades entre el H_2S y el H_2O se atribuyen fundamentalmente a la amplia formación de enlaces por puentes de hidrógeno en el agua y a la importancia mucho menor de tales tipos de enlaces en el sulfuro de hidrógeno. De la misma forma que el agua es un electrólito débil que se disocia poco para formar $\text{H}^+(\text{aq})$ y $\text{OH}^-(\text{aq})$, las disoluciones acuosas de H_2S se disocian ligeramente para formar iones $\text{H}^+(\text{aq})$ y $\text{HS}^-(\text{aq})$. Algunos de los iones $\text{HS}^-(\text{aq})$ formados se siguen disociando, dando $\text{H}^+(\text{aq})$ y $\text{S}^{2-}(\text{aq})$. Es posible obtener concentraciones moderadas de $\text{S}^{2-}(\text{aq})$ en disoluciones básicas. La disociación correspondiente del ion $\text{OH}^-(\text{aq})$ para formar $\text{H}^+(\text{aq})$ y $\text{O}^{2-}(\text{aq})$ no se produce en extensión apreciable en el agua ni aun en las disoluciones más básicas.

FIGURA 9.1

Representación esquemática de una molécula S_8 , que se presenta en el azufre rómbico y en el azufre gaseoso. Las longitudes de enlace y ángulo entre los enlaces son $2,12 \text{ \AA}$ y 105° , en el anillo octogonal con sus átomos situados alternativamente en dos planos que representamos proyectados.

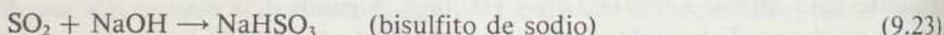


Los sulfuros de muchos metales son sólo ligeramente solubles en el agua y su solubilidad aumenta al aumentar la acidez de la disolución y decrece al aumentar la basicidad. La precipitación selectiva de los sulfuros se usa como medio para separar e identificar los metales en disoluciones o mezclas desconocidas.

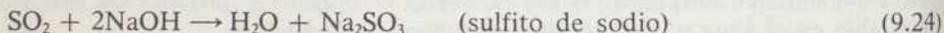
El dióxido de azufre, que contiene el azufre en el estado de oxidación $+4$, se prepara generalmente quemando azufre elemental (con lo que reacciona con el oxígeno). Los químicos utilizan usualmente el SO_2 como agente reductor dada la facilidad con que se oxida, alcanzando el estado de oxidación $+6$. El dióxido de azufre es de importancia industrial por ser un agente reductor y por ser un producto intermedio en la fabricación del ácido sulfúrico.

El dióxido de azufre es ligeramente soluble en los ácidos acuosos, más soluble en el agua pura y mucho más soluble en las disoluciones acuosas de las bases. En las disoluciones ácidas el dióxido de azufre se combina con el agua para formar

ácido sulfuroso, H_2SO_3 . El ácido sulfuroso es un ácido débil y en las disoluciones se encuentra fundamentalmente en forma de moléculas no disociadas. Sin embargo, en el agua se produce la disociación para dar $\text{H}^+(\text{aq})$ y $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$ en extensión mayor aunque todavía pequeña. Una pequeña fracción de los iones $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$ (*hidrógeno-sulfito* o *bisulfito*) se siguen disociando, para dar $\text{H}^+(\text{aq})$ y $\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$ (*iones sulfito*). El dióxido de azufre y las disoluciones de ácido sulfuroso reaccionan con las bases fuertes formando sales y agua. Si la base se encuentra presente en exceso, se forman sulfitos; si se encuentran en exceso el SO_2 o el H_2SO_3 se forman bisulfitos. Estas reacciones se representan mediante las ecuaciones



y



Estas reacciones pueden producirse también en disolución acuosa, en cuyo caso las ecuaciones (9.23) y (9.24) deben escribirse en la forma $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ y los iones acuosos apropiados.

Aun cuando los compuestos de azufre en el estado de oxidación +4 se suelen considerar y utilizar como agentes reductores, también tienen propiedades oxidantes y pueden reducirse. Por ejemplo, en la reacción del SO_2 con el H_2S para formar azufre y agua, tal como indica la ecuación

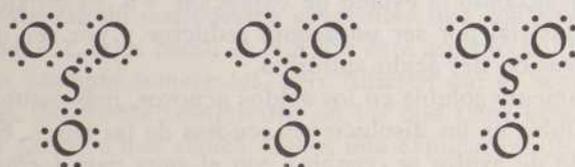


el dióxido de azufre se reduce a azufre, y el azufre del H_2S se oxida a azufre libre.

El trióxido de azufre que contiene al azufre en estado de oxidación +6 se prepara por la reacción del dióxido de azufre con el oxígeno tal como indica la reacción



Como esta reacción es lenta a bajas temperaturas se suele verificar a temperaturas elevadas en presencia de platino finamente dividido o de otras sustancias que catalizan la reacción de oxidación. La molécula de trióxido de azufre es plana con ángulos de 120° entre los enlaces que existen entre los átomos de azufre y oxígeno. Los enlaces en el SO_3 forman un híbrido por resonancia de las tres estructuras electrónicas que se indican a continuación:



El trióxido de azufre se disuelve en el agua para formar ácido sulfúrico, H_2SO_4 . Como ya hemos mencionado, el ácido sulfúrico es un ácido fuerte por lo que respecta a la disociación del primer H^+ , pero es débil en cuanto a la disociación del segundo H^+ . Hay dos series comunes de sales del ácido sulfúrico, los sulfatos que contienen iones SO_4^{2-} y los hidrógeno-sulfatos o bisulfatos que contienen iones HSO_4^- .

En la actualidad la industria no prepara el ácido sulfúrico por reacción directa del SO_3 con H_2O para formar $SO_3 \cdot H_2O$ o H_2SO_4 . Por varias razones es mejor, especialmente en escala grande, hacer reaccionar el SO_3 con algo de H_2SO_4 puro previamente formado, tal como indica la ecuación,



formando *ácido piro-sulfúrico*, $H_2S_2O_7$. Después, la adición de la cantidad correcta de agua da origen a la formación de ácido sulfúrico nuevo, tal como indica la ecuación:



El H_2SO_4 puro se funde a $10,4^\circ C$. Además del ácido sulfúrico puro que puede considerarse como un monohidrato del SO_3 hay otros varios compuestos definidos que se forman entre el agua y el trióxido de azufre. Dos de éstos son el $H_2SO_4 \cdot H_2O$ y el $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ que funden a $8,5^\circ C$ y a $-39,5^\circ C$, respectivamente. El ácido sulfúrico concentrado comercial puede pensarse que es una mezcla o disolución de H_2SO_4 y $H_2SO_4 \cdot H_2O$.

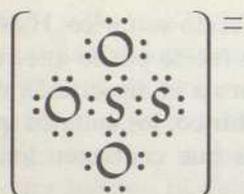
Las disoluciones concentradas de ácido sulfúrico se usan comúnmente como agentes deshidratantes.

Un cierto número de compuestos e iones que contienen azufre no se suelen clasificar de acuerdo con el índice de oxidación del azufre. Algunos de estos compuestos se estudian separadamente en los párrafos siguientes.

Uno de dichos iones es el ion tiosulfato de fórmula $S_2O_3^{2-}$, que se forma por reacción del azufre con el ion sulfito, tal como indica la ecuación



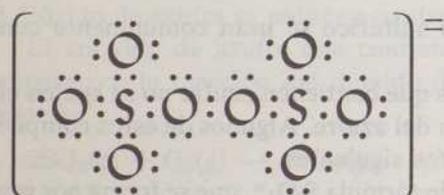
Son fáciles de obtener varios tiosulfatos, como el $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, que algunas veces reciben el nombre de «*hipo*». El prefijo *tio* indica que se ha producido la sustitución de un átomo de oxígeno por un átomo de azufre. El ion tiosulfato es tetraédrico y tiene un átomo de azufre en el centro del tetraedro, el otro átomo de azufre y los tres átomos de oxígeno en los cuatro vértices del tetraedro como se indica a continuación



La reacción de los iones tiosulfato con el yodo en disolución acuosa posee importancia en química analítica. En esta reacción el ion tiosulfato se oxida a tetratiónato, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$; el yodo se reduce a ion yoduro. Las disoluciones de tiosulfato son importantes también en el proceso fotográfico de fijado, pues disuelven los gránulos de haluro de plata no afectados por la luz que quedan sobre la película.

El índice de oxidación *medio* de los átomos de azufre en el $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ es +2. Sin embargo, la representación diagramática del $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ sugiere que tal vez fuera mejor considerar que el átomo de azufre se encuentre en el estado de oxidación +6, mientras que el otro azufre se encuentra en el estado -2, lo que está de acuerdo con el valor del estado de oxidación *medio* del azufre. Teniendo esto en cuenta podríamos decir que (9.29) representa una reacción de oxidación-reducción en que el azufre oxida al SO_3^{2-} .

La oxidación electrolítica del ácido sulfúrico concentrado frío, o de una disolución concentrada de KHSO_4 , da origen a una disolución de ácido peroxidisulfúrico o de peroxidisulfato de potasio. La fórmula del ácido es $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y la sal es el $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. La estructura del ion peroxidisulfato se representa por



El prefijo *peroxi* indica que el ion tiene un enlace O—O (peroxi), lo mismo que el peróxido de hidrógeno. El ácido peroxidisulfúrico y sus sales son agentes oxidantes poderosos y útiles.

ÓXIDOS Y SULFUROS ÁCIDOS Y BÁSICOS

Hemos clasificado a algunas sustancias como ácidos o como bases a causa de que cuando se añaden al agua hacen que aumente la concentración de los iones hidrógeno o de los iones hidróxido. Algunas sustancias como el HCl y el NaOH, hacen que aumente la concentración de iones hidrógeno o hidróxido de una forma que

podríamos considerar como una adición directa de una clase o de otra. Los óxidos, aun cuando no contienen hidrógeno en ninguna forma se denominan ácidos o básicos.

El óxido de sodio y el óxido de calcio son ambos óxidos básicos, pues ambos reaccionan con el agua para formar disoluciones en las que la concentración de iones hidróxido son mayores que en el agua pura. Estos óxidos, o sus disoluciones neutralizan a los ácidos formando una sal.

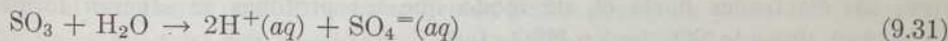
Otros óxidos, tales como el dióxido y el trióxido de azufre son ácidos a causa de que la concentración de los iones hidrógeno del agua aumenta cuando se disuelven estos óxidos. Estos óxidos o sus disoluciones neutralizan a las bases con formación de sales.

En general, los óxidos iónicos son básicos y los óxidos covalentes son ácidos. De la misma forma que algunos óxidos se encuentran entre los extremos constituidos por los enlaces iónicos y covalentes, algunos óxidos son también intermedios entre ácidos y básicos.

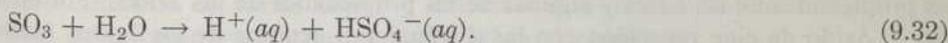
La basicidad del óxido de calcio en el agua se debe a la estructura iónica del CaO y la subsiguiente reacción de los iones óxido con el agua para formar iones hidróxido, tal como indica la ecuación



El trióxido de azufre es un óxido ácido porque reacciona con el agua para formar iones sulfato, iones bisulfato e iones hidrógeno como indica la ecuación



y



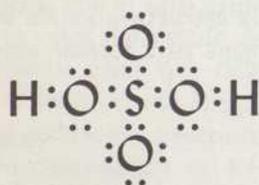
Las disoluciones de SO_3 y CaO reaccionan entre sí para formar la sal $CaSO_4$. El disolvente no es necesario para que se produzca esta reacción ya que el SO_3 y el CaO pueden reaccionar directamente para formar $CaSO_4$.

Existen varios caminos ligeramente diferentes mediante los cuales podemos explicar en parte las propiedades ácidas y básicas de los óxidos, basadas en los tamaños y cargas de los átomos. En general, podemos decir que el carácter de enlace covalente entre un átomo determinado y el oxígeno queda favorecido por los estados de oxidación alta y el tamaño pequeño del átomo enlazado ya que la capacidad de un átomo para atraer a un electrón, o capacidad polarizadora es máxima cuando el átomo es pequeño y se encuentra en un estado de oxidación alto. El átomo de azufre en el SO_3 se encuentra en el estado de oxidación +6, y como consecuencia de haber perdido al menos su participación en la posición plena de varios de sus electrones, atraídos por los átomos de oxígeno que lo rodean es pequeño. Este átomo de azufre, a consecuencia de su pequeño tamaño y elevada

carga, ejerce una poderosa atracción sobre un cuarto átomo de oxígeno y es capaz de separar un átomo de oxígeno del agua de sus dos átomos de hidrógeno, dejando dos iones hidrógeno en libertad y formando un ion sulfato como se indica en (9.31). Teniendo en cuenta esta interpretación debemos esperar que el SO_2 sea menos ácido que el SO_3 ya que su afinidad por otro átomo de oxígeno es menor. El dióxido de azufre y el H_2SO_3 son en realidad ácidos más débiles que el SO_3 o el H_2SO_4 .

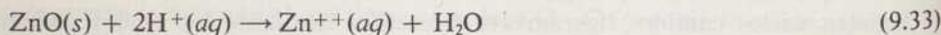
Podemos interpretar la acidez o la basicidad de un óxido como debida a la reacción del óxido con el agua para formar el hidróxido correspondiente, seguida de la disociación del ion hidróxido para formar iones OH^- o H^+ , según cual sea el enlace que se rompa. En el NaOH el enlace covalente entre el oxígeno y el hidrógeno es suficientemente fuerte para que el ion OH^- se separe de los iones sodio y la disolución es básica.

Por otra parte, el trióxido de azufre reacciona con el agua para formar

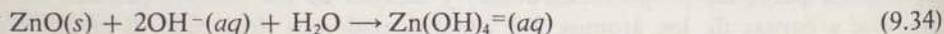


que se disocia después. El enlace covalente azufre-oxígeno es fuerte y el azufre atrae los electrones hacia él, de modo que los protones se separan formando $\text{H}^+(\text{aq})$, dejando $\text{SO}_4^-(\text{aq})$ o $\text{HSO}_4^-(\text{aq})$.

Algunos óxidos son *anfóteros*, lo que quiere decir que presentan algunas de las propiedades de las bases y algunas de las propiedades de los ácidos. Por ejemplo, el óxido de cinc reacciona con las disoluciones acuosas de los ácidos fuertes y también reacciona con las disoluciones de las bases fuertes, tal como indica la ecuación

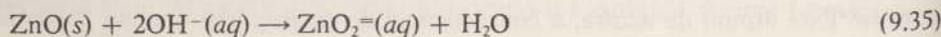


y



La primera ecuación indica la forma en que el ZnO actúa como base, mientras que la segunda ecuación lo representa actuando como ácido.

Nótese que estamos especificando en parte la naturaleza de la hidratación del anión que contiene al cinc en (9.34). La fórmula que hemos escrito puede considerarse que es, aproximadamente, la misma que $\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ de hidratación. Podemos escribir la ecuación (9.34) de la siguiente forma:



Como experimentalmente resulta difícil distinguir entre fórmulas, tales como ZnO_2^- y $Zn(OH)_4^-$ cuando se encuentran en disolución, en ausencia de conocimientos detallados seguros, escribiremos arbitrariamente tales fórmulas de la forma más sencilla o conveniente.

Los óxidos de los metales pueden clasificarse en general como ácidos, básicos o anfóteros a base de sus solubilidades en ácidos o bases acuosas. Los óxidos ácidos reaccionan con las bases acuosas y se disuelven en ellas. Los óxidos básicos reaccionan y se disuelven en los ácidos acuosos. Los óxidos anfóteros reaccionan y se disuelven tanto en los ácidos como en las bases.

Los sulfuros pueden clasificarse también convenientemente como ácidos básicos o anfóteros a base de su solubilidad en un exceso de ácido o en sulfuro $S^-(aq)$ en exceso, lo que es análogo a considerar los iones óxido o hidróxido en disolución cuando consideramos la acidez o la basicidad de los óxidos. Es de esperar que aquellos sulfuros en que el átomo central sea pequeño y se encuentre en un elevado estado de oxidación será el más covalente y el más ácido. Así se comprueba considerando que el SnS_2 es soluble en presencia de HS^- o $S^=$, mientras que el SnS es mucho menos soluble.

UNA MIRADA HACIA ADELANTE

En este capítulo nos hemos ocupado de varias reacciones que son incompletas en el equilibrio, tales como la disociación del agua. Debemos esperar que muchas de las afirmaciones cualitativas que hemos hecho acerca de tales fenómenos puedan hacerse mucho más cuantitativas. Así sucede en realidad y varios de los capítulos posteriores se ocuparán explícitamente del estudio cuantitativo de los equilibrios químicos de varias clases y del establecimiento de enunciados precisos acerca de la comprensión de los sistemas en el equilibrio.

En este capítulo hemos empezado también a considerar las energías que intervienen en las distintas reacciones químicas. Los dos capítulos inmediatos se dedican a establecer consideraciones detalladas acerca de los cambios de energía en varios procesos y varios de los capítulos posteriores se ocupan en parte de la relación entre las propiedades atómicas y moleculares y las energías de las reacciones químicas. Veremos que la energía se encuentra estrechamente relacionada con el equilibrio químico.

Muchos de los que leen este libro saben que una corriente eléctrica es un flujo de electrones y habrán apreciado que debe existir alguna relación entre las distintas pilas y células electrolíticas y las ecuaciones de oxidación-reducción que hemos estado escribiendo. Las pilas utilizan reacciones de oxidación-reducción para obtener la fuerza motriz necesaria para provocar el flujo de electrones en un circuito externo, siendo por tanto una fuente de energía eléctrica. La energía eléctrica puede aprovecharse mediante una pila electroquímica en la que tienen lugar

ciertas reacciones de oxidación-reducción. También consideraremos en esta obra varios aspectos de la electroquímica, después que se hayan sentado los fundamentos adecuados en el estudio de las relaciones energéticas.

PROBLEMAS

1. La constante dieléctrica del peróxido de hidrógeno líquido es 84 a 0°C . Se sabe que los dos átomos de hidrógeno no se encuentran enlazados al mismo oxígeno. El punto de fusión del peróxido de hidrógeno es -1°C y el punto de ebullición es 151°C . ¿Qué puede deducirse de estos datos acerca de la estructura del H_2O_2 (por ejemplo, ¿es lineal?) y la intensidad de formación de puentes de hidrógeno en el líquido?

2. ¿Cuántos gramos de hidrógeno pueden prepararse por reacción de 100 g de hidruro de sodio con agua?

3. ¿Cuántos gramos de hidrógeno pueden prepararse por reacción de 100 g de hidruro de calcio con el agua?

4. ¿Cuánto clorato potásico se necesitan para preparar 11,2 litros de oxígeno medidos a 0°C y a una presión de 2,0 atm?

5. Supongamos que 1,0 litros de peróxido de hidrógeno a 25°C se descompone, formando agua y oxígeno manteniendo la temperatura a 25°C . La densidad del H_2O_2 es $1,47\text{ g/cm}^3$ y la presión es 1,0 atm. ¿Cuál será el cambio de volumen asociado a la reacción de descomposición?

6. El óxido crómico, Cr_2O_3 , es anfótero. Escribir las ecuaciones que representan las reacciones de este óxido con un exceso de ácido y con un exceso de base.

7. El óxido de aluminio y el hidróxido de aluminio son anfóteros. La adición cuidadosa de hidróxido sódico a una disolución ácida que contenga iones $\text{Al}^{+++}(\text{aq})$, conduce a la precipitación de un sólido blanco llamado hidróxido de aluminio. El precipitado se disuelve fácilmente por adición de un ácido o de un exceso de base, o bien puede separarse por filtración de la disolución y convertirse en óxido por calefacción. Después, el óxido puede disolverse con un ácido o con un exceso de base. Escribir ecuaciones ajustadas que representen todas estas ecuaciones.

CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA

INTRODUCCIÓN

El estudio de las relaciones entre la energía, el calor, el trabajo, la temperatura y algunas otras magnitudes se denomina frecuentemente *Termodinámica*. La Termodinámica ha probado su utilidad en casi todos los campos del esfuerzo científico y algunas de sus aplicaciones más valiosas caen en el campo de la química. Este capítulo se dedicará a la aplicación del primer principio de la Termodinámica a algunos problemas de particular importancia para la química.

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

El primer principio de la Termodinámica es un enunciado preciso de la conocida ley de conservación de la energía: *La energía puede transformarse de una forma a otra, pero no se crea ni se destruye*. Con el fin de pasar de este enunciado al primer principio de la Termodinámica, es conveniente enumerar cuáles son las formas más importantes de la energía y después expresar mediante una ecuación la constancia de la energía total en función de estas distintas formas de la energía.

Dividimos todo lo que hemos llamado energía, en *calor* y *trabajo*. El trabajo puede subdividirse a su vez en trabajo mecánico, trabajo eléctrico, trabajo magnético, trabajo gravitatorio, etc. Pero entre todos estos, sin embargo, únicamente tiene interés para nosotros el trabajo mecánico asociado con los cambios de volumen, realizado contra una presión que se opone.

Einstein demostró, mediante su famosa ecuación $E = mc^2$, que la energía y la masa se pueden transformar una en otra, de modo que en un enunciado riguroso del primer principio debería mencionarse la *masa*. Sin embargo, la conversión de la masa en energía o *vice versa* no tiene importancia en los procesos químicos ordinarios y puede ignorarse. La explicación del primer principio a los procesos nucleares con sus tremendas energías y los cambios de masa que les acompañan incluyen el reconocimiento explícito de la equivalencia entre masa y energía.

En el tratamiento que sigue debemos considerar la masa y la energía como cosas distintamente diferentes y debemos considerar que la energía se conserva por separado.

Un sistema termodinámico es una parte del mundo que tiene importancia para un problema específico. Los sistemas termodinámicos de interés químico son cosas tales como un vaso que contiene algunos productos químicos, un recipiente cerrado lleno de un gas, un líquido en equilibrio con su vapor, una batería o una pila electroquímica, etc. Un sistema termodinámico puede recibir calor del ambiente que le rodea o ceder calor al mismo, puede realizar trabajo sobre el ambiente o recibir trabajo de éste.

Supongamos ahora que cierto sistema termodinámico experimente un proceso cíclico en el que se modifica de varias formas, pero que últimamente vuelve a su estado o condición original. La ley de conservación de la energía, o primer principio de la Termodinámica, nos dice que la energía total del sistema debe conservarse, lo que quiere decir que la energía del sistema es la misma al fin del proceso cíclico que era al principio. Esta conservación de la energía se expresa también por $E_2 = E_1$, en donde E_2 y E_1 son las energías del sistema al final y al comienzo del proceso. También podemos escribir

$$\Delta E = 0 \quad (\text{para los procesos cíclicos}) \quad (10.1)$$

en que ΔE representa $E_2 - E_1$. La ecuación (10.1) es un enunciado matemático del primer principio de la Termodinámica. ΔE debe ser cero para los procesos cíclicos y puede ser cero en otros procesos. Por ejemplo, $\Delta E = 0$ es una característica correspondiente a la expansión o compresión no cíclica de un gas ideal a temperatura constante.

Necesitaremos aplicar el primer principio a procesos no cíclicos, de modo que (10.1) no es una forma directamente útil para un enunciado del primer principio. En lugar de ello, resulta más útil enunciar el primer principio en función de las clases de energía (calor y trabajo) que pueden convertirse una en otra o ser transferidas de un sistema a otro.

A partir del enunciado original de la ley de conservación de la energía, podemos decir que el cambio de energía experimentado por un sistema es igual a la energía ganada en forma de calor menos la energía perdida como consecuencia del trabajo realizado por el sistema sobre el ambiente. Este enunciado se expresa concisamente por la relación

$$\Delta E = q - w \quad (10.2)$$

en que q es el calor absorbido por el sistema y w el trabajo realizado por el sistema sobre el ambiente que le rodea.

En el caso especial de un proceso cíclico en que $\Delta E = 0$, se cumplirá

$$q = w \quad (\text{cuando } \Delta E = 0) \quad (10.3)$$

Como la letra q representa el calor absorbido por el sistema, $+q$ significa calor absorbido y $-q$ el calor desprendido o perdido por el sistema. Como la letra

w representa el trabajo realizado por el sistema, $+w$ significará que el sistema realiza sobre el ambiente y $-w$ significa que el ambiente es el que realiza trabajo sobre el sistema. Un valor positivo de ΔE significa que E_2 es mayor que E_1 , de modo que el proceso conduce a un aumento o ganancia de energía por el sistema y que el ambiente ha perdido una cantidad igual de energía.

Un valor negativo de ΔE significa que E_2 es menor que E_1 , de modo que el sistema ha perdido energía y la ha cedido al ambiente.

TRABAJO

Una de las leyes fundamentales de la física es la que define el trabajo mecánico como un producto de la fuerza por el camino recorrido o distancia a lo largo de la cual actúa. Esta definición particular del trabajo queda restringida a las fuerzas que son de magnitud constante y cuyo sentido es paralelo al del desplazamiento. Esta definición es suficiente para nuestros fines.

Estableceremos ahora una ecuación que pueda utilizarse para calcular el trabajo de expansión de un gas en un cilindro cerrado por un pistón móvil, tal como el que hemos representado en la Fig. 10.1. Como la presión es la fuerza por unidad de superficie ($P = f/s$), debemos multiplicar la presión por el área sobre la que actúa para obtener la fuerza. Si la presión externa es constante de forma que sea aplicable nuestra definición de trabajo, el trabajo realizado es igual a la presión externa multiplicada por el área del pistón y por la distancia recorrida en su desplazamiento, que se resume por

$$w = P \cdot S \cdot h \quad (10.4)$$

y teniendo en cuenta que $S \cdot h$ es el cambio de volumen, escribiremos

$$w = P \cdot \Delta V \quad (\text{a presión constante}) \quad (10.5)$$

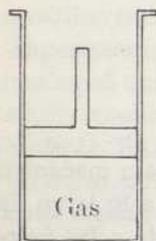
en que $\Delta V = V_2 - V_1$ representa el volumen final menos el volumen inicial y P representa la presión externa constante.

Nótese que un valor positivo de ΔV representa un aumento del volumen del sistema y nos lleva según (10.5) a un w positivo, lo que significa que el sistema realiza trabajo sobre el ambiente. Un valor negativo de ΔV significa una disminución en el sistema y nos conduce a un valor negativo de w , lo que indica que el sistema recibe trabajo del ambiente en que se encuentra.

Como en general las presiones se expresan en atmósferas y los volúmenes en litros o en centímetros cúbicos, el trabajo que se calcula según (10.5) se expresa ordinariamente en litros-atmósferas o en cc-atmósferas. Como tanto las energías como el calor suelen expresarse en calorías, es necesario expresar todo en un conjunto de unidades comunes antes de que sea posible usar (10.5) y (10.2).

FIGURA 10.1

Representación esquemática de un gas encerrado en un cilindro cerrado por un pistón que puede desplazarse. La presión que actúa sobre el pistón P y el área del mismo S . La distancia a lo largo de la cual se desplaza es h correspondiendo a un movimiento ascendente del pistón.



Problema. Ejemplo 10.1.

Calcular el trabajo realizado por un gas, o sobre un gas, cuando se calienta a una presión constante de 1,5 atm y el cambio de volumen que acompaña a la calefacción es 6,0 litros.

A partir de (10.5), obtenemos

$$w = P\Delta V$$

y, por tanto,

$$w = 1,5 \text{ atm} \times 6,0 \text{ litros} = 9,0 \text{ litros-atm.}$$

Como el gas se dilata al calentarse, ΔV y w serán positivos, lo que indica que el gas realiza trabajo sobre el ambiente.

Necesitamos expresar el resultado anterior en calorías, de modo que debemos hallar un factor de conversión que transforme los litros-atmósfera en calorías. Pero es conveniente recordar cuáles son los valores numéricos de R , la constante de los gases, en varias unidades y usar estos valores para pasar de un sistema de unidades a otro. Así, $R = 1,987 \text{ cal/grado mol}$ y $R = 0,08205 \text{ litros-atm/grado mol}$. El lector puede comprobar que

$$9,0 \text{ litros-atm} \times \frac{1,987}{0,08205} = 218 \text{ cal.}$$

Problema. Ejemplo 2

Un sistema absorbe 120 calorías y realiza un trabajo de 8,2 litros-atmósfera. ¿Cuál es el valor de ΔE para este proceso?

Primeramente convertimos 8,2 litros-atmósfera en calorías tal como se indica por

$$8,2 \times \frac{1,987}{0,08205} = 198,7 \text{ cal.}$$

Así, $w = 198,7 \text{ cal}$. Como el calor es absorbido (ganado) por el sistema, $q = +120 \text{ cal}$. A partir de (10.2), deducimos

$$\Delta E = q - w = +120 - 198,7 = -78,7 \text{ cal.}$$

El valor negativo de ΔE significa que el sistema ha perdido energía, lo que puede deducirse de las magnitudes relativas del calor ganado y la energía perdida por el sistema.

CALOR

La unidad usual del calor es la *caloría* (abreviada por cal), aun cuando con frecuencia usaremos la *kilocaloría* (abreviadamente kcal), que es igual a 1000 calorías. La caloría se definió en otro tiempo como la cantidad de calor requerido para elevar un grado la temperatura de un gramo de agua. Esta definición se encontró que era inadecuada ya que una determinada cantidad de calor añadida al agua a una temperatura determinada no produce exactamente el mismo cambio de temperatura, que la misma cantidad de calor añadida a otra temperatura. (El calor específico, o capacidad calorífica del agua no es constante a todas las temperaturas.) Para eludir esta dificultad se definió la caloría a $15,5^{\circ}\text{C}$ como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un gramo de agua de $14,5^{\circ}\text{C}$ a $15,5^{\circ}\text{C}$. Más tarde aún y como consecuencia de la precisión, con que pueden realizarse muchas medidas eléctricas, la caloría volvió a definirse en función del *julio* (julio = voltio \times coulombio = voltio \times amperio \times segundo). Una caloría se define como 4,1840 julios, que es aproximadamente igual a la antigua caloría a 15° .

CALOR, ENERGÍA Y ENTALPIA

Frecuentemente habremos de ocuparnos de la relación entre el calor y la energía en procesos que tienen lugar a volumen constante, tales como la combustión del carbono o de algún compuesto de carbono en un recipiente a volumen constante llamado bomba calorimétrica. Para un proceso que tiene lugar a volumen constante, $\Delta V = 0$. En un proceso a volumen constante no puede ser ni realizado, ni recibido trabajo (del tipo que estamos considerando) por el sistema, de modo que según la ecuación (10.2) resultará que

$$\Delta E = q \quad (\text{proceso a volumen constante}) \quad (10.6)$$

Como los procesos que se verifican a presión constante son más comunes en química que los que tienen lugar a volumen constante, es necesario considerar el primer principio expresado tal como se aplica a los procesos a presión constante. Son ejemplos de procesos a presión constante, las reacciones que se producen en vasos abiertos expuestos a la presión constante de la atmósfera.

Hemos formulado ya el primer principio en la forma $\Delta E = q - w$ y hemos demostrado que $w = P\Delta V$ para los procesos que tienen lugar a presión constante. Estas ecuaciones combinadas nos dan:

$$\Delta E = q - P\Delta V \quad (10.7)$$

que puede escribirse también

$$E_2 - E_1 = q - P(V_2 - V_1).$$

despejando q de modo que se quede a la izquierda de la ecuación

$$q = (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1). \quad (10.8)$$

Como en los procesos a presión constante $E + PV$ se encuentra estrechamente relacionado con el calor q , es conveniente y útil definir la función

$$H = E + PV \quad (10.9)$$

y escribir la ecuación (10.8) en función de H ,

$$q = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (\text{procesos a presión constante}) \quad (10.10)$$

La cantidad que se ha representado por H se llama algunas veces contenido *calorífico* o *entalpía*. El primero de estos nombres, al menos para los procesos a presión constante, indica el significado físico de H y es fácil de comprender. Si H_2 es mayor que H_1 , lo que indica que el contenido calorífico del sistema en el estado es mayor que el contenido calorífico en el estado inicial $\Delta H = H_2 - H_1 = q =$ cierto valor positivo, lo que indica que el sistema gana calor del ambiente.

A pesar de la ventaja descriptiva en el uso del nombre *contenido calorífico* para la función definida H , usamos frecuentemente el nombre de *entalpía* como nombre para esta función ya que muchos textos más avanzados usan la denominación *contenido calorífico* para representar $H_2 - H_1$ para una clase particular de proceso a presión constante.

CAPACIDAD CALORÍFICA

Una magnitud útil en conexión con las consideraciones del calor es la *capacidad calorífica* o de un sistema o de una cantidad dada de alguna sustancia particular. La capacidad calorífica se define como $q/\Delta T$, siendo q el calor absorbido por el sistema y ΔT el aumento de temperatura que se proveerá por ese medio en el mismo. Escribimos

$$C = q/\Delta T \quad (10.11)$$

siendo C la capacidad calorífica. Las capacidades caloríficas se suelen expresar en cal/grado mol. Algunas veces (pero no en este libro), las capacidades caloríficas se expresan en cal/grado gramo y reciben el nombre de *calores específicos*.

Las capacidades caloríficas se miden usualmente en condiciones de presión constante o de volumen constante. Tales capacidades caloríficas no es necesario que sean iguales, ni aun para la misma cantidad de una misma sustancia a una misma temperatura y deben representarse mediante símbolos diferentes. Usare-

mos C_v para representar la capacidad calorífica a volumen constante y C_p para la capacidad calorífica a presión constante. Recordando que $\Delta E = q$ cuando el volumen es constante y que $\Delta H = q$ cuando la presión es constante, deduciremos de la ecuación (10.11)

$$C_v = \Delta E / \Delta T \quad (10.12)$$

y

$$C_p = \Delta H / \Delta T. \quad (10.13)$$

La capacidad calorífica de una sustancia depende generalmente de la temperatura a que se mide, y las capacidades caloríficas definidas por (10.12) y (10.13) con capacidades caloríficas medias en el intervalo ΔT . Algunas veces resulta útil trabajar con las capacidades caloríficas correspondientes a una temperatura concreta, haciendo ΔT tan pequeño que la capacidad calorífica no cambie mucho en este pequeño intervalo de temperatura. Usando el símbolo correspondiente al cálculo, escribiremos las ecuaciones (10.12) y (10.13),

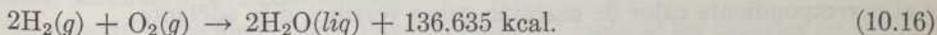
$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (10.14)$$

y

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (10.15)$$

CALORES DE REACCIÓN

El calor que interviene en una reacción química puede especificarse incluyéndolo en la ecuación que representa a la reacción. Cuando dos moles de hidrógeno gaseoso reaccionan con una mol de oxígeno para formar dos moles de agua líquida, todo a presión constante de una atmósfera y a 25°C se liberan 136,635 kcal de calor, tal como se expresa mediante la ecuación



Se dice que esta reacción es *exotérmica*, pues se libera calor. Para realizar la reacción inversa, la descomposición de dos moles de agua con formación de hidrógeno y oxígeno a la misma temperatura, se absorben del ambiente 136,635 kcal, tal como se expresa mediante la ecuación

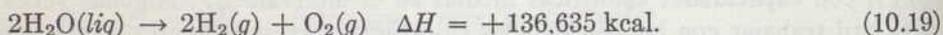


Se dice que esta reacción de descomposición es *endotérmica*, puesto que es tomado calor del ambiente cuando se verifica la reacción a temperatura constante.

A partir de nuestra discusión anterior acerca del signo que corresponde a q para varios procesos, vemos que $q = -136,365$ kcal para la primera reacción si consideramos el sistema integrado por los distintos reactivos y para la segunda reacción $q = +136,365$ kcal. Como hemos especificado que estas reacciones se verifican a presión constante, la ecuación (10.10) nos dice que $q = \Delta H$ para estas reacciones. Es una práctica común especificar el calor que participa en las reacciones químicas verificadas a presión constante indicando el valor de ΔH para reacciones. Así,

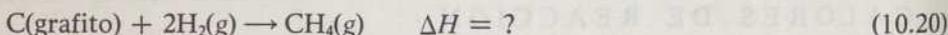


y



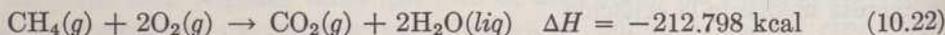
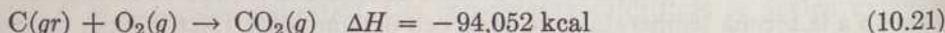
Se comprobó experimentalmente por G. H. Hess, en torno a 1840, que los valores de ΔH correspondientes a las reacciones químicas pueden sumarse de la misma forma que las ecuaciones ajustadas correspondientes a las reacciones. Esta observación es una consecuencia directa y necesaria del primer principio de la Termodinámica, como puede demostrarse considerando una serie de reacciones que acaben por conducir a los reactivos originales en sus estados iniciales (ver también el Problema 15). El primer principio nos permite por tanto calcular el calor de reacción correspondiente a un proceso que nos interese a partir de los calores correspondientes a otras reacciones.

Supongamos que necesitamos conocer ΔH para la reacción:



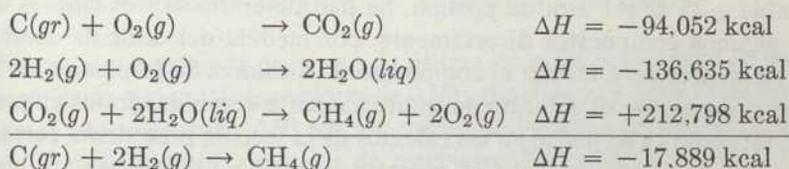
No se conoce ningún procedimiento para hacer que el grafito y el hidrógeno reaccionen para formar metano en un aparato adecuado para medir calores de reacción. Es imposible determinar ΔH por medida directa, aun cuando como veremos podemos utilizar este valor de ΔH . Pero es posible, sin embargo, medir los calores de otras reacciones de forma que puedan sumarse para dar la reacción deseada y el correspondiente calor de reacción como veremos más adelante.

Las reacciones que permiten la medida directa de los calores de reacción, en este caso, son la combustión del grafito y del metano en oxígeno según:



y la reacción del hidrógeno y el oxígeno para formar agua, tal como se indica mediante la ecuación (10.18). Obtendremos la ecuación deseada y ΔH sumando (10.18) y (10.21) para obtener la inversa de (10.22). (Téngase en cuenta que el signo

de ΔH cambia cuando se invierte la reacción.) La adición es:



Nótese que O_2 y H_2O aparecen en cantidades iguales a ambos lados de \rightarrow en la suma de las ecuaciones anteriores y que compensan dejando justamente la ecuación que nos interesa. Así hemos hallado la respuesta a la cuestión planteada en (10.20): El calor de formación del metano a partir del grafito y del hidrógeno es $-17,889$ kcal por mol de metano formado y el proceso de formación es exotérmico.

CALORES DE FORMACIÓN

Como veremos, los calores de reacción son interesantes por otros motivos aparte del deseo concreto de saber cuánto calor puede obtenerse a partir de una determinada reacción. Por tanto, es necesario que hagamos una tabla y cálculo de los calores de reacción de la forma más sencilla y conveniente que sea posible.

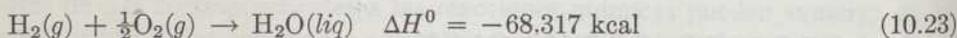
Supongamos que tenemos una lista de todas las reacciones para las que disponemos de los valores experimentales de ΔH . Aun cuando esta lista fuera larguísima, probablemente no incluiría todas las reacciones y todos los valores de ΔH que podemos necesitar. Pero esta situación no es tan grave como pudiera parecer ya que, según hemos visto en la sección precedente, las reacciones y los calores de reacción pueden combinarse para dar otras reacciones y sus calores de reacción. Es perfectamente posible que los calores de reacción que necesitamos conocer puedan calcularse combinando ecuaciones y valores de ΔH conocidos. Sin embargo, se consumiría demasiado tiempo tratando de encontrar en la lista los calores de reacción adecuados para combinarlos.

Un método conveniente para ahorrar tiempo al realizar los cálculos de los calores de reacción y espacio en las tabulaciones de lo que se sabe acerca de los calores de reacción se basa en lo que se llaman *calores de formación* o *entalpías de formación*.

Por convenio se toman como iguales a cero los contenidos caloríficos o entalpías de todos los elementos en sus formas más estables a 1 atm y a la temperatura especificada. Así, el calor de formación o entalpía, en condiciones normales para cualquier elemento en su estado standard o normal, se toma igual a cero. La entalpía de formación, o calor de formación, de cualquier compuesto en su estado normal, es el valor de ΔH correspondiente a la formación de una *mol* del compuesto en su estado normal a partir de sus elementos en sus estados normales. El

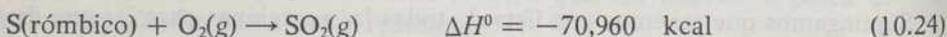
estado normal o condiciones normales para cualquier compuesto puro es el estado en que es estable a 25°C y 1 atm de presión. Se han determinado los calores de formación de algunos compuestos directamente, por medida del calor de combinación de los elementos para formar el compuesto. Los calores de formación de la mayoría de los compuestos se determinan indirectamente combinando los calores de reacciones, tal como se ha hecho en los cálculos de la sección precedente correspondientes al calor de formación del CH₄ a partir de grafito e hidrógeno.

Podemos ilustrar, mediante ejemplos, el significado del *calor de formación* de igual forma que la utilidad de los calores de formación tabulados. Las ecuaciones (10.16) y (10.18) han demostrado ya que la formación de dos moles de agua líquida a 25°C a partir de hidrógeno y oxígeno gaseoso es una reacción exotérmica durante la que se desprenden 136,365 kcal, de modo que $\Delta H = -136,635$ kcal para esta reacción. El calor que se desprende durante la misma reacción para formar sólo un mol de agua será justamente la mitad, de modo que escribiremos

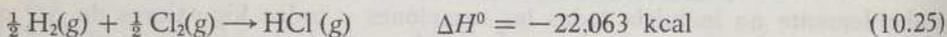


y decimos que este ΔH^0 es el calor de formación del agua en condiciones normales. Se acostumbra utilizar el ⁰ para indicar específicamente que se representa una reacción en la que todos los reactivos y productos se encuentran en sus estados normales.

De forma semejante, a partir de:



y



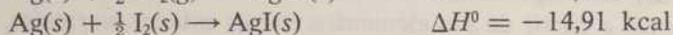
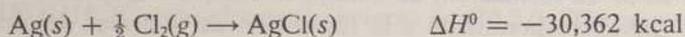
se deduce que los calores de formación en condiciones normales del SO₂(g) y del HCl(g) son -70,960 y -22,063 kcal/mol, respectivamente.

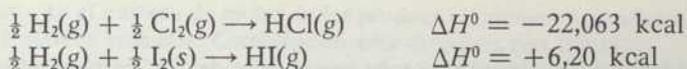
Los calores de formación de un cierto número de sustancias se tabulan en el Apéndice III, junto a otras cantidades termodinámicas.

Ya hemos indicado cómo pueden combinarse las ecuaciones que representan a las reacciones y los calores de reacción para obtener una nueva ecuación que represente a otra ecuación y su correspondiente ΔH . Los datos correspondientes a los calores de formación pueden usarse de una forma semejante para calcular el calor de la reacción

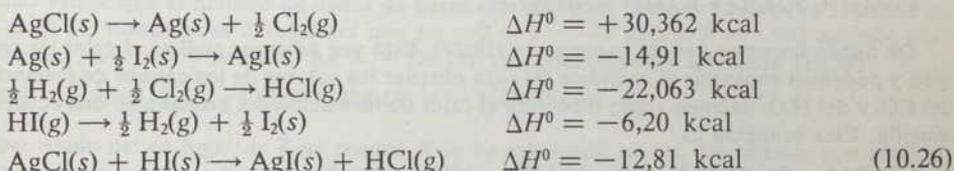


Primeramente buscaremos los calores de formación del AgCl, HI, AgI y HCl en el Apéndice III. Después, recordando el significado del calor de formación, escribiremos las siguientes ecuaciones y los valores correspondientes de ΔH^0 :





Volvemos a escribir la primera y la última de estas ecuaciones en sentido inverso, cambiando el signo de los valores de ΔH^0 y después sumamos estas dos nuevas ecuaciones y los valores de ΔH^0 con los correspondientes a las dos ecuaciones centrales, con lo cual se obtiene el calor de reacciones buscado



El calor de reacción (10.26) es la suma de los calores de formación del AgI y del HCl (productos de la reacción) menos los calores de formación del AgCl y del HI (reactivos), que puede expresarse concisamente por

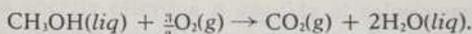
$$\Delta H_{\text{reacción}} = \Sigma \Delta H_{f(\text{productos})} - \Sigma \Delta H_{f(\text{reactivos})} \quad (10.27)$$

Se puede demostrar fácilmente que (10.27) se aplica a todas las reacciones químicas. (Ver Problema 15.)

La ecuación (10.27) se usa no sólo para calcular los calores de reacción a partir de los calores de formación tabulados, sino también para calcular los calores de formación a partir de los calores de reacción medidos.

Problema. Ejemplo 10.3

Calcular ΔH^0 para la reacción



Se usan los calores de formación en condiciones normales, representados por ΔH_f^0 , tomados del apéndice III, para realizar este cálculo.

La ecuación (10.27) nos dice que el ΔH^0 correspondiente a esta reacción es igual al calor de formación del CO_2 más el doble del calor de formación del agua líquida (el doble, ya que se forman dos moléculas de agua) menos el calor de formación del CH_3OH y $\frac{3}{2}$ del calor de formación del O_2 . Por tanto, escribimos

$$\Delta H_{\text{formación}}^0 = -94,052 + (2)(-68,317) - (-57,04)$$

y a partir de esta relación obtenemos el valor deseado $\Delta H^0 = -173,65 \text{ Kcal/mol}$ para el CH_3OH . Esta respuesta indica que se desprenden 173,65 Kcal por cada mol de alcohol metílico que se quema a la presión constante de una atmósfera para formar una mol de CO_2 y dos moles de agua líquida.

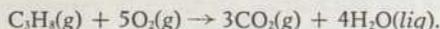
Nótese que hemos dado el valor cero al calor de formación del O_2 , de acuerdo con el convenio referente a las entalpías de los elementos en sus estados normales.

Problema. Ejemplo 10.4

Como resultado de cuidadosos experimentos se sabe que el valor del ΔH^0 correspondiente a la combustión del propano, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3(\text{g})$ es $-12,0335$ Kcal/g. Calcular el calor de formación en condiciones normales del propano.

Comenzamos calculando que el peso molecular del propano es $44,097$ g/mol y, por tanto, por mol de propano encontramos $\Delta H^0 = -12,0335 \times 44,097 = -530,64$ Kcal.

Después se escribe la ecuación ajustada correspondiente a la reacción de combustión



De nuevo haremos uso de la ecuación (10.27). Esta vez sabemos cuál es el calor de reacción y podemos consultar el apéndice III para obtener los valores de los calores de formación del CO_2 y del H_2O , dejando como incógnita el calor de formación del propano en una ecuación sencilla. Esta ecuación es

$$-530,64 = 3(-94,052) + 4(-68,317) - \Delta H_f^0 (\text{propano})$$

que resuelta nos da

$$\Delta H_f^0 (\text{propano}) = -24,78 \text{ Kcal/mol.}$$

Problema. Ejemplo 10.5

Sabiendo que el calor de combustión exotérmico, a *volumen constante*, de una mol de alcohol etílico es $326,11$ Kcal, calcular el calor de formación en condiciones normales del alcohol etílico.

Como el proceso que consideramos se produce a volumen constante, deducimos de (10.6)

$$\Delta E = q = -326,11 \text{ Kcal/mol de alcohol.}$$

El signo $-$ indica que la combustión es exotérmica.

Ahora nos encontramos ante el problema de obtener ΔH a partir de este valor de ΔE . Recordando la definición de H en (10.9), $H = E + PV$, podemos utilizarla como punto de partida. Para cualquier proceso, escribiremos

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) \quad (10.28)$$

y tendremos que evaluar $\Delta(PV)$ para el proceso que nos interesa, con lo que obtendremos una relación útil entre ΔH y ΔE .

Los volúmenes molares de los sólidos y los líquidos oscilan de algunos cm^3 a unos cientos de cm^3 . Por tanto, las reacciones en que algunos sólidos y líquidos se transforman para formar otros sólidos y líquidos, suelen implicar cambios de volumen de tan sólo unos pocos cm^3 por mol de reactivo o de producto. A estas variaciones de volumen moderadas, a presiones ordinarias les corresponden sólo pocas calorías, por lo que podemos admitir en buena aproximación $\Delta H = \Delta E$ para las reacciones en que solamente participen sólidos y líquidos. En los problemas 2 y 3 se indican algunos cálculos correspondientes a este caso.

La situación es completamente diferente cuando intervienen gases en la reacción, como consecuencia de los grandes volúmenes molares de los mismos ($22,400 \text{ cm}^3$ en C. N.). Tratando a los gases que intervienen en la reacción como gases ideales y despreciando las variaciones de volumen asociadas con las modificaciones en que sólo intervengan sólidos o líquidos, el cambio en PV se debe solamente al cambio en el número de moles de gas presente, como indica la relación

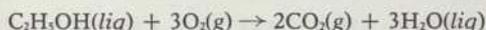
$$\Delta(PV) = (\Delta n)RT$$

siendo Δn el número de moles de los productos gaseosos formados menos el número de moles de reactivos gaseosos. Combinando esta ecuación con (10.28)

$$\Delta H = \Delta E + (\Delta n)RT \quad (10.29)$$

que es la relación deseada entre ΔH y ΔE .

La ecuación ajustada, correspondiente a la reacción, es



y como vemos que el número de moles de gases que aparecen como productos es 3, mientras que el de los reactivos es 2, resultará que $\Delta n = 2 - 3 = -1$. Como $R = 1,987$ cal/mol grado, siendo $\Delta n = -1$ y valiendo $\Delta E = -326.110$ cal, obtendremos aplicando (10.29)

$$\Delta H = -326.110 + (-1)(1,987)(298,15) = -326.700 \text{ cal.}$$

Hemos usado cal en lugar de Kcal porque R se ha expresado en cal. Dividiendo por 1000 el calor obtenido, se obtendrá el resultado en Kcal; tendremos $\Delta H = -326,70$ Kcal.

Basándonos en la ecuación (10.27), escribiremos

$$\Delta H_{reacción} = -326,70 = 2\Delta H_f^{\circ}(CO_2) + 3\Delta H_f^{\circ}(H_2O) - 3\Delta H_f^{\circ}(O_2) - \Delta H_f^{\circ}(C_2H_5OH)$$

y como en el Apéndice III se dan los calores de formación del CO_2 , H_2O y O_2 que pueden substituirse en la ecuación anterior, obtendremos en definitiva

$$\Delta H_f^{\circ}(C_2H_5OH) = -66,36 \text{ Kcal/mol.}$$

FIGURA 10.2

Representación esquemática de un aparato que se usa para las medidas de capacidades caloríficas. *A* representa el ambiente calorimétrico, que puede ser un horno para realizar investigaciones a temperaturas altas o un baño de helio líquido para realizar investigaciones a temperaturas bajas. La pantalla *B* se mantiene a la misma temperatura que el calorímetro *C*, con lo que ni entra ni sale calor del calorímetro; *B* recibe por ello el nombre de pantalla adiabática. El calorímetro *C* contiene el material que se investiga, un termómetro y un calefactor eléctrico, representados ambos por *D*.

La energía eléctrica q añadida al calorímetro provoca un aumento de temperatura ΔT y la capacidad calorífica se calcula mediante la relación $C = q/\Delta T$.

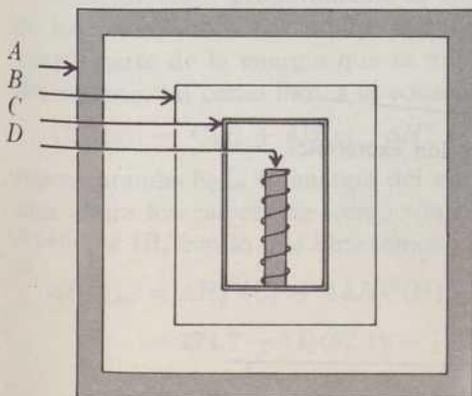


FIGURA 10.3

Representación esquemática de un calorímetro usado para la determinación de calores de reacción. *A*, *B* y *C*, representan un baño de agua mantenida a temperatura constante, un vaso Dewar y un agitador, respectivamente. *D* representa un calefactor eléctrico usado para el calibrado y un termómetro. No se han representado los dispositivos utilizados para introducir los productos que han de reaccionar.

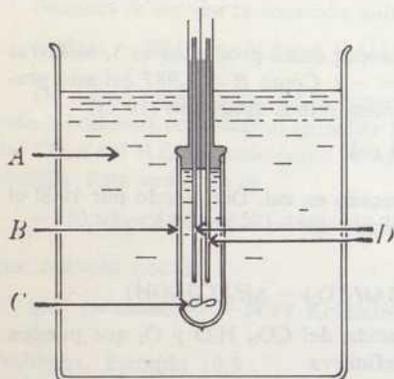
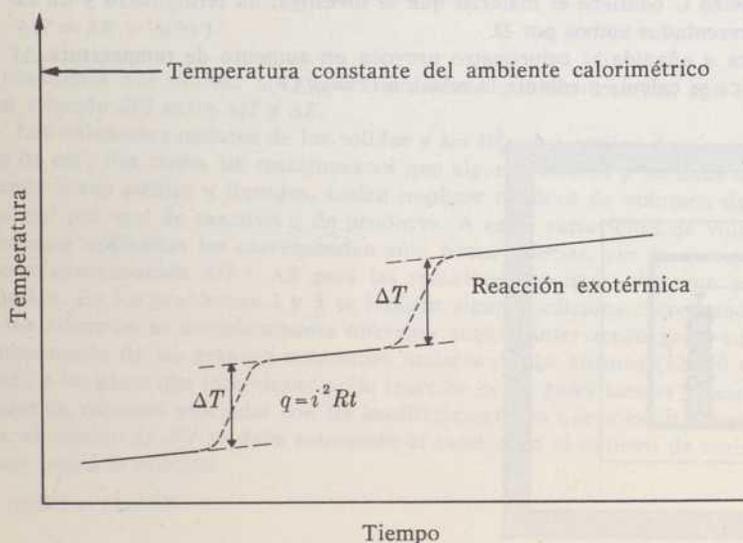


FIGURA 10.4

Gráfica de los datos obtenidos mediante un calorímetro usado para medir calores de reacción como el representado en la Figura 10.3. El primer aumento de temperatura producido por el calor eléctrico q , permite calcular la capacidad del sistema como $C = q/\Delta T$. La medida del aumento de temperatura ΔT causado por la reacción exotérmica permite el cálculo del calor de reacción $q = C\Delta T$.

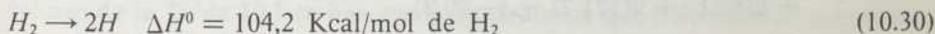


Las Figs. 10.2 y 10.3 representan diagramas esquemáticos de los calorímetros que se utilizan para realizar medidas de calor de reacción y de capacidad calorífica. La Fig. 10.4 es una gráfica correspondiente a un experimento de determinación de un calor de reacción.

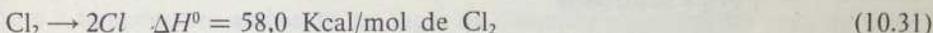
ENERGÍAS DE ENLACE

En numerosas ocasiones tendremos que tratar de las energías de enlace de dos formas distintas. En esta sección nos ocuparemos predominantemente de la obtención de energías de enlace a partir de los datos termodinámicos y del uso de estas energías de enlace para el cálculo, o al menos la estimación de otros datos termodinámicos que necesitemos. Más adelante nos ocuparemos de la interpretación molecular de las energías de enlace y de la utilización de las energías de enlace para aprender más acerca de la naturaleza de los enlaces químicos en los compuestos.

Por medio de diferentes experimentos se pueden obtener los valores de ΔH^0 (a 25°C) correspondientes a la disociación de las moléculas diatómicas en sus átomos constituyentes. Por ejemplo,



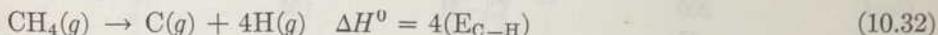
y



Como cada uno de estos procesos corresponde a la ruptura del número de Avogadro (una mol) de enlaces, decimos que la energía del enlace H—H es 104,2 Kcal/mol y que la energía del enlace Cl—Cl es 58,0 Kcal/mol. Podemos deducir de forma semejante que la energía del enlace H—Cl es 103,2 Kcal/mol.

Cuando decimos que la energía del enlace H—Cl es 103,2 Kcal/mol, queremos decir que cuando se rompe un mol de estos enlaces son absorbidas 103,2 Kcal, o bien, que cuando se forma un mol de estos enlaces a partir de los átomos separados, se desprenderán 103,2 Kcal/mol.

Consideremos primeramente la energía del enlace C—H y su cálculo a partir de los datos sobre el metano. *Definimos* la energía del enlace C—H como una cuarta parte de la energía que se necesita para romper los cuatro enlaces C—H del metano, tal como indica la ecuación

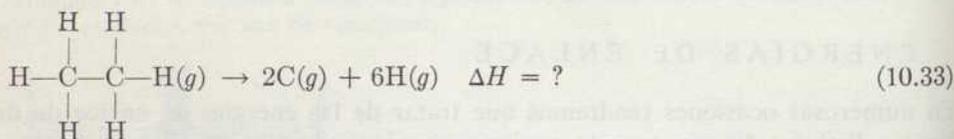


representando E_{C-H} la energía del enlace C—H. Conjuntamente con (10.27) usamos ahora los calores de formación del $CH_4(g)$, $C(g)$ y $H(g)$ que se indican en el Apéndice III, con lo que obtenemos

$$\begin{aligned} \Delta H_{10,32}^0 &= \Delta H_f^0(C) + 4\Delta H_f^0(H) - \Delta H_f^0(CH_4) \\ &= 171.7 + (4)(52.1) - (-17.9) \\ &= +398.0 \text{ kcal} \end{aligned}$$

con lo que obtenemos $E_{C-H} = 398,0/4 = 99,5$ Kcal/mol.

Ahora podemos hacer uso de esta energía de enlace con los datos referentes al etano, C_2H_6 , para calcular la energía del enlace C—C, representada por E_{C-C} . Necesitamos calcular ΔH^0 para la reacción



Una vez hayamos calculado el valor de ΔH^0 para la ecuación (10.33) podremos calcular, E_{C-C} , ya que

$$\Delta H_{10.33}^0 = 6E_{C-H} + E_{C-C}. \quad (10.34)$$

Usando los datos correspondientes a los calores de formación contenidos en el Apéndice III, conjuntamente con la ecuación general (10.27), encontramos

$$\begin{aligned} \Delta H_{10.33}^0 &= 6\Delta H_f^0(\text{H}) + 2\Delta H_f^0(\text{C}) - \Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_6) \\ &= 6(52.1) + 2(171.7) - (-20.2) \\ &= +676.2 \text{ kcal/mole.} \end{aligned}$$

A partir de la ecuación (10.34), vemos que

$$\begin{aligned} E_{C-C} &= 676.2 - 6E_{C-H} \\ &= 676.2 - 597.0 \\ &= 79.2 \text{ kcal/mole.} \end{aligned}$$

TABLA 10.1

ENERGÍAS DE ENLACE (en Kcal/mol)			
Enlace	Energía de enlace	Enlace	Energía de enlace
H—H	104	O—H	110
C—C	81	N—H	92
C=C	146	F—H	135
C≡C	200	Cl—H	103
N—N	37	Br—H	87
N≡N	225	I—H	71
O—O	34	C—Cl	78
F—F	37	C—O	83
Cl—Cl	58	C=O	174
Br—Br	46	C—N	68
I—I	36	C≡N	211
C—H	99	O—Cl	49
		Cl—Br	52

Podemos usar otros datos de ΔH para calcular otras muchas energías de enlace y de esta forma se obtienen los números que aparecen en las tablas de energías de enlace.

Algunos lectores pueden preguntarse cuál es la causa de que ΔH_f^0 del H(g), Cl(g) y C(g) no sea cero. Si se considera cuidadosamente la definición de los calores de formación, se obtendrá la respuesta, ya que las entalpías o calores de formación de los elementos en sus formas más estables a una atmósfera y a la temperatura especificada, se toman iguales a cero. Las formas más estables del hidrógeno, cloro y carbono, a 25°C y 1 atm, son H₂, Cl₂ y grafito, y no los átomos gaseosos H, Cl y C.

La Tabla 10.1 da una lista de energías de enlace. Las energías de enlace que se dan en la Tabla 10.1 no están *exactamente* conformes con los datos de ΔH_f^0 del Apéndice III ni con los valores de E_{C-H} y E_{C-C} que hemos calculado previamente en esta sección.

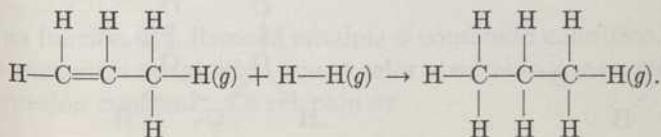
Estas diferencias son consecuencia del hecho de que las energías de enlace se aplican estrictamente a procesos que tienen lugar a 0°K y de que las energías de enlace no son aditivas exactamente a las moléculas poliatómicas, como consecuencia de los efectos que ejercen los átomos vecinos sobre la fuerza de los enlaces. Los valores de la Tabla 10.1 se han escogido de forma que coincidan lo mejor posible con los valores de ΔH para el mayor número posible de compuestos, casi siempre a temperatura ambiente, en lugar de coincidir exactamente para un compuesto determinado. Para muchos fines, estas discrepancias menores son de poca importancia, ya que con frecuencia nos basta con una precisión de una a dos Kcal para los cálculos de las energías de enlace.

π ~~π~~ i π

Problema. Ejemplo 10.6

Usar las energías de enlace contenidas en la Tabla 10.1 para estimar el valor de ΔH correspondiente a la hidrogenación del propileno (o propeno) y comparar el valor de este ΔH con el valor calculado a partir de los calores de formación del Apéndice III.

La ecuación que corresponde a la reacción es



Se considera que los cambios de energía que intervienen en esta reacción nacen como consecuencia de la ruptura de una mol de enlaces C=C y una mol de enlaces H-H y la formación de una mol de C-C y dos moles de enlaces C-H. La energía usada en romper los enlaces y desprendida al formarse una mol de enlaces C-C y dos moles de enlaces C-H.

La energía consumida en la ruptura de unos enlaces y desprendida al formarse otros, se calcula como sigue:

<i>Enlaces rotos</i>	<i>Kcal usadas</i>	<i>Enlaces formados</i>	<i>Kcal desprendidas</i>
C=C	146	C—C	81
H—H	103	2(C—H)	198
	total 249		total 279

El efecto térmico neto asociado con la reacción es el desprendimiento de $279 - 249 = 30$ Kcal/mol. Como un valor negativo de ΔH corresponde a una reacción exotérmica, escribiremos $\Delta H = -30$ Kcal/mol.

Calcularemos ahora el ΔH de esta reacción por medio de los calores de formación contenidos en el Apéndice III y usando la ecuación (10.27). Encontramos que

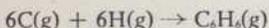
$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ} &= \Delta H_f^{\circ} (\text{propano}) - \Delta H_f^{\circ} (\text{propileno}) \\ &= (-24,82) - (+4,88) = -29,70 \text{ Kcal.}\end{aligned}$$

El valor del ΔH° calculado a partir de los calores de formación tiene la misma precisión que los valores experimentales en que se basan los calores de formación tabulados. Como estos experimentos se realizan cuidadosamente y con precisión, la indeterminación en el valor de $-29,70$ Kcal es una pequeña fracción de Kcal/mol. Por tanto, la diferencia entre los valores $-29,70$ y -30 Kcal debe atribuirse al valor basado en las energías de enlace.

La precisión de este cálculo de energías de enlace es mejor que la que puede esperarse habitualmente al realizar dichos cálculos.

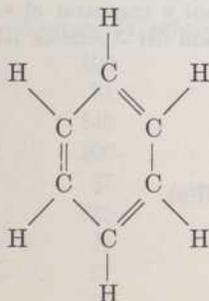
Problema. Ejemplo 10.7

Calcular ΔH para la reacción

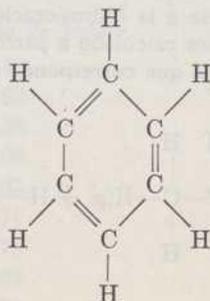


a partir de las energías de enlace y de los calores de formación.

El C_6H_6 representa al benceno, para el que podemos escribir la fórmula estructural



Aunque también podríamos escribir la fórmula



En este caso, lo mismo que en los del ozono, ion nitrato y otras sustancias previamente estudiadas, necesitamos hacer uso del concepto de resonancia. No podemos dar ninguna razón que permita asignar al benceno una de estas estructuras con preferencia a la otra: cuando los

datos químicos confirman que todos los enlaces entre los átomos de carbono son realmente iguales (y encontramos que las longitudes de los enlaces carbono-carbono en el benceno son intermedias entre las que se presentan en el $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ y $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$), tenemos una evidencia convincente del hecho de que el método simple de representación mediante orbitales atómicas o fórmulas electrónicas con puntos, es inadecuado para representar el enlace en el benceno. Por ello, decimos que el benceno es un híbrido por resonancia entre las dos estructuras representadas.

Consultamos el Apéndice III que contiene los calores de formación de $\text{C}(\text{g})$, $\text{H}(\text{g})$ y $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$ y usamos estos valores conjuntamente con la ecuación (10.27), con lo que se obtiene $\Delta H_{\text{exp}} = -1323$ Kcal para la reacción que hemos indicado. Hemos escrito ΔH_{exp} para indicar que este valor se encuentra relacionado directamente con valores experimentales y no se basa en ninguna hipótesis acerca del estado de los enlaces en el benceno o en cualquier otra substancia.

Ahora calculamos ΔH a partir de las energías de enlace. Si consideramos que los enlaces que existen en el benceno son los que se han representado en cualquiera de las dos estructuras anteriores, se formarán seis moles de enlaces C-H conjuntamente con tres moles de enlaces C=C y tres moles de enlaces C-C. Por ello, deducimos que deben desprenderse $(6 \times 99) + (3 \times 146) + (3 \times 81) = 1275$ Kcal por mol de benceno gaseoso formado en la ecuación anterior. Por tanto, $\Delta H_{\text{BE}} = -1275$ Kcal, habiendo escrito ΔH_{BE} para subrayar que este valor se calcula a partir de las energías de enlace y se basa en una representación simple, en función de orbitales atómicas, de los enlaces del benceno.

Como se desprenden realmente 48 Kcal/mol más de las que podrían predecirse de acuerdo con la representación simple en función de orbitales atómicas en el benceno, decimos que la energía de estabilización o resonancia del benceno es aproximada a 48 Kcal/mol. Esta afirmación significa que el benceno es realmente más estable (en 48 Kcal/mol) de lo que podríamos predecir a partir de la representación atómica orbital o mediante puntos de los enlaces. En cierto modo, la estabilización atribuible al fenómeno de la resonancia, o energía de resonancia, se debe considerar como una medida de la incorrección del método de las orbitales atómicas.

Si este cálculo se realiza a partir de otros valores de las energías de enlace, que sean aplicables a 0°K y de los calores de formación a 0°K , se obtiene un valor de unas 40 Kcal o un poco menos como energía de resonancia del benceno.

En general, en todas las moléculas para las que debe usarse la teoría de resonancia se comprueba que la molécula es más estable de lo que puede predecirse a partir de las energías de enlace y la representación simple en función de orbitales atómicas.

RESUMEN

Una función útil, llamada entalpía o contenido calorífico, definida por $H = E + PV$, se encuentra relacionada con el calor absorbido por un sistema durante un proceso a presión constante. La relación es

$$\Delta H = q.$$

Para facilitar el cálculo de ΔH para las reacciones químicas, hemos definido lo que se llama calor de formación en condiciones normales, como el valor de ΔH asociado con la formación de una mol de la substancia a que se refiere, a partir de

los elementos que la constituyen, todos en sus estados normales. Estos calores de formación se usan en la relación

$$\Delta H_{\text{reaccion}} = \Sigma \Delta H_f(\text{productos}) - \Sigma \Delta H_f(\text{reactivos})$$

para calcular el valor del ΔH de la reacción. También puede usarse un valor de ΔH de reacción medido, en esta relación, conjuntamente con otros calores de formación conocidos, para realizar el cálculo del calor de formación de alguna de las sustancias que intervienen en una reacción.

Se han definido las energías de enlace y se ha descrito el método general para la evaluación de las energías de enlace a partir de los datos experimentales. Se han ilustrado mediante ejemplos los procedimientos a seguir para el uso de estas energías de enlace.

Algunos de los usos de ΔH y de otros datos térmicos son bastante obvios. Por ejemplo, un ingeniero puede necesitar conocer cuánto calor podrá obtenerse quemando una determinada cantidad de gas natural (formado fundamentalmente por CH_4). Un diseñador de cohetes puede necesitar calcular cuánto calor podrá obtener a partir de una mezcla particular de un combustible y un oxidante. Algunas de las sustancias consideradas pueden ser suficientemente nuevas o desusadas o difíciles de utilizar para que no se disponga de los datos termodinámicos referentes a las mismas. En tales casos, las energías de enlace nos proporcionan por lo menos una estimación aproximada del calor de formación que se desea conocer para utilizarlo en los cálculos subsiguientes. En todo caso, si las circunstancias lo exigen, pueden realizarse experimentos para obtener datos de confianza.

La consideración detallada de las energías de enlace de los diferentes enlaces y la comparación de los calores de formación experimentales con los calculados a partir de las energías de enlace, y una representación de los enlaces según la teoría atómica orbital del enlace, pueden conducir a una mejor comprensión del estado de los enlaces en las moléculas reales.

OTRA MIRADA HACIA ADELANTE

Aún no hemos mencionado una de las razones más importantes por la que nos interesa la energética de los procesos químicos. Se verá en los capítulos siguientes que el ΔH de una reacción (posiblemente calculado a partir de los calores de formación) nos proporciona buena parte de la información necesaria para predecir la extensión de una reacción.

Sabemos por experiencia química que las reacciones (10.16) o (10.18), (10.21), (10.22), (10.24), (10.25) y las reacciones de los Problemas Ejemplo 10.3 y 10.4, todas tienen lugar realmente como están escritas. Todas estas reacciones son exotérmicas. Podemos escribir las ecuaciones de todas estas reacciones en el sentido inverso y subrayar que en este caso todas son endotérmicas y no se producen en

extensión apreciable. Una conclusión provisional es que el signo del ΔH de una reacción nos proporciona un criterio para predecir si una reacción tendrá lugar o no.

En el siglo XIX esta idea condujo a muchas investigaciones termoquímicas, realizadas con la esperanza de que dieran respuesta al enigmático problema de qué substancias reaccionarían entre sí. En el lenguaje de la época se creía, o al menos se esperaba, que los datos de ΔH proporcionarían una tabla de afinidades químicas.

Sin embargo, se demostró experimental y teóricamente que los datos de ΔH solos no podían explicar las afinidades químicas. Por ejemplo, existen reacciones endotérmicas que proceden de forma espontánea en cantidades significativas y los sentidos de algunas reacciones y procesos físicos (tales como la fusión y la ebullición) pueden invertirse mediante cambios de temperatura o de presión. Finalmente, las consideraciones de los efectos térmicos solamente, no nos proporcionan una base satisfactoria para comprender y tratar los estados de equilibrio en los procesos químicos y físicos.

El camino para resolver todas estas dificultades fue proporcionado por el segundo principio de la Termodinámica, desarrollado primeramente por Carnot, Clausius y Kelvin. Los trabajos posteriores de Gibbs dieron sólidos cimientos a gran parte de la Termodinámica y mostraron la gran utilidad de sus métodos. Después, a partir de 1890, T. W. Richards, G. N. Lewis, W. Nernst y otros, iniciaron la aplicación sistemática de los principios de la Termodinámica a los procesos químicos y físicos. En los capítulos siguientes trataremos predominantemente de su obra y de la de sus sucesores científicos, que se dedicó al estudio de los equilibrios y de la determinación de la extensión o espontaneidad de los distintos procesos. El tratamiento se basa fundamentalmente en combinar las consideraciones energéticas con las de entropía (probabilidad) y energías libres.

PROBLEMAS

1. Utilizar los datos correspondientes a los calores de formación contenidos en el Apéndice III para calcular ΔH^0 para cada una de las siguientes reacciones:

- (a) $C_2H_4(\text{etileno}) + H_2 \rightarrow C_2H_6(\text{etano})$
- (b) $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$
- (c) $NH_3(g) + HCl(g) \rightarrow NH_4Cl(s)$
- (d) $SO_2(g) + 2H_2S(g) \rightarrow 3S(\text{romb}) + 2H_2O(\text{liq})$
- (e) $CaO(s) + CO_2 \rightarrow CaCO_3(s)$

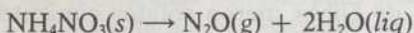
2. El volumen de una mol de agua líquida a $100^\circ C$ es 18 ml y el volumen de una mol de agua gaseosa, a esta temperatura y a 1,0 atm de presión, puede

calcularse a partir de las leyes de los gases ideales. ¿Cuál es este volumen? ¿Cuánto trabajo está asociado con la vaporización de una mol de agua a 100°C y 1,0 atm? El ΔH de vaporización del agua a 100°C es 9717 cal/mol. ¿Qué tanto por ciento del calor de vaporización se debe al trabajo realizado contra la atmósfera?

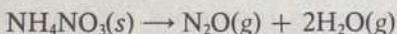
3. El volumen de un mol de agua líquida a 100°C es de 18 ml, y el volumen de un mol de hielo a la misma temperatura y a 1,0 atm es de 1,9 ml. ¿Cuánto trabajo está asociado con la fusión de un mol de hielo? ΔH de fusión es 1436 cal/mol a 0°C . ¿Qué porcentaje de este calor de fusión se debe al trabajo realizado por la atmósfera?

4. El calor molar de combustión de la sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) en un calorímetro de volumen constante es exotérmico y vale 1346,7 Kcal, de donde deducimos que $\Delta E_{\text{combustión}} = -1346,7$ Kcal/mol. ¿Cuál es el calor de formación de la sacarosa? (El calor de combustión y el calor de formación que de él deriva, son importantes para comprender la utilización de los azúcares por los organismos vivos.)

5. El nitrato amónico es un fertilizante de uso común, que es además un explosivo peligroso en ciertas condiciones. Calcular ΔH^0 para la reacción



y para la reacción



Nótese que la segunda reacción es menos exotérmica que la primera a causa de que parte del calor de reacción se consume durante el segundo proceso para hacer pasar el agua a estado gaseoso.

6. La descomposición del NH_4NO_3 se produce algunas veces tan rápidamente que no todo el calor desprendido tiene tiempo para escapar hacia el ambiente. Como consecuencia, la temperatura de los productos de reacción es mucho más alta de 25°C . Supongamos que la temperatura que se alcanza durante esta rápida descomposición es de 200°C , de modo que toda el agua que se forma se encuentre en estado gaseoso. Supóngase además que una mol de NH_4NO_3 que se descompone en estas condiciones se encuentra en un recipiente tal que los productos gaseosos quedan confinados en un volumen total de 500 cc. ¿Cuál será la presión gaseosa a 200°C ? (Utilícese la ecuación de los gases ideales, aun cuando no se cumple muy exactamente a tales presiones elevadas.)

7. El ΔH^0 de disociación de una mol de $\text{H}_2(g)$ para dar dos moles de átomos de hidrógeno es 104,2 Kcal. ¿Cuál será el valor de ΔH^0 correspondiente a la reacción de dos moles de átomos de hidrógeno para formar una mol de H_2 ? ¿Qué relación guarda este ΔH^0 con la utilización del soplete de hidrógeno atómico?

8. La capacidad calorífica media del agua líquida puede aceptarse que es 1,0 cal/grado gramo o 18 cal/grado mol en el intervalo 0-100°C. ¿Cuántas calorías se necesitarán para calentar 30 g de agua desde 25° a 45°C?

9. Las capacidades caloríficas de la mayoría de las sustancias no son constantes en amplios intervalos de temperatura, y con frecuencia no pueden ni siquiera considerarse constantes dentro de pequeños intervalos de temperatura cuando se trate de realizar cálculos precisos basados en los resultados de experiencias cuidadosas. En tales casos, se acostumbra a expresar la capacidad calorífica molar en forma de una serie de potencias, frecuentemente de la forma

$$C_p = a + bT + cT^2$$

en que a , b y c son constantes empíricas escogidas de forma que la ecuación concuerde con los valores experimentales de la capacidad calorífica en el intervalo de temperaturas que nos interesa.

Supongamos que necesitamos calcular la cantidad de calor necesaria para calentar una mol de sustancia de 300 a 400°K y que sabemos que la capacidad calorífica de dicha sustancia viene expresada con exactitud por la ecuación anterior. Podríamos calcular las capacidades caloríficas a varias temperaturas en el intervalo que nos interesa, hallar un valor medio y después usar $\Delta H = q = C_{media}\Delta T = C_{media}(400 - 300)$. Este procedimiento resultaría laborioso y probablemente menos preciso de lo que necesitamos.

Otro método puede basarse en la ecuación (10.15) en la forma

$$\int dH = \int C_p dT$$

que puede integrarse para obtener los resultados deseados. Reemplazando C_p por $a + bT + cT^2$ e integrando, se obtiene

$$q = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT$$

$$= a(T_2 - T_1) + (b/2)(T_2^2 - T_1^2) + (c/3)(T_2^3 - T_1^3).$$

Usar esta ecuación para calcular la cantidad de calor necesaria para calentar una mol de CO_2 a presión constante desde 300° a 400°K. Los valores de a , b y c para una mol de CO_2 son, 6,214, $10,396 \times 10^{-3}$ y $-35,45 \times 10^{-7}$, respectivamente.

10. El trabajo realizado por un sistema se calcula mediante la ecuación

$$\int dw = \int P_{ext} dV$$

en que P_{ext} representa la presión externa. Para integrar esta ecuación es necesario conocer la relación que existe entre P_{ext} y el volumen del sistema. En el caso

específico en que la P_{ext} sea constante, la ecuación anterior se integra fácilmente, dándonos

$$w = P\Delta V.$$

Sin embargo, durante muchos procesos reales la presión externa no es constante, cambiando cuando cambia el volumen del sistema. Uno de estos procesos es el de expansión o contracción *reversible*, en el que la presión externa es sólo infinitesimalmente mayor o menor que la presión del sistema. Para un proceso reversible en el que interviene un gas, escribiremos

$$P_{ext} = P_g$$

en que P_g representa la presión del gas, y podemos admitir que el error cometido al igualar P_{ext} y P_g es infinitesimal. Si ahora sustituímos P_g por P_{ext} en la ecuación fundamental para el trabajo, obtendremos

$$\int dw = \int P_g dV.$$

Ahora bien, si el gas es ideal podremos deducir P_g de la ecuación $PV = nRT$ y, por tanto,

$$P_g = nRT/V$$

que substituída en la ecuación del trabajo dada anteriormente, nos conduce a

$$\int dw = \int \frac{nRT}{V} dV.$$

Por integración, se obtiene

$$w = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

Calcular w para el trabajo de expresión reversible de 2,5 moles de gas ideal desde un volumen de 15 litros a 300°K a un volumen de 60 litros a 300°K. ¿Cuál es el valor de q para este mismo proceso- (Recuérdese que la energía de un gas ideal depende sólo de la temperatura.)

11. Calcular w para la expansión reversible de una mol de un gas de Van der Waals desde un volumen de 15 litros a 300°K hasta un volumen de 60 litros a 300°K. La respuesta que se obtenga contendrá las constantes de Van der Waals. Substituir los valores correspondientes a estas constantes para el CO_2 , dados en la Tabla 5.1 y comparar la respuesta final con la dada al Problema 10 dividida por 2,5.

12. Los calores de las reacciones químicas dependen de la temperatura. Combinando ecuaciones, tales como la (10.15) para todos los productos y reactivos de

una ecuación, obtendremos

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p$$

llamada algunas veces ecuación de Kirchhoff. Multiplicando ambos miembros por dT , se obtiene al integrar

$$\int d\Delta H = \int \Delta C_p dT$$

en que ΔC_p representa las capacidades caloríficas de todos los productos menos las capacidades caloríficas de los reactivos. Se puede realizar la integración indicada por uno de los dos caminos siguientes: Integrando entre los límites T_2 y T_1 , considerando ΔC_p constante en el intervalo entre T_1 y T_2 , deducimos

$$\Delta H_{\text{at } T_2} - \Delta H_{\text{at } T_1} = \Delta C_p(T_2 - T_1).$$

O bien se integra como una integral indefinida y se suma una constante de integración

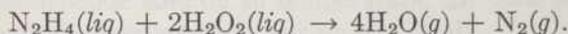
$$\Delta H_T = \Delta H_i + \Delta C_p T$$

en que ΔH_i es la constante de integración que debe evaluarse a partir de un valor conocido de ΔH a una temperatura determinada.

Supongamos que $\Delta H_{298} = -9500$ cal/mol para una reacción particular para la que $\Delta C_p = 30$ cal/mol grado. Calcular ΔH_{325} usando las dos ecuaciones anteriores. ¿Cuál es el valor de ΔH_i para esta reacción? (Los subíndices $_{298}$ y $_{325}$ indican las temperaturas en $^{\circ}\text{K}$ a que se aplica ΔH .)

13. En las ecuaciones (10.8) y (10.9) hemos sumado E y PV . Demostrar que PV tiene las dimensiones de una energía.

14. El calor de reacción de la hidracina con el peróxido de hidrógeno (ambos en estado líquido) tiene importancia en la comparación de los combustibles para cohetes actuales y en potencia. La ecuación ajustada que representa a la reacción es



(a) Calcular el valor de ΔH para esta reacción a partir de las energías de enlace de la Tabla 10.1. Ignorar el hecho de que la hidracina y el peróxido de hidrógeno se encuentran inicialmente en estado líquido y no en estado gaseoso, que es al que se aplican las consideraciones de energías de enlace.

(b) El ΔH correspondiente a la vaporización de una mol de peróxido es 130 kcal y ΔH para la vaporización de una mol de hidracina es 10,7 kcal. Usar las energías de enlace para realizar un cálculo mejor del valor de ΔH para la reacción de la hidracina líquida con el peróxido de hidrógeno líquido.

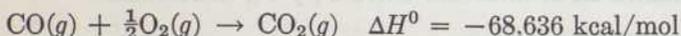
15. El carbono (grafito) reacciona con un exceso de oxígeno para formar dióxido de carbono. La reacción es exotérmica y va acompañada del desprendimiento de 94,052 kcal/mol de C, como indica:



Cuando hay un exceso de carbono (o sea, una deficiencia de O_2) el grafito reacciona con el oxígeno para formar monóxido de carbono. Esta reacción es también exotérmica como indica

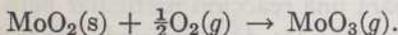


El monóxido de carbono puede reaccionar con el oxígeno para formar dióxido de carbono. Esta reacción es también exotérmica y va acompañada del desprendimiento de 68,636 kcal/mol de CO como indica



Deducir a partir de estos datos los calores de formación del CO y del CO_2 . Demostrar que estos datos están de acuerdo con la ley de conservación de la energía (primer principio de la Termodinámica), comprobando que pasando desde el grafito al dióxido de carbono en un solo paso se desprende exactamente la misma cantidad de calor que al pasar por las dos fases sucesivamente. Indicar cómo estas reacciones cumplen la ecuación (10.27).

16. Para la reacción



se cumple $\Delta H^0 = -37,3$. ¿Cuál es el calor de formación ΔH_f^0 del MoO_2 ? (Ver Apéndice III).

17. El calefactor eléctrico de un calorímetro tiene una resistencia de 182,3 ohms a la temperatura del experimento. Se pasa una corriente de 0,1102 amp a través de esta resistencia durante 100,3 segundos. ¿Cuánto calor se desarrolla? (Dar la respuesta en julios y en calorías.)

18. Calcular el valor de ΔH^0 para la conversión de una mol de grafito en diamante.

PROCESOS ESPONTÁNEOS Y EQUILIBRIO

INTRODUCCIÓN

Ya vimos en el Capítulo 10 la forma en que se aplica el primer principio de la Termodinámica a los calores (entalpías) de las reacciones químicas. Otro aspecto importante de la Termodinámica en la Química es el establecimiento y uso de medios para predecir la espontaneidad y extensión de los distintos procesos. Estudiaremos este problema considerando el estado de equilibrio y el segundo principio de la Termodinámica.

Muchos procesos espontáneos son exotérmicos. Por ejemplo, el agua líquida a -5°C se congela espontáneamente con formación de hielo con desprendimiento de calor. Cuando se mezclan disoluciones acuosas de nitrato de plata y cloruro de sodio, reaccionan espontáneamente y de forma exotérmica formando un precipitado de cloruro de plata sólido.

Sin embargo, se conocen otros procesos espontáneos que son endotérmicos. Por ejemplo, el nitrato de plata y otras muchas sales sólidas se disuelven fácilmente en el agua con absorción de calor. El agua y otros líquidos se evaporan espontáneamente en ciertas condiciones, también con absorción de calor.

También se conocen procesos espontáneos en los que no hay ningún cambio de energía en absoluto. Por ejemplo, si en un vaso ponemos una capa de bolas rojas, la cubrimos con otra capa de bolas verdes y agitamos el vaso, las bolas rojas y verdes se mezclarán. Sin embargo, tanto ΔE como ΔH para este proceso son nulos. Otro ejemplo es el proceso de expansión *isoterma* de un gas ideal. *Iso-termo significa* que la temperatura se mantiene constante. Como la energía de un gas ideal depende sólo de su temperatura, ΔE debe ser cero para cualquier cambio isotermo experimentado por un gas ideal.

Nuestro problema consiste en aplicar la termodinámica para llegar a comprender las razones de la espontaneidad de los distintos procesos que hemos estudiado anteriormente. Primeramente debemos considerar cuidadosamente qué debe entenderse por estado de equilibrio.

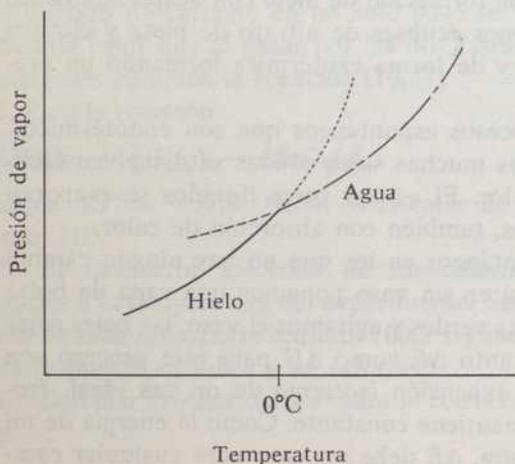
EQUILIBRIO

Sabemos que el hielo se funde espontáneamente por encima de 0°C y que el agua se congela espontáneamente por debajo de 0°C . El hielo y el agua se dice que

están en equilibrio a 0°C porque pueden coexistir indefinidamente a dicha temperatura en un sistema aislado. La tendencia a escaparse del hielo es justamente igual a la tendencia a escaparse del agua a 0°C . Como la presión de vapor es una medida de la tendencia a escaparse, debemos esperar que las curvas que representan la presión de vapor en función de la temperatura para el agua y para el hielo se corten a 0°C , tal como se indica en la Fig. 11.1. Por debajo de 0°C el agua tiene una tendencia a escaparse mayor que la del hielo, mientras que por encima de 0°C el hielo tiene mayor tendencia a escaparse que el agua.

FIGURA 11.1

Gráficas de las presiones de vapor del agua y del hielo en función de la temperatura. Las presiones de vapor (tendencias a escaparse) del hielo y del agua son iguales en el punto de fusión. Las líneas de puntos representan las presiones de vapor extrapoladas para el hielo por encima de 0°C y para el agua por debajo de 0°C . Como la presión de vapor del agua a cualquier temperatura por debajo de 0°C es mayor que la del hielo a la misma temperatura, el agua se congela espontáneamente a temperaturas inferiores a 0°C . Por encima de 0°C , la fusión del hielo para formar agua es espontánea.



Una disolución saturada de sal en agua se encuentra en equilibrio con la sal sólida a causa de que las tendencias a escaparse de la sal disuelta y de la sal sólida son iguales. En una disolución que no llegue a estar saturada, la tendencia a escaparse de la sal disuelta es menor que la de sal sólida a la misma temperatura, de modo que puede disolverse más sal.

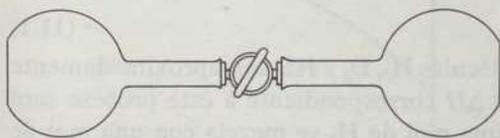
Pero en una disolución sobresaturada la sal disuelta tiene una tendencia a escaparse mayor que la de la sal sólida, de modo que la precipitación se produce espontáneamente.

Uno de los fines de la Termodinámica es proporcionarnos medios precisos y cuantitativos para estudiar las tendencias a escaparse y determinar las condiciones en que las varias tendencia a escaparse son iguales.

En el Capítulo 20 veremos que el equilibrio puede considerarse en términos cinéticos como el estado en que las velocidades de dos procesos competitivos son iguales. Los mejores cálculos referentes a los estados de equilibrio se hacen en función de las tendencias a escaparse, más bien que en función de las velocidades de los procesos competitivos. A pesar de todo, el punto de vista cinético es importante ya que subraya que el estado de equilibrio *no* es un estado estático. Una disolución saturada de azúcar (disolución en equilibrio con azúcar sólido) es un sistema

FIGURA 11.2

Representación de dos recipientes unidos por una llave.



en el que algunas moléculas de azúcar se disuelven, mientras que otras están precipitando. Como ambos procesos tienen lugar a la misma velocidad, la concentración de la disolución no cambia con el tiempo. La naturaleza dinámica del equilibrio ha sido confirmada experimentalmente. Por ejemplo, los experimentos con azufre radioactivo en sulfato de plomo han demostrado que existe un canje entre la disolución saturada y la sal sólida en equilibrio con ella.

PROBABILIDAD Y ESPONTANEIDAD

Consideremos ahora los procesos en que no haya cambio de energía, tal como la mezcla de bolas rojas y verdes y la expansión isoterma de un gas ideal en un espacio vacío. Decimos que estos procesos tienen lugar espontáneamente porque suponen el paso de un estado de alta probabilidad a otro estado de probabilidad menor. El estado final es de mayor desorden o al azar que el estado inicial. En termodinámica se hace uso de una magnitud llamada *entropía* como medida del desorden o caos de un sistema, pudiendo calcular esta entropía o a partir de consideraciones estadísticas o bien como resultado de ciertas experiencias.

Intuitivamente sabemos que si seguimos agitando el vaso que contiene las bolas rojas y verdes es muy poco probable que éstas se separen, de modo que todas las bolas rojas formen una capa y las verdes otra. Así llegamos a la conclusión de que el desorden o distribución al azar (entropía) no puede disminuirse por sí mis-

mo. Esta generalización constituye un enunciado aproximado del segundo principio de la Termodinámica.

La mezcla de las moléculas es un proceso semejante al de la mezcla de bolas que hemos examinado anteriormente. Si uno de los recipientes que hemos representado en la Figura 11.2 contiene oxígeno y el otro contiene nitrógeno, los gases se mezclarán cuando se abra la llave hasta que los dos gases se distribuyan uniformemente en ambos recipientes. En este caso, la agitación térmica de las moléculas hace que la agitación sea innecesaria. La probabilidad de que el sistema retorne a su estado inicial espontáneamente, pasando todas las moléculas de N_2 a un recipiente y todas las de O_2 al otro es despreciablemente pequeña. Este proceso de separación corresponde a una disminución de entropía (sin cambios energéticos simultáneos) y es por tanto tan improbable que resulta prácticamente imposible de acuerdo con el segundo principio.

El mismo principio se aplica a las reacciones químicas como puede verse considerando la reacción



Como las energías de enlace de las moléculas H_2 , D_2 y HD son aproximadamente iguales, podemos deducir que el valor de ΔH correspondiente a este proceso será aproximadamente cero. Sin embargo, si una mol de H_2 se mezcla con una mol de D_2 debemos esperar que media mol de cada una de ellas reaccione con media mol de la otra para formar HD ya que una mezcla de HD , H_2 y D_2 tiene más entropía (o desorden) que una mezcla de H_2 y D_2 . De forma semejante si se parte de dos moles de HD puro, se descompondrá aproximadamente la mitad (reacción inversa de 11.1) hasta que la composición de la mezcla resultante sea idéntica a la que se obtiene cuando se mezclan una mol de H_2 y otra de D_2 . En ambos casos la reacción avanza hasta que alcanza un estado de equilibrio, que es un estado de máxima entropía para este sistema. La Fig. 11.3 es una gráfica en que se representa la entropía en función de la concentración para el sistema $H_2 - HD - D_2$.

Consideremos ahora cuidadosamente la probabilidad de las distintas distribuciones de las moléculas de un gas ideal en un aparato como el representado en la Fig. 11.4. El volumen total del recipiente es V_2 y el volumen de la porción del mismo situada a la izquierda de la línea de puntos es V_1 .

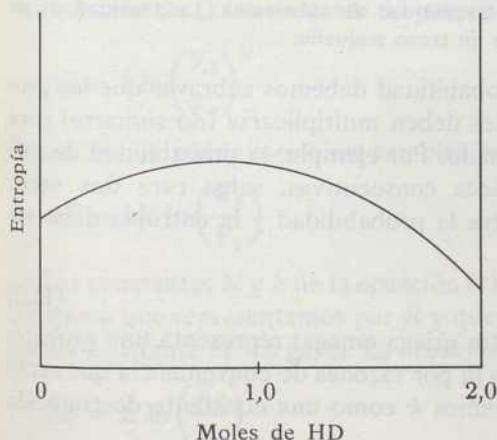
Supongamos que tenemos una molécula de un gas ideal en el aparato representado en la Fig. 11.4. La probabilidad de encontrar la molécula en un punto cualquiera del volumen es 1,0, lo que significa que la molécula se encuentra con certeza en algún punto de todo el aparato. La probabilidad de encontrar dicha molécula a la izquierda de la línea de puntos es V_1/V_2 , que es necesariamente inferior a la unidad.

Supongamos ahora que tenemos dos moléculas en todo el aparato. La probabilidad de encontrar cualquiera de las dos moléculas a la izquierda de la línea de puntos sigue siendo V_1/V_2 . La probabilidad de encontrar ambas moléculas simultánea-

mente a la izquierda de la línea de puntos es $(V_1/V_2)^2$. De forma semejante si el volumen total contiene tres moléculas, la probabilidad de que las tres moléculas se encuentren a la izquierda de la línea de puntos será $(V_1/V_2)^3$. Generalizando al

FIGURA 11.3

Representación gráfica de la entropía en función de la composición para el sistema $H_2 - HD - D_2$ obtenido mezclando una mol de H_2 y una mol de D_2 . El sistema tiene entropía máxima cuando está formado por media mol de H_2 y D_2 y una mol de HD.



caso de N moléculas podemos decir que la probabilidad de encontrar las N moléculas a la izquierda de la línea de puntos es $(V_1/V_2)^N$, pudiendo ser N el número de Avogadro.

Incluso para V_1/V_2 sólo ligeramente inferior a la unidad, $(V_1/V_2)^N$, en que N es un número muy grande es extraordinariamente pequeña, lo que indica que es muy improbable que todas las moléculas de un gas ideal se reúnan en una porción determinada del recipiente.

Podemos ahora aplicar la estadística al problema de la expansión de un gas ideal. Supongamos que la línea de puntos de la Fig. 11.4 representa una barrera móvil y que el número de Avogadro de moléculas gaseosas (una mol) ocupan el volumen V_1 situado a la izquierda de la barrera. Si se quita la barrera o se desplaza totalmente hasta el extremo derecho del aparato, algunas de las moléculas se desplazarán hacia la derecha de modo que ocuparán la totalidad del volumen. Ya hemos dicho anteriormente que la probabilidad de que todas las moléculas se encuentren en cualquier punto de la caja es 1,0 y que la probabilidad de que todas las moléculas se encontrasen a la izquierda de la barrera es $(V_1/V_2)^N$. Como V_1 es menor que V_2 la probabilidad de que todas las moléculas se acumulen a la izquierda de la línea que ocupaba la barrera es extremadamente pequeña comparada con

1,0. Así, la expansión del gas para llenar el recipiente después de quitar la barrera, corresponde al paso a un estado de gran probabilidad a partir de un estado muy poco probable.

La entropía (desorden) de un sistema es una función extensiva, lo que significa que la entropía es aditiva como lo es la masa. La entropía de diez gramos de sal es justamente igual a diez veces la entropía de un gramo de sal y cinco veces la entropía de dos gramos de sal (estas afirmaciones serían perfectamente familiares si substituyéramos la entropía por la masa).

Algunas otras propiedades son denominadas intensivas. Por ejemplo, la densidad es una propiedad intensiva, ya que no depende de la cantidad de substancia. La densidad de un trozo grande de hierro es la misma que la de un trozo pequeño.

Para relacionar la entropía con la probabilidad debemos subrayar que las probabilidades de los sucesos independientes deben multiplicarse (no sumarse) para hallar la probabilidad del suceso combinado. Por ejemplo, la probabilidad de que al lanzar una moneda al aire dos veces consecutivas, salga cara dos veces es $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$. Por tanto, la relación entre la probabilidad y la entropía debe ser logarítmica y de la forma

$$S = k \ln \Omega \quad (11.2)$$

en que S representa la entropía Ω (la letra griega omega) representa una probabilidad. Usamos los logaritmos naturales o \ln por razones de conveniencia que serán consideradas más adelante y consideraremos k como una constante desconocida por el momento.

El cambio de entropía correspondiente a un proceso se expresa por

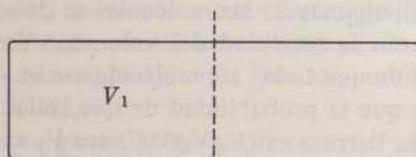
$$\Delta S = S_2 - S_1 \quad (11.3)$$

FIGURA 11.4

Ilustración del recipiente para contener gases a que nos referimos en el texto.

Nótese la semejanza con la estadística de lanzamiento de una moneda. El problema de que salga cruz cuando se tira una moneda no defectuosa es $\frac{1}{2}$. La probabilidad de que salgan dos cruces consecutivos es $(\frac{1}{2})^2 = \frac{1}{4}$. La probabilidad de que el suceso se repita tres veces es $(\frac{1}{2})^3 = \frac{1}{8}$ y de que tenga lugar diez veces seguidas

$$(\frac{1}{2})^{10} = \frac{1}{2024}$$



Volumen total = V_2

en que S_2 representa la entropía del estado final y S_1 la entropía del estado inicial. La combinación de la ecuación (11.3) con (11.2) da

$$\Delta S = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} \quad (11.4)$$

en que Ω_1 y Ω_2 se refieren a los estados inicial y final.

Nuestro estudio referente a las moléculas de un gas en el aparato de la Fig. 11.4 sugiere que (como demuestra un análisis matemático detallado) la Ω correspondiente a un gas ideal es proporcional a V^N . Como la ecuación (11.4) hace intervenir una relación de Ω la constante de proporcionalidad se cancela dando

$$\Delta S = k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N \quad (11.5)$$

Ecuación que puede escribirse también en la forma

$$\Delta S = kN \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (11.6)$$

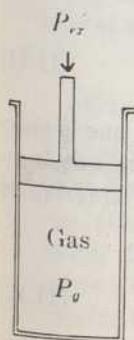
Las constantes N y k de la ecuación (11.6) pueden combinarse dando una nueva constante que representamos por R y que más adelante identificaremos con la conocida constante de los gases. La ecuación resultante es

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (11.7)$$

y corresponde a la expansión o compresión isoterma de una mol de gas ideal.

FIGURA 11.5

Ilustración de un gas a presión P_g en un cilindro cerrado por un pistón móvil. La presión externa P_e difiere sólo infinitesimalmente de P_g para un proceso de expansión o compresión reversible.



ENTROPÍA Y CALOR

En este momento debemos esperar que sea posible encontrar alguna medida cuantitativa de la tendencia a escaparse que debe usarse en los distintos cálculos de equilibrio. Esta medida cuantitativa de la tendencia a escapar debe depender de la energía o los efectos térmicos y de la probabilidad o entropía. Esta relación se halla considerando el trabajo y el calor de la expansión isoterma y reversible de un gas ideal como en el Problema 10 del Capítulo 10.

Necesitamos calcular el trabajo de la expansión isoterma y reversible de un gas desde un volumen inicial V_1 a un volumen final V_2 . El calificativo *reversible* indica que la expansión se conduce de tal forma que en cualquier fase de la expansión una variación infinitesimal de la presión externa será causa de una inversión en el sentido del movimiento del pistón que se ha representado en la Fig. 11.5. Con otras palabras, cualquier fase del proceso de expansión se encuentra desviada tan sólo infinitesimalmente de un estado de equilibrio. La presión externa P_{ex} difiere sólo infinitesimalmente de la presión del gas P_g en el interior del cilindro.

La expresión correspondiente al trabajo para cualquier proceso de expansión es

$$w = \int P_{ex} dV. \quad (11.8)$$

En el caso especial de una expansión reversible P_{ex} difiere sólo infinitesimalmente de P_g , de modo que podemos escribir (11.8)

$$w_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} P_g dV. \quad (11.9)$$

Como la presión de un gas ideal es $P_g = nRT/V$, podemos escribir (11.9) en la forma

$$w_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \quad (11.10)$$

que se integra dando

$$w_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (11.11)$$

$\Delta E = 0$ para cualquier cambio isoterma en un gas ideal a causa de que la energía de un gas ideal solamente depende de la temperatura. Así, deducimos de la relación $\Delta E = q - w$ que $q = w$ para cualquier proceso de expansión *isoterma* de un gas ideal. Así, a partir de (11.11), tendremos

$$q_{rev} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (11.12)$$



para una mol de un gas ideal. Escribimos q_{rev} para subrayar que se trata de un proceso reversible.

En (11.12) y en otras muchas ecuaciones, R es la constante de los gases para una mol y se expresa por

$$R = kN \quad (11.13)$$

en que k es la constante de los gases para una molécula y N el número de moléculas en una mol (número de Avogadro). Substituyendo en (11.12) el valor (11.13), se deduce

$$q_{rev} = kNT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (11.14)$$

La comparación de la ecuación (11.14) con (11.6) demuestra que

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \quad (11.15)$$

expresión que puede tomar también forma diferencial

$$dS = \frac{Dq_{rev}}{T} \quad (11.16)$$

en que D representa un incremento diferencial.

Antes de proceder a establecer una relación entre la entropía, el equilibrio y la espontaneidad daremos, sin demostrarlos, algunos enunciados que pueden probarse matemáticamente y que se encuentran de acuerdo con la experiencia. La energía, entalpía y entropía son las propiedades termodinámicas de un sistema. Es decir, los cambios de la energía, entalpía o entropía de un sistema, representados por ΔE , ΔH o ΔS dependen solamente de los estados inicial y final y no de la forma en que el sistema pasa de un estado al otro. En lenguaje matemático decimos que dE , dH y dS son diferenciales exactas. Por otra parte, el trabajo y el calor no son propiedades dinámicas de un sistema. Dependen de la forma en que un sistema pasa del estado inicial al estado final. Matemáticamente decimos que dw y dq no son diferenciales exactas y escribiremos Dw y Dq para que quede subrayada la diferencia.

EL SEGUNDO PRINCIPIO

En 1865 Clausius resumió el primer y segundo principio mediante el enunciado «Die Energie der Welt is konstant; die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu». (La energía del mundo es constante; la entropía del mundo tiende a un máximo). Diez años después, Gibbs citó esta frase en la primera página de su obra sobre «The Equilibrium of Heterogeneous Substances». (El equilibrio de las sustancias heterogéneas), en el que sentó los fundamentos de gran parte de la termo-

dinámica moderna. Después, en 1923, Lewis y Randall nuevamente volvieron a citar la frase de Clausius en su obra *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances* (Termodinámica y Energía libre de las Substancias Químicas) que fue uno de los pasos más importantes dados en favor de la aplicación sistemática y correcta de las leyes de la termodinámica a la química.

Siguiendo a estos maestros podemos enunciar el segundo principio como sigue: *La entropía del mundo está creciendo constantemente*. Pero como quiera que en general nos ocupamos de sistemas químicos relativamente pequeños, queremos expresar el segundo principio de forma que se encuentre relacionado más directamente con estos sistemas que el enunciado anterior. Por ejemplo, un enunciado del segundo principio que se encuentra relacionado más directamente con nuestras necesidades es el siguiente: *Cualquier proceso espontáneo en un sistema aislado va acompañado de un aumento de entropía*. Este enunciado se condensa matemáticamente mediante las ecuaciones (11.16) (o 11.15) y por la desigualdad

$$dS > Dq/T \quad (11.17)$$

que se aplica a los procesos irreversibles (procesos espontáneos). También podría escribirse

$$dS \geq Dq/T \quad (11.18)$$

para todos los procesos.

Como las consecuencias de los enunciados anteriores del segundo principio o de las ecuaciones (11.15) a (11.18) no son obvias, deberemos examinarlas con cierto detalle.

Sabemos que, según el primer principio, la energía no puede ser ni creada ni destruida, de modo que la energía interna de un sistema *aislado* debe ser siempre constante. Cuando decimos que un sistema está aislado queremos indicar que no está en interacción con el ambiente. Por tanto, ni el sistema realiza trabajo sobre el ambiente ni el ambiente realiza trabajo sobre el sistema. También en un sistema aislado ni entra ni sale calor. Por tanto, si en un sistema aislado se produce un proceso cualquiera, es necesario que éste sea espontáneo, es decir, tal que tenga lugar en ausencia de cualquier agente externo. De acuerdo con nuestro enunciado del segundo principio, este proceso espontáneo conduce a un aumento de la entropía del sistema aislado. Cuando todos los procesos espontáneos y posibles han tenido lugar, alcanzan un estado de equilibrio y la entropía del sistema deja de crecer. Llegamos a la conclusión de que la entropía de un sistema es máxima en estado de equilibrio.

Ni el segundo principio ni el primero han sido deducidos de algo más fundamental. Ambas leyes no son más que enunciados concisos de una amplia experiencia humana. Carnot, Clausius y Kelvin, como resultado de la obra de Rumford, Joule y Black, sentaron los cimientos de lo que es llamado segundo principio. El primer principio fue aceptado con carácter general poco después de que fuera enunciado a mediados del siglo XIX. Como el primer

principio estaba de acuerdo con la intuición y el concepto de permanencia de las cosas, fue aceptado fácilmente aun antes de disponer de muchas pruebas experimentales.

El segundo principio no fue aceptado tan fácilmente, ya que sus consecuencias no aparecían tan claras como las consecuencias del primer principio y a causa de que algunas de las consecuencias del segundo principio que se relacionaban con la interconversión entre calor y trabajo eran contrarias a lo que *parecía* razonable a algunos. Un resultado de estas dudas y las pruebas subsiguientes, fue el establecer el segundo principio conjuntamente con el primero como fundamento de gran parte de la ciencia moderna.

El segundo principio puede enunciarse de muchas formas que son completamente diferentes desde un punto de vista superficial. Pero es posible partir de cualquier enunciado adecuado del segundo principio y deducir todos los demás, incluyendo todos los que ya hemos dado y los que daremos. Dos de estos enunciados diferentes se dan más adelante porque aclaran algunas de las consecuencias de esta importante ley. El segundo principio ha sido enunciado en estas formas, porque se encuentran más directamente relacionadas con las formas posibles de construir y operar con bombas térmicas, motores y ciertas máquinas. Las restricciones que el segundo principio impone sobre el comportamiento de estos dispositivos son de gran importancia para la ingeniería moderna.

Damos a continuación dos enunciados del segundo principio:

- (a) Es imposible un proceso continuo que se limite a transformar calor en trabajo.
- (b) Es imposible construir una máquina que sea capaz de transportar calor por un proceso cíclico de un depósito a determinada temperatura a otro depósito a una temperatura superior, a menos que algún agente externo realice algún trabajo sobre la máquina.

Las matemáticas que permiten llegar a las ecuaciones (11.15) y sucesivas hasta (11.18) no constituyen una prueba del segundo principio. Podríamos haber definido la entropía meramente por medio de (11.15) o (11.16) y después haber usado la ecuación de definición conjuntamente con (11.17) como un enunciado del segundo principio. El procedimiento que hemos seguido tiene la ventaja de indicar la relación que existe entre la entropía y la probabilidad o desorden molecular.

A pesar de la utilidad de varios de los enunciados del segundo principio que ya hemos dado, ninguno encaja por completo con lo que habitualmente necesitamos en química. Disponemos de criterios correspondientes al equilibrio y a la espontaneidad de los procesos que tienen lugar en sistemas aislados, pero necesitamos criterios que sean directamente aplicables a sistemas que no estén aislados. Por ejemplo, necesitamos criterios de equilibrio y de espontaneidad para sistemas que estén sometidos por el ambiente a condiciones de presión y temperatura constantes. Estos criterios se establecen de la forma más conveniente en función de la *energía libre* de Gibbs, llamada comúnmente, de forma simple, *energía libre*.

ENERGÍA LIBRE Y EQUILIBRIO

Decimos que un sistema se encuentra en equilibrio cuando no tiene tendencia a cambiar. Para un sistema aislado, el enunciado que ya hemos dado del segundo principio nos dice que los cambios espontáneos se producen hasta que la entropía del sistema aislado alcanza un máximo y se llega al equilibrio. Si en lugar de un sistema aislado (caracterizado por la constancia de E y de V), consideramos un

sistema mecánico ordinario del que se excluyen los efectos térmicos (S y V constantes) la energía es mínima en el equilibrio.

El impulso hacia el estado de equilibrio de los sistemas no aislados que incluye efectos térmicos es una combinación de dos factores. Uno es la tendencia hacia un estado de máxima entropía y el otro la tendencia a un estado de máxima energía. Nuestro problema es hallar y utilizar la información acerca de cómo estos factores entran en competencia o se complementan entre sí.

Para un proceso a presión constante (tal como la mayoría de los que hemos de estudiar, $q = \Delta H$, de modo que la ecuación (11.15) puede escribirse en la forma

$$T\Delta S = \Delta H \quad \text{o} \quad \Delta H - T\Delta S = 0 \quad (11.19)$$

bien entendido que estas ecuaciones *solamente* son válidas para procesos de equilibrio (reversibles) que tengan lugar a presión y temperatura constantes.

La forma de las ecuaciones (11.19) es justamente la que deberíamos esperar: el estado de equilibrio se alcanza cuando el impulso energético representado por ΔH queda equilibrado por el impulso de entropía o probabilidad representado por $T\Delta S$.

Ahora definiremos una nueva función que será una medida del equilibrio o balance (o falta de balance) de los impulsos de energía y de entropía en varios procesos o reacciones. Definiremos G , llamada *energía libre de Gibbs* o simplemente *energía libre*, mediante la ecuación

$$G = H - TS. \quad (11.20)$$

Otra función, llamada energía libre de Helmholtz y representada mediante A , se define mediante la ecuación

$$A = E - TS \quad (11.21)$$

Los químicos y otros han usado frecuentemente la letra F para representar la energía libre de Gibbs, mientras que los físicos la han usado para representar la energía libre de Helmholtz. Para evitar confusiones innecesarias nos atenderemos a la práctica común entre los químicos en la actualidad y usaremos las letras G y A para representar las dos energías libres. No usaremos para ello la letra F .

Para los procesos realizados a presión y temperatura constantes, el cambio de energía libre representado por ΔG puede representarse en función de ΔH y de ΔS , mediante la relación

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (11.22)$$

como puede verse a partir de la ecuación de definición (11.20).

Una función útil en que participe G puede obtenerse substituyendo H por $E + PV$ en la ecuación de definición (11.20), diferenciando después para obtener

$$G = E + PV - TS$$

y

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT. \quad (11.23)$$

Escribimos el primer principio en la forma

$$dE = Dq - Dw = Dq - PdV$$

y substituyendo $Dq - PdV$ en lugar de dE en (11.23), con lo que se obtiene

$$dG = Dq - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT. \quad (11.24)$$

simplificando los términos PdV en (11.24) y substituyendo TdS en lugar de Dq (a partir de la ecuación 11.16), con lo que se obtiene

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT. \quad (11.25)$$

Eliminando los términos TdS , se obtiene

$$dG = VdP - SdT. \quad (11.26)$$

Utilizaremos la ecuación (11.26) de varias formas.

Si se mantienen constantes la presión y la temperatura, dP y dT son cero y $dG = 0$ de acuerdo con (11.26). Así

$$dG = 0 \quad \text{o} \quad \Delta G = 0 \quad (11.27)$$

es un criterio de equilibrio para un sistema a presión y temperatura constantes.

Para cualquier proceso $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, por definición de ΔG y de acuerdo con (11.27), tendremos

$$0 = \Delta H - T\Delta S$$

para un proceso de equilibrio a presión y temperatura constantes. Esta ecuación es la misma que (11.19), lo que nos conduce a definir G como $H - TS$ en primer lugar.

Vemos que, de acuerdo con la ecuación de definición correspondiente a G ($G = H - TS$) que un aumento de S y una disminución de H corresponden ambos a una disminución de G . Un aumento de S corresponde a un cambio desde un estado ordenado de baja probabilidad hasta un estado relativamente desordenado de probabilidad mayor. Una disminución de H corresponde a un proceso exotérmico. Como la entropía tiende a tener un valor máximo en el equilibrio y la entalpía tiende a un mínimo en el mismo estado, es evidente que la energía libre G debe tener un valor mínimo en el estado de equilibrio para los sistemas a temperatura y presión constantes. Los procesos que tienen lugar cuando un sistema tiende al equilibrio son espontáneos y van acompañados de una disminución de la energía libre.

Podemos enunciar ahora el segundo principio de una forma que se pueda aplicar directa y útilmente a los procesos de interés químico. El enunciado es: *Un proceso espontáneo que se verifique a temperatura y presión constantes va acompañado siempre de una disminución de la energía libre del sistema; por tanto, dG y ΔG deben ser negativos para los procesos espontáneos y nulos en el equilibrio.*

Para llegar a comprender desde un ángulo físico y matemático de qué forma los efectos de la entalpía y entropía determinan el estado de equilibrio, consideraremos un modelo imaginario que fue ideado por vez primera por H. F. Blum. Se trata de estudiar la distribución de equilibrio correspondiente a las judías saltadoras mejicanas, entre dos compartimientos vecinos separados por una pared. Las judías saltadoras idealizadas se supone que saltan al azar, tanto en cuanto a su altura como en lo que se refiere a la dirección.

Las judías saltadoras mejicanas son semillas vegetales que tienen encerrada una larva. El movimiento de ésta hace que la judía se mueva. Cuando se calientan, las contracciones bruscas de las larvas hacen que las semillas salten un poco.

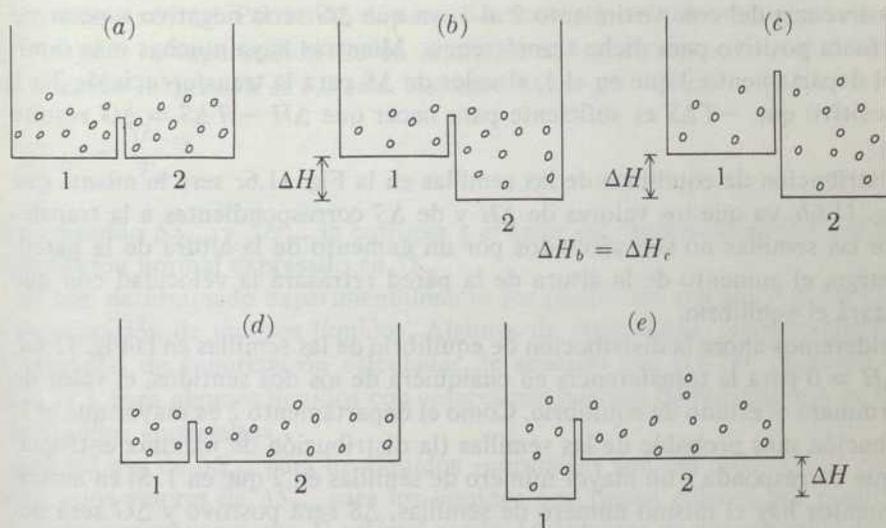
Supongamos que un cierto número de estas semillas se sitúan en el compartimiento 1 en la Fig. 11.6a. Ocasionalmente una de las semillas saltará del compartimiento 1 al 2. Al principio serán más las semillas que salten del compartimiento 1 al 2 que las que lo hagan del 2 al 1, ya que en el 1 hay más semillas. Mientras haya más semillas en el compartimiento 1 que en el 2, la transferencia neta de semillas desde el 1 al 2 será un proceso espontáneo que hace que el sistema se aproxime a su estado de equilibrio. Como la altura de la pared es la misma para las semillas que se desplazan en un sentido que para las que lo hacen en sentido opuesto, llegamos a la conclusión de que el estado de equilibrio se alcanzará cuando en ambos compartimientos haya el mismo número de semillas. La distribución homogénea de las semillas entre los dos compartimientos idénticos corresponde a un estado de máxima probabilidad y entropía.

La diferencia de energía para una semilla según esté en 1 o en 2 es nula, de modo que decimos que $\Delta H = 0$ para el proceso de transferencia de 1 a 2 o de 2 a 1. Cuando en el compartimiento 1 hay más semillas que en el 2, ΔS para la transferencia de semillas de 1 a 2 es positiva, ya que la transferencia da origen a una distribución más probable de las semillas y, por tanto, corresponde a un aumento de entropía. Teniendo en cuenta que $\Delta H = 0$ y que ΔS es positivo, resultará que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ será negativo para la transferencia de 1 a 2 en la Fig. 11.6a cuando haya más semillas en 1 que en 2. Como un valor negativo de ΔG significa que el proceso que se considera va acompañado de una disminución de energía libre, deducimos que, dado nuestro último y más útil enunciado del segundo principio, este proceso es espontáneo. La transferencia neta de semillas de 1 a 2 continuará hasta que se alcance un estado de equilibrio para el que $\Delta G = 0$ durante la transferencia de semillas. ΔG será cero si $\Delta S = 0$ y ΔS será cero para la transferencia cuando ambos compartimientos tengan el mismo número de semillas.

Consideremos ahora la transferencia de semillas de 1 a 2 en la Fig. 11.6a cuando haya más semillas en 2 que en 1. ΔH es cero y ΔS es negativo a causa de que esta transferencia corresponde a un movimiento de desviación con respecto al

FIGURA 11.6

Ilustraciones correspondientes a las distribuciones de equilibrio de las semillas saltadoras mejicanas.



estado más probable. Para esta transferencia, $\Delta H - T\Delta S$ es positivo. De acuerdo con el segundo principio, los procesos para los que ΔG es positivo *no* son espontáneos y únicamente pueden tener lugar a consecuencia de una fuerza impulsora exterior. Cuando hay más semillas en 2 que en 1, ΔS es positivo y ΔG es negativo para la transferencia de semillas de 2 a 1. Esta transferencia será espontánea.

Supongamos ahora que la forma de los departamentos es la que aparece en la Fig. 11.6b. Como para pasar del 2 al 1 se requiere un salto mayor que para pasar del 1 al 2, cuando se alcance el estado de equilibrio habrá más semillas en 2 que en 1. Como el movimiento de una semilla cuando pasa del departamento 1 al 2, más bajo, corresponde a una pérdida neta de energía potencial, decimos que ΔH es negativo (proceso exotérmico) para la transferencia de semillas de 1 a 2 en la Fig. 11.6b. La magnitud de ΔH queda determinada por la diferencia de altura entre los suelos de ambos departamentos. Cuando hay el mismo número de semillas en ambos departamentos, $\Delta S = 0$ para la transferencia de semillas de un departamento al otro. Pero ΔH es negativo para la transferencia de semillas del departamento 1 al 2, de modo que siendo $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, deducimos que ΔG es negativo y la transferencia de semillas desde el compartimiento 1 al 2 es un proceso espontáneo. A medida que se acumulan en el departamento 2 más semillas que en el 1, ΔS resulta negativo para la transferencia de semillas desde 1 a 2. Cuando el número de semillas en el departamento 2 es suficientemente mayor que el número

que hay en 1, ΔS se hace suficientemente negativo para la transferencia desde el departamento 1 al 2, para que el producto $-T\Delta S$ se combine con ΔH haciendo $\Delta H - T\Delta S = \Delta G = 0$.

Si inicialmente no hubiera semillas más que en 2, en la Fig. 11.6b, se produciría una transferencia del compartimiento 2 al 1, ya que ΔG sería negativo a pesar de que ΔH fuera positivo para dicha transferencia. Mientras haya muchas más semillas en el departamento 2 que en el 1, el valor de ΔS para la transferencia de 2 a 1 es tan positivo que $-T\Delta S$ es suficiente para hacer que $\Delta H - T\Delta S = \Delta G$ resulte negativo.

La distribución de equilibrio de las semillas en la Fig. 11.6c será la misma que en la Fig. 11.6b, ya que los valores de ΔH y de ΔS correspondientes a la transferencia de las semillas no son afectados por un aumento de la altura de la pared. Sin embargo, el aumento de la altura de la pared retrasará la velocidad con que se alcanzará el equilibrio.

Consideremos ahora la distribución de equilibrio de las semillas en la Fig. 11.6d. Como $\Delta H = 0$ para la transferencia en cualquiera de los dos sentidos, el valor de ΔS determinará el estado de equilibrio. Como el departamento 2 es mayor que el 1, la distribución más probable de las semillas (la distribución de máxima entropía) será la que corresponda a un mayor número de semillas en 2 que en 1. Si en ambos departamentos hay el mismo número de semillas, ΔS será positivo y ΔG será negativo para la transferencia de semillas de 2 a 1. La transferencia de semillas de 1 a 2 tendrá lugar, por tanto, como un proceso espontáneo hasta que haya en 2 un número suficientemente mayor de semillas que en 1, para que ΔS y ΔG para la transferencia de más semillas, se anule.

Como último ejemplo consideraremos la distribución de equilibrio de las semillas en la Fig. 11.6e. Supongamos que solamente ponemos un cierto número de semillas en el compartimiento 1. Tanto ΔH como ΔS son positivos para la transferencia de semillas de 1 a 2. Cuando $T\Delta S$ es suficientemente grande para hacer que $\Delta H - T\Delta S = \Delta G$ sea negativo, la transferencia de semillas del departamento 1 al 2 es un proceso espontáneo y continuará hasta que ΔG se anule como consecuencia de una disminución de ΔS .

TABLA 11.1

PUNTOS DE EBULLICIÓN, ΔH_{vap} Y ΔS_{vap} PARA LÍQUIDOS CON PUENTES DE HIDRÓGENO			
Substancia	Puntos ebullición (°K)	ΔH_{vap} (cal/mol)	ΔS_{vap} (cal/mol grado)
H ₂ O	373.0	9720	26.0
C ₂ H ₅ OH	351.7	9220	26.2
CH ₃ OH	337.9	8430	25.0
NH ₃	239.8	5580	23.3

ENTROPÍA Y ENLACE POR HIDRÓGENO

El punto de ebullición normal de un líquido es la temperatura a la que la presión de vapor del líquido es 1,0 atm. Podemos decir que el líquido se encuentra en equilibrio con su presión de vapor a 1,0 atm, cuando se encuentra en su punto de ebullición normal. Por tanto, de acuerdo con el segundo principio, sabemos que $\Delta G = 0$ para la vaporización de un líquido a la temperatura normal de ebullición, cuando la presión es 1,0 atm. Así tendremos $\Delta H - T\Delta S = 0$, o

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{eb}} \quad (11.28)$$

representando ΔS_{vap} y ΔH_{vap} la entropía y el calor de vaporización, y T_{eb} el punto de ebullición normal expresado en °K.

Se han determinado experimentalmente los puntos de ebullición y los calores de vaporización de muchos líquidos. Algunos de estos datos, conjuntamente con las entropías de vaporización calculadas de acuerdo con (11.28), aparecen en la Tabla 11.1 para algunos líquidos con enlaces por puentes de hidrógeno, y en la 11.2 para líquidos «normales».

Los valores de ΔS_{vap} para los líquidos «normales» son del orden de 21 cal/mol grado, y los valores de ΔS_{vap} para los líquidos que tienen enlaces por puentes de hidrógeno son mayores que 23 cal/mol grado. La entropía de vaporización «extra», debida a los enlaces por hidrógeno presentes en el líquido, se explica más adelante.

Escribimos las ecuaciones generales

$$\text{líquido} \rightleftharpoons \text{gas} \quad \text{y} \quad \Delta S_{vap} = \Delta H_{vap}/T_{eb} \quad (11.29)$$

para la vaporización de un líquido en su punto de ebullición. El cambio de entropía para cualquier proceso es la entropía del estado final menos la entropía del estado inicial, tal como indica

$$\Delta S_{vap} = S_{gas} - S_{líquido} \quad (11.30)$$

TABLA 11.2

PUNTOS DE EBULLICIÓN, ΔH_{vap} Y ΔS_{vap}
PARA LÍQUIDOS «NORMALES»

Substancia	Puntos de ebullición (°K)	ΔH_{vap} (cal/mol)	ΔS_{vap} (cal/mol grado)
Cl ₂	239	4880	20.4
AgBr	1806	37000	20.5
CCl ₄	350	7170	20.5
Benceno	353	7350	20.8
CHCl ₃	334	7020	21.0
Tolueno	384	8000	20.9
Hg	630	14160	22.4

Los compuestos que se incluyen en las Tablas 11.1 y 11.2 obedecen a la ley de los gases ideales a presiones bajas. Ninguno de estos compuestos posee propiedades desusadas en las fases gaseosas. No hay razón en absoluto para esperar que las entropías en estado gaseoso de los compuestos que se han indicado en la Tabla 11.1 sean desusadas en comparación con las entropías análogas de los compuestos contenidos en la Tabla 11.2. En realidad, es posible calcular correctamente las entropías en estado gaseoso de todas las sustancias que se mencionan en ambas Tablas de la misma forma, demostrando así cuantitativamente que no hay nada desusado acerca de estas entropías. Por ello, habremos de considerar los líquidos si queremos encontrar alguna explicación de los diferentes valores de ΔS_{vap} .

Como las entropías de los gases son todas normales, las entropías de los líquidos que contengan enlaces por puentes de hidrógeno deben ser anormalmente bajas en comparación con las entropías de los líquidos no enlazados por puentes de hidrógeno, para que ΔS_{vap} sea excesivamente grande para los líquidos que contienen enlaces por hidrógeno. Recordando que la entropía es una medida del desorden molecular, llegamos a la conclusión de que los líquidos enlazados por hidrógeno se encuentran menos desordenados (es decir, más ordenados) que los líquidos que no tienen enlaces por hidrógeno.

La explicación de este «exceso» de orden, o de este desorden desusadamente pequeño en los líquidos que tengan enlaces por hidrógeno, es que la formación de los enlaces por hidrógeno requiere que las moléculas se ordenen unas con respecto a otras de ciertas formas. Con ello, los puentes de hidrógeno imponen una cierta cantidad de orden en los líquidos que los contienen.

REGLA DE TROUTON

Teniendo en cuenta la observación de que $\Delta S_{vap} \cong 21$ cal/mol grado para la mayoría de los líquidos y a partir de la ecuación (11.28), podemos escribir

$$\Delta H_{vap} \cong 21 T_{eb} \text{ cal/mol} \quad (11.31)$$

debiendo esperar que esta relación sea muy aproximadamente correcta para la mayoría de los líquidos. Esta relación se conoce frecuentemente con el nombre de regla de Trouton y es útil para evaluar ΔH_{vap} a partir de las medidas de los puntos de ebullición.

PROBLEMAS

1. ¿Cuándo es mayor la entropía de una pared de ladrillos, antes o después de haber sido demolida por una bala de cañón? ¿Es posible que la acción de una bala de cañón sobre un montón de escombros produzca una buena pared de ladrillos?

2. ¿Debe esperarse que ΔS para un proceso de fusión sea positivo o negativo? Explicarlo en función del orden relativo de los sólidos y de los líquidos. Explicarlo también teniendo en cuenta el signo de ΔH para un proceso de fusión. (Recuérdese que la fusión, a la temperatura normal de fusión, es un proceso de equilibrio, de forma que $\Delta S = \Delta H/T$.)

3. El punto de ebullición normal del ciclohexano, C_6H_{12} es $80,7^\circ C$. Calcular el valor aproximado de ΔH_{vap} para el ciclohexano.

4. Explicar cuál es el motivo de que ΔS sea más importante a altas temperaturas que a baja temperatura para determinar las condiciones de equilibrio.

5. Supongamos que los recipientes que se han representado en la Fig. 11.2 se encontrasen llenos, cada uno por un gas diferente. Esperamos intuitivamente y podemos confirmar mediante experimentos que los gases se mezclarán cuando se abra la llave. Si los gases son ideales, este proceso de mezcla no supone ningún cambio de energía y sin embargo es espontáneo. ¿Por qué?

6. Supongamos que los dos recipientes que se han representado en la Fig. 11.2 fueran del mismo tamaño y que cada uno de ellos contiene una mol de un gas ideal. Calcular ΔS para el proceso de mezcla que se produce cuando se abra la llave.

Una forma de resolver este problema se basa en el hecho de que ΔS depende solamente de los estados inicial y final y no de la forma en que el sistema pasa del estado inicial al estado final. Por tanto, podemos imaginar que el proceso de mezcla se produce de una forma tal que no sea particularmente fácil para nosotros calcular ΔS .

Ya hemos demostrado que

$$q_{rev} = RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (11.12)$$

para la expansión reversible de un gas ideal, y además hemos definido ΔS por

$$\Delta S = q_{rev}/T; \quad (11.15)$$

de modo que combinando (11.12) y (11.15), tendremos

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (\text{ver 11.7}) \quad (11.32)$$

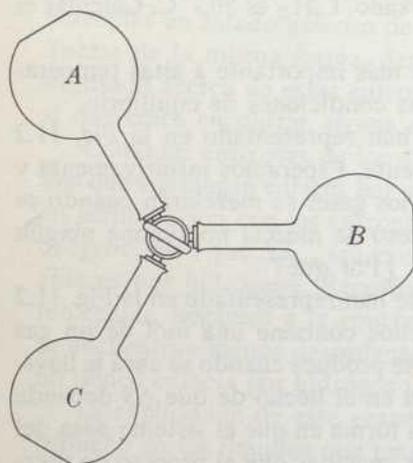
para la expansión de una mol de un gas ideal desde un volumen inicial V_1 hasta un volumen final V_2 .

El proceso de mezcla que estamos considerando puede interpretarse como la expansión de los dos gases desde sus volúmenes iniciales en cada uno de los recipientes hasta su volumen final en ambos. Así, el valor de ΔS para la expansión de cada gas es justamente $R \ln 2$ y el valor total de $\Delta S = R \ln 2 + R \ln 2 = 2R \ln 2 = ?$

7. Supongamos que los tres recipientes que se han esquematizado en la Figura 11.7 son del mismo tamaño y que el recipiente A contiene una mol de gas ideal

FIGURA 11.7

Representación de tres frascos conectados por una llave de tres vías que puede abrirse para que se mezclen los gases.



A, el recipiente B contiene dos moles del gas ideal B y el C tres moles de gas ideal C. Calcular ΔS del proceso de mezcla cuando se abra la llave de tres vías.

8. Supongamos que los dos recipientes que se han representado en 11.2 son de tamaño desigual y que el uno es tres veces mayor que el otro. El recipiente menor contiene una mol de gas ideal y el mayor 2 moles de gas ideal. ¿Cuál es el valor de ΔS para el proceso de mezcla que se produce cuando se abre la llave?

9. Calcular la diferencia de entropía de 36 g y de H_2O a $20^\circ C$ y a $40^\circ C$: Este cálculo es el mismo que corresponde al cálculo de ΔS para la calefacción de 36 g de H_2O desde $20^\circ C$ a $40^\circ C$.

Disponemos ya de las ecuaciones

$$C = Dq/dT \quad (\text{definición de capacidad calorífica})$$

y

$$dS = Dq_{rev}/T \quad (11.16)$$

que pueden combinarse, dándonos

$$dS = \frac{CdT}{T} \quad (11.33)$$

La integración de (11.33) requiere que conozcamos la forma en que C depende de la temperatura. Para el agua líquida C es aproximadamente independiente de la temperatura, podemos considerarla constante e integrar (11.33) entre los límites como en

$$\int_{S \text{ at } T_1}^{S \text{ at } T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{CdT}{T}$$

para obtener

$$\Delta S = C \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

La capacidad calorífica C del agua líquida es 18 cal/mol grado o 1 cal/gm grado. Nótese que T_2 y T_1 en las ecuaciones anteriores se refieren a temperaturas en la escala Kelvin como es usual en las ecuaciones termodinámicas.

10. Calcular el aumento de entropía de una mol de agua H_2O cuando se calienta de $-15^\circ C$ a $+15^\circ C$. Las capacidades caloríficas del hielo y del agua son 0,5 y 1,0 cal/g grado o 9 y 18 cal/mol grado respectivamente. El calor de fusión del hielo es 1440 cal/mol.

ENERGÍA LIBRE Y EQUILIBRIO EN LAS REACCIONES QUÍMICAS

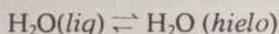
INTRODUCCIÓN

La Termodinámica es tan útil en química porque podemos usar los métodos termodinámicos para calcular mucho de lo que necesitamos conocer a partir de un número mucho menor de datos que podemos obtener experimentalmente. Hemos visto que unos cuantos calores de formación pueden usarse para el cálculo de los calores de muchas reacciones. En este capítulo aplicaremos la termodinámica a la determinación del estado de equilibrio en varios sistemas de interés químico.

CAMBIOS DE FASE

Estamos acostumbrados a pensar que una reacción química supone la transformación de ciertas sustancias químicas en otras diferentes. Podemos considerar un cambio de fase tal como la congelación o la ebullición de un líquido como un tipo especial de reacción para el que puede escribirse una ecuación ajustada y sobre el que necesitamos conocer el estado de equilibrio en varias condiciones. Debemos, pues, aplicar primero la termodinámica al equilibrio entre fases puras y después considerar los tipos usuales de reacciones químicas.

Aplicaremos primero el concepto de energía libre a un cambio de fase, tal como la congelación del agua, sobre el que por experiencia ya conocemos algo acerca del estado de equilibrio. Específicamente empezaremos considerando el cambio de fase representado por la ecuación



El hielo y el agua líquida se encuentran en equilibrio entre sí a 0°C y 1,0 atm. Por tanto, de acuerdo con el segundo principio, $\Delta G = 0$, para el proceso de fusión o congelación del agua a 0°C y 1,0 atm.

Consideremos ahora el proceso en que el agua líquida sobreenfriada a -10°C se congela formando hielo a esta misma temperatura, transcurriendo todo el proceso a 1,0 atm. Sabemos por experiencia que el proceso de congelación será espontáneo en estas condiciones y de acuerdo con el segundo principio ΔG debe ser negativo. El proceso inverso, la fusión del hielo para formar agua líquida a -10°C ni

es un proceso de equilibrio ni es espontáneo. Por tanto, ΔG es positivo para el proceso de fusión del hielo a -10°C .

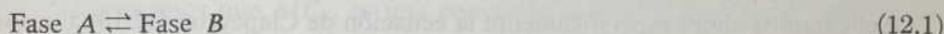
La presión de vapor del agua es 23,8 mm de Hg a 25°C , lo que significa que el agua líquida está en equilibrio con el vapor de agua a presión de 23,8 mm de Hg, tal como indica la ecuación:



El segundo principio nos dice que $\Delta G = 0$ para la evaporación o la condensación del agua cuando se mantienen las condiciones de equilibrio para la presión y la temperatura (por ejemplo, 23,8 mm de Hg y 25°C o 760 mm de Hg y 100°C). Si la temperatura se mantiene constante y se aumenta la presión del vapor de agua, la condensación se produce espontáneamente y ΔG es negativa para la condensación en estas condiciones. La evaporación en estas condiciones no es espontánea y ΔG es positiva para este proceso.

El conocimiento de cómo dependen las energías libres de la temperatura y la presión puede usarse para deducir las condiciones en que ΔG será cero para ciertos procesos. Las condiciones en que ΔG es cero para una transición entre fases nos permite calcular las presiones de vapor a una temperatura determinada y nos dice cómo dependen los puntos de fusión de las presiones aplicadas.

Empezaremos a deducir las relaciones termodinámicas deseadas considerando el equilibrio de alguna sustancia pura entre dos fases no especificadas, tal como se indica mediante la ecuación:



en que el signo \rightleftharpoons indica que las fases se encuentran en equilibrio. Como las fases se encuentran en equilibrio sabemos que de acuerdo con el segundo principio

$$\Delta G = G_B - G_A = 0 \quad (12.2)$$

de donde deducimos que

$$G_B = G_A. \quad (12.3)$$

Esta relación puede expresarse en forma diferencial por

$$dG_B = dG_A. \quad (12.4)$$

Hemos encontrado en la ecuación (11.26) una expresión útil para dG , que podemos escribir explícitamente para dG_A y dG_B :

$$dG_A = V_A dP - S_A dT \quad (12.5)$$

$$dG_B = V_B dP - S_B dT. \quad (12.6)$$

Como $dG_B = dG_A$, podemos igualar el miembro de la derecha de (12.5) al miembro de la derecha de (12.6), obteniendo

$$V_A dP - S_A dT = V_B dP - S_B dT. \quad (12.7)$$

que puede expresarse en la forma

$$(V_B - V_A)dP = (S_B - S_A)dT \quad (12.8)$$

y con ello

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_B - S_A}{V_B - V_A} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (12.9)$$

Como ya especificamos en (12.1), estamos estudiando un proceso de equilibrio y, de acuerdo con el segundo principio como en (11.19), $\Delta S = \Delta H/T$. Substituyendo $\Delta H/T$ por ΔS en la ecuación (12.9) da

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (12.10)$$

que se llama comúnmente *ecuación de Clapeyron*.

No hemos hecho ninguna hipótesis acerca de la naturaleza específica de las fases representadas por A y B , habiendo indicado sólo que únicamente estudiamos sistemas puros (de un solo componente). Por tanto, la ecuación de Clapeyron es aplicable a los equilibrios entre *dos fases cualesquiera de dos sustancias puras cualesquiera*. Por ejemplo, esta ecuación puede usarse para calcular las variaciones en la temperatura de fusión de equilibrio causada por las variaciones de presión. También puede aplicarse a los cálculos que se refieren a la variación de las presiones de vapor de los líquidos y sólidos con la temperatura.

Aplicaremos ahora específicamente la ecuación de Clapeyron (12.10) al estudio del equilibrio entre una fase condensada (sólida o líquida) y un gas, suponiendo que el gas obedece a la ecuación de los gases ideales, $PV = RT$, para un mol de gas. Para aplicar con consistencia la ecuación (12.10) a un mol de sustancia, ΔH debe representar el calor molar de vaporización de la fase condensada que será representada por ΔH_{vap} . De forma semejante $\Delta V = V_{gas} - V_{cond}$, refiriéndose las V a los volúmenes de la sustancia en los estados gaseoso y condensado. La ecuación (12.10) se escribe en la forma específica

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T(V_{gas} - V_{cond})} \quad (12.11)$$

La consideración de las magnitudes relativas de V_{gas} y V_{cond} conduce a una simplificación de (12.11). En general el volumen de un mol de gas es mucho mayor que el volumen de un mol de una fase condensada de la misma sustancia. Por ejemplo, el volumen de un mol de vapor de agua a 1,0 atm y 100°C es unos 30,5 litros, o 30.500 cc, mientras que el volumen de un mol de agua líquida en las mismas condiciones es sólo de 18 cc. Por tanto, $\Delta V = (30.500 - 18)$ cc/mol para la vaporización de un mol de agua en estas condiciones. Ignorando por completo V_{cond} en este caso y tomando $\Delta V = V_{gas} = 30.500$ cc/mol, se produce un error de tan sólo un 0,07 por ciento. Realizando cálculos semejantes para otras sustancias

a presiones que no sean demasiado altas se llega a la conclusión de que $\Delta V = V_{gas}$ es una buena aproximación. Por ello podemos escribir (12.11) en la forma

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{TV_{gas}} \quad (12.12)$$

Como sabemos por la ecuación de los gases que $V_{gas} = RT/P$, reemplazando V_{gas} por RT/P en la ecuación (12.12), obtendremos

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T(RT/P)} \quad (12.13)$$

que se reordena dando

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H_{vap}}{RT^2} \quad (12.14)$$

dando después

$$\int \frac{dP}{P} = \int \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} dT. \quad (12.15)$$

Los calores de vaporización no varían mucho al variar la temperatura y la magnitud de esta variación, que es ordinariamente pequeña, se puede deducir termodinámicamente siguiendo el desarrollo del Problema 12 en el Capítulo 10. Consideraremos que ΔH_{vap} es una constante independiente de la temperatura, la que hace que la integración de la ecuación (12.15) sea simple y directa.

La integración de la ecuación (12.15) como integral indefinida da

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + I \quad (12.16)$$

en que I es la constante de integración. Integrando (12.15) entre los límites P_2 y P_1 a la izquierda y entre los límites T_2 y T_1 a la derecha se obtiene

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]. \quad (12.17)$$

Las ecuaciones (12.15), (12.16) y (12.17) se llaman ecuaciones de *Clausius-Clapeyron*. Estas ecuaciones pueden usarse para calcular la presión de vapor de un sólido o un líquido a una cierta temperatura de interés si se conoce la presión de vapor a alguna temperatura diferente y si se conoce el ΔH de vaporización o si puede estimarse satisfactoriamente.

La ecuación (12.16) indica que una representación gráfica de $\ln P$ en función de $1/T$ debe dar una línea recta de pendiente $-(\Delta H_{vap}/R)$. Con frecuencia resulta más conveniente representar $\log P$ en función de $1/T$ y en este caso la pendiente de la línea recta resultante debe ser $-(\Delta H_{vap}/2,303 R)$. Por tanto, es posible cal-

cular el calor de vaporización de una sustancia a partir de los valores de la presión de vapor a varias temperaturas. Los calores de vaporización así calculados están de acuerdo con los calores de vaporización medidos caloriméricamente.

Problema. Ejemplo 12.1

En la Tabla 12.1 se dan los datos de presión de vapor del metanol, CH_3OH , que se han de usar en el cálculo del calor de vaporización y del punto de ebullición en condiciones normales, del alcohol metílico. Los números de las tres columnas de la derecha se han calculado a partir de las que aparecen en las dos columnas de la izquierda en la Tabla 12.1.

TABLA 12.1

PRESIONES DE VAPOR DEL ALCOHOL METÍLICO
A VARIAS TEMPERATURAS

$t, ^\circ\text{C}$	P, atm	$T, ^\circ\text{K}$	$1/T$	$\log P$
10	0.0713	283	0.00353	-1.146
20	0.1251	293	0.00341	-0.903
30	0.2109	303	0.00330	-0.676
40	0.3427	313	0.00320	-0.465
50	0.5288	323	0.00310	-0.269

La ecuación (12.16) se escribe en la forma

$$2,303 \log P = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + I \quad (12.18)$$

y es equivalente a

$$\log P = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2,303 R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{I}{2,303} \quad (12.19)$$

La ecuación (12.19) indica que una representación gráfica de $\log P$ en función de $1/T$ debería dar una línea recta de pendiente $(-\Delta H_{\text{vap}}/2,303 R)$. La figura 12.1 es una gráfica de $\log P$ en función de $1/T$ para el metanol. La pendiente de la recta es $-2,0 \times 10^3$ grados y a partir de

$$- \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2,903 \times 1,987 \text{ cal grado}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 2,0 \times 10^3 \text{ grados}$$

deducimos que

$$\Delta H_{\text{vap}} = 9,15 \times 10^3 \text{ cal/mol} = 9,2 \text{ kcal/mol.}$$

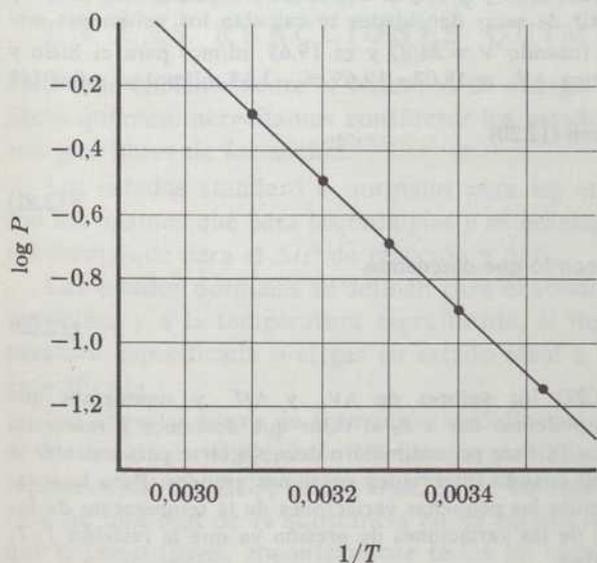
La constante de los gases R se expresa en cal/mol grado, en el cálculo anterior y en otros cálculos termodinámicos.

El punto de ebullición normal del metanol puede determinarse prolongando la línea recta de la Fig. 12.1 a $\log P = 0$, correspondiente a una presión de vapor de 1,0 atm. Se deduce de la gráfica que $1/T = 0,00296$ para la que $\log P = 0$, de modo que el punto de ebullición normal se calcula que es $338^\circ\text{K} = 65^\circ\text{C}$. El punto de ebullición experimental del alcohol metílico es $64,7^\circ\text{C}$.

Cualquier par de valores de P en la Tabla 12.1 y los correspondientes valores de T pueden utilizarse en la ecuación (12.17) para calcular ΔH_{vap} . Después, se puede utilizar cualquier valor de P y el valor correspondiente de T en la ecuación (12.17) para hallar el valor de la temperatura que corresponde a $P = 1,0$ atm. Sin embargo, es generalmente recomendable usar el método gráfico basado en (12.16) si se conocen las presiones de vapor para más de dos temperaturas. El método gráfico utiliza todos los datos en un cálculo y también nos brinda un medio para apreciar la confianza que merecen los valores, observando el carácter lineal (o la falta de éste) de $\log P$ en función de $1/T$.

FIGURA 12.1

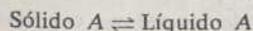
Representación gráfica de $\log P$ en función de $1/T$ para el metanol.



Problema. Ejemplo 12.2

Este ejemplo servirá para deducir si el punto de fusión de un sólido decrece o aumenta al aumentar la presión, calculando después la magnitud del aumento o del descenso para un sólido determinado.

Nos interesan las temperaturas de equilibrio para procesos de tipo



y basaremos nuestras deducciones en la ecuación de Clapeyron (12.10). Para resolver este problema particular es conveniente invertir la ecuación de Clapeyron, indicando específicamente que estudiamos un proceso de fusión señalando con el subíndice m los valores de ΔH y ΔV , de modo que tendremos

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta V_m}{\Delta H_m} \quad (12.20)$$

en que P y T representan la presión de equilibrio y la correspondiente temperatura de fusión, siendo ΔH_m el calor molar de fusión y ΔV_m el volumen molar del líquido menos el volumen molar del sólido.

El punto de fusión de equilibrio representado por T aumenta al aumentar P si dP/dT es positiva y decrece si dP/dT es negativa. Como al fundirse un sólido hay una absorción de calor, ΔH_m es positivo. La mayoría de las sustancias se dilatan cuando se funden, con lo cual ΔV_m es positivo. Vemos que de acuerdo (12.20) que dP/dT es positiva para tales sustancias y que el punto de fusión de dichas sustancias aumentan al aumentar la presión.

Algunas pocas sustancias se dilatan al congelarse o se contraen al fundir. Para estas sustancias ΔV_m y dT/dP son negativos (ΔH_m sigue siendo positivo), y el punto de fusión disminuye cuando aumenta la presión. El sistema hielo-agua se comporta de esta forma.

Calculemos ahora la magnitud de la variación del punto de fusión del hielo cuando se aumenta la presión en una cantidad especificada. Cuando el hielo se funde para formar agua, $\Delta H_m = 1440$ cal/mol. Las densidades del hielo y del agua en el punto de fusión son 0,9168 y 0,9998 g/ml, respectivamente. A partir de estas densidades se calculan los volúmenes molares, conociendo el peso molecular (usando $V = M/d$) y es 19,65 ml/mol para el hielo y 18,02 ml/mol para el agua. De esta forma, $\Delta V_m = 18,02 - 19,65 = -1,63$ ml/mol = $-0,00163$ litros/mol.

Escribimos la ecuación de Clapeyron (12.20)

$$\frac{dT}{T} = \frac{\Delta V_m}{\Delta H_m} dP \quad (12.21)$$

e integramos entre límites definidos con lo que obtenemos

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \left(\frac{\Delta V_m}{\Delta H_m} \right) (P_2 - P_1). \quad (12.22)$$

Substituimos en esta ecuación (12.22) los valores de ΔV_m y ΔH_m y suponemos que $P_1 = 1$ atm y $T_1 = 273,15^\circ$. Después podemos dar a P_2 el valor que deseemos y resolverla para hallar el valor que corresponda a T_2 . Este procedimiento debe seguirse para calcular la disminución del punto de congelación cuando intervienen presiones grandes. Pero la ecuación (12.22) no es adecuada para calcular las pequeñas variaciones de la temperatura de fusión que se producen a consecuencia de las variaciones de presión ya que la relación T_2/T_1 es en este caso muy próxima a la unidad.

Para pequeñas variaciones de presión y del punto de fusión, dT/dP puede reemplazarse por $\Delta T/P$ (ver el problema 10, al final de este capítulo), en la ecuación inversa de Clapeyron (12.20), de modo que obtendremos

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = T \frac{\Delta V_m}{\Delta H_m} \quad (12.23)$$

siendo la T de la derecha el punto de fusión normal. Substituyendo los valores correspondientes al sistema hielo-agua, obtenemos

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{(273 \text{ grados}) (-1,63 \times 10^{-3} \text{ litros mol}^{-1})}{1440 \text{ cal mol}^{-1}}$$

A partir de la cual deducimos

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = -3,09 \times 10^4 \text{ grados litro/cal.}$$

Aunque la respuesta anterior es correcta, no se encuentra en la forma en que la necesitamos; debemos pasar de grados litro/cal a grados/atm. Multiplicando el valor anterior $\Delta T/\Delta P$ por $R = 1,987$ cal/mol grados y dividiendo por $R = 0,082$ litros atm/mol grado, se obtiene

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = -0,0075 \text{ grados/atm}$$

lo que nos indica que el punto de fusión disminuye en $0,0075^\circ$ por cada atmósfera que aumenta la presión (suponiendo que la variación del punto de fusión no sea tan grande que resulte inapropiado substituir dT/dP por $\Delta T/\Delta P$, en cuyo caso se debe utilizar la ecuación (12.22).

ENERGÍA LIBRE Y EQUILIBRIO EN LAS REACCIONES QUÍMICAS

Para usar eficientemente el concepto de energía libre y su relación con el equilibrio químico, necesitamos considerar los estados standard o de referencia y las energías libres de formación.

Los estados standard o normales para las energías libres de las sustancias son los mismos que para las entalpías y se señalan mediante el índice ⁰, de la misma forma que para el ΔH^0 de reacción y ΔH_f^0 .

Los estados normales se definen para el sólido en su estado más estable a una atmósfera y a la temperatura especificada, el líquido a una atmósfera y la temperatura especificada o el gas en estado ideal a una atmósfera y la temperatura especificada.

Las energías libres de formación se definen de la misma forma que los calores de formación en el Capítulo 10. La energía libre de formación de una sustancia, representada por ΔG_f^0 , es la variación de energía libre que acompaña a la formación de una mol de la sustancia en su estado normal a partir de los elementos que la constituyen, encontrándose todas las sustancias a la temperatura especificada. En consecuencia, la energía libre en condiciones normales para cualquier elemento en su estado normal o de referencia es cero.

En las reacciones químicas nos suele interesar el cambio de energía libre en condiciones normales que acompaña a la transformación de los reactivos en sus estados normales para formar los productos en condiciones normales. Se escribe una ecuación para $\Delta G_{\text{reacción}}^0$ semejante a la ecuación (10.27)

$$\Delta G_{\text{reacción}}^0 = \sum \Delta G_{f(\text{productos})}^0 - \sum \Delta G_{f(\text{reactivos})}^0 \quad (12.24)$$

Esta ecuación puede deducirse de la misma forma que (10.27) y se ha comprobado experimentalmente muchas veces.

Necesitamos ahora deducir una ecuación termodinámica que relacione los cambios de energía libre con el estado de equilibrio en los sistemas en que se produzcan reacciones químicas. Esta deducción, basada en la ecuación (11.26)

($dG = VdP - SdT$), se estudiará primeramente para el caso especial de un gas ideal. A temperatura constante ($dT = 0$) la ecuación (11.26) se transforma en

$$dG = VdP. \quad (12.25)$$

Para un gas ideal tenemos $V = nRT/P$, de modo que (12.25) se convierte en

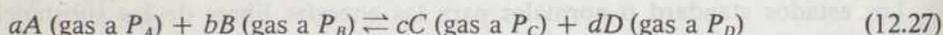
$$dG = \frac{nRTdP}{P}$$

que puede integrarse entre límites definidos, dando:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = nRT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right). \quad (12.26)$$

Esta ecuación puede utilizarse para calcular la variación de energía libre que experimenta un gas ideal cuando se dilata o es comprimido a temperatura constante.

Ahora ya podemos aplicar la termodinámica a una consideración del estado de equilibrio en un sistema de gases (ideales) en reacción. Para generalizar consideraremos el sistema representado por la siguiente ecuación:



las letras minúsculas (a, b, c, d) representan el número de moles de las sustancias que intervienen en la reacción representada por la ecuación (12.27).

La reacción (12.27), tal como se ha escrito, irá acompañada de un cambio de energía libre representado por ΔG . Nuestro problema consiste en calcular ΔG^0 para la reacción de las mismas sustancias cuando todas las presiones sean iguales a una atmósfera, sumando varias ecuaciones basadas en (12.26). Estas ecuaciones y la forma de combinarlas se escogen de forma tal que la ecuación que se obtenga finalmente indique que las sustancias A y B se encuentran en sus condiciones normales y se convierten en las sustancias C y D en sus estados normales también, de modo que en definitiva calculamos la variación de energía libre standard durante la reacción.

Las ecuaciones que se han de sumar y el resultado es el siguiente:

$$aA(P_A) + bB(P_B) \rightleftharpoons cC(P_C) + dD(P_D) \quad \Delta G \quad (12.28)$$

$$aA(P = 1 \text{ atm}) \rightleftharpoons aA(P_A) \quad \Delta G = aRT \ln (P_A/1) \quad (12.29)$$

$$bB(P = 1 \text{ atm}) \rightleftharpoons bB(P_B) \quad \Delta G = bRT \ln (P_B/1) \quad (12.30)$$

$$cC(P_C) \rightleftharpoons cC(P = 1 \text{ atm}) \quad \Delta G = cRT \ln (1/P_C) \quad (12.31)$$

$$dD(P_D) \rightleftharpoons dD(P = 1 \text{ atm}) \quad \Delta G = dRT \ln (1/P_D) \quad (12.32)$$

$$aA(P = 1 \text{ atm}) + bB(P = 1 \text{ atm}) \rightleftharpoons cC(P = 1 \text{ atm}) + dD(P = 1 \text{ atm}) \quad (12.33)$$

$$\Delta G^0 = \Delta G + aRT \ln P_A + bRT \ln P_B + cRT \ln (1/P_C) + dRT \ln (1/P_D) \quad (12.34)$$

Podemos simplificar la ecuación (12.34) combinando todos los términos logarítmicos, con lo que obtendremos

$$\Delta G^0 = \Delta G + RT \ln \frac{(P_A)^a (P_B)^b}{(P_C)^c (P_D)^d} \quad (12.35)$$

Invirtiendo la relación en el último término de la derecha y cambiando el signo se obtendrá

$$\Delta G^0 = \Delta G - RT \ln \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \quad (12.36)$$

Como la finalidad perseguida al deducir (12.36) y las ecuaciones precedentes ha sido describir el estado de equilibrio para los sistemas en que intervienen reacciones químicas, necesitamos aplicar la ecuación (12.36) a una condición específica o estado en que A y B se encuentren en equilibrio con C y D . Se ha indicado ya anteriormente como una consecuencia del segundo principio que el criterio decisivo del estado de equilibrio es $\Delta G = 0$. A partir de (12.36) para el *estado de equilibrio*, deducimos

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left[\frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \right]_{eq} \quad (12.37)$$

Usaremos el símbolo K para representar la relación de las presiones de *equilibrio* en (12.37) de modo que escribimos

$$K = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \quad (12.38)$$

llamando a K la *constante de equilibrio* correspondiente a la reacción que se está considerando. La ecuación (12.37) se representa también en la forma:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K. \quad (12.39)$$

La forma de K en (12.38) es perfectamente general para todas las reacciones en que intervienen gases ideales. El numerador de la constante de equilibrio para dicha reacción es el producto de todas las presiones de los gases producidos, elevada cada una a un exponente que es el coeficiente del gas correspondiente en la ecuación ajustada que representa a la reacción.

El denominador es el producto análogo de las presiones de todos los gases que reaccionan, elevada cada una a un exponente que es el coeficiente de dicho gas en la ecuación ajustada que representa a la reacción.

En aquellas reacciones en que intervienen gases a presiones tan altas que no sea satisfactoria la ecuación de los gases ideales, es necesario usar una ecuación de estado más realista conjuntamente con (12.25) para obtener modificaciones apropiadas de las ecuaciones que hemos dado anteriormente.

Consideraremos ahora el significado y aplicaciones de la constante de equilibrio. La variación de la energía libre en condiciones normales ΔG^0 para una reacción es una constante para una determinada temperatura por tratarse de la variación de energía libre que acompaña a un proceso específico definido. Por tanto, la K que aparece en (12.39) es también una constante para una reacción particular a una temperatura determinada. El nombre *constante de equilibrio* es apropiado. Podremos evaluar K para una determinada reacción si sabemos calcular o determinar experimentalmente el valor de ΔG^0 .

La idea de que para cada una de las reacciones químicas existe una constante de equilibrio relacionada con ΔG^0 y es de una forma particular para cada reacción tiene un valor considerable. Por ejemplo, es posible mezclar algo de A y B dejando que reaccionen hasta que se alcance un estado de equilibrio, determinando experimentalmente las cantidades o presiones parciales de A , B , C y D . Estas presiones permiten entonces el cálculo de K por medio de (12.38) y la K puede usarse para calcular las cantidades de A y B que reaccionarán para formar C y D cuando partamos de cantidades diferentes de A y B . De forma semejante podemos usar el valor de K para calcular cuánto de C y D reaccionarán entre sí para formar A y B . Estos cálculos no pueden realizarse más que a la temperatura concreta para la que se determinó el valor de K , o bien es necesario calcular K a otras temperaturas por los métodos que estudiaremos.

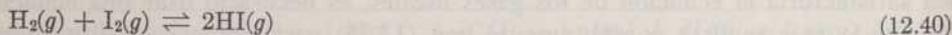
Deducimos de la ecuación (12.38) que define K , que un valor grande para la constante de equilibrio significa que el sistema está formado predominantemente por C y D cuando alcanza el estado de equilibrio en el que se encuentran sólo cantidades pequeñas de A y B . Si partimos de A y B únicamente, reaccionarán hasta que se forme mucho C y D . O bien, si partimos con C y D , reaccionan sólo un poco, ya que la condición de equilibrio correspondiente a esta reacción es tal que en el mismo hay más C y D que A y B .

De forma semejante, un valor pequeño de K significa que el sistema está formado en equilibrio fundamentalmente por A y B . En tales sistemas, C y D reaccionarán en considerable extensión para formar A y B , pero A y B no reaccionan mucho para formar C y D .

Damos a continuación algunos problemas-ejemplo que ilustran la aplicación de los cálculos de constantes de equilibrio para reacciones en que no intervengan más que gases. En capítulos posteriores daremos cálculos análogos para reacciones en que intervengan sólidos, líquidos y disoluciones.

Problema. Ejemplo 12.3

Consideremos el sistema en reacción



en el equilibrio.

TABLA 12.2

COMPOSICIÓN DE EQUILIBRIO EN EL SISTEMA HI-H₂-I₂ A 731°K

moles H ₂ /litro	moles I ₂ /litro	moles HI/litro
0,00562	0,000594	0,01270
0,00384	0,001524	0,01687

Se han realizado experimentos en los que se introdujeron HI o mezclas de HI, H₂ e I₂ en un recipiente cerrado, mantenido a temperatura constante hasta que se establezca el equilibrio, en cuyo momento se pueden determinar por análisis las cantidades de H₂, I₂ y HI. En la Tabla 12.2 damos los resultados de dos de estos experimentos.

Usamos estos datos para calcular la constante de equilibrio para la reacción (12.40). La constante de equilibrio correspondiente a esta reacción es

$$K = \frac{(P_{\text{HI}})^2}{(P_{\text{H}_2})(P_{\text{I}_2})} \quad (12.41)$$

en que las distintas P representan las presiones parciales apropiadas en el equilibrio.

Por lo dicho en el Capítulo 5 sabemos que la presión parcial de un gas particular en una mezcla de equilibrio de gases ideales viene dada por

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P. \quad (5.27)$$

La presión parcial del H₂ en el equilibrio se calcula por medio de (5.27) y los datos de la primera serie horizontal de la Tabla 12.2

$$P_{\text{H}_2} = \left[\frac{0,00562}{0,00562 + 0,000594 + 0,01270} \right] P = 0,297P. \quad (12.42)$$

De forma semejante encontramos para las presiones parciales HI e I₂ los siguientes valores

$$P_{\text{HI}} = 0,672P \quad (12.43)$$

$$P_{\text{I}_2} = 0,0314P. \quad (12.44)$$

En las ecuaciones anteriores de (5.27) a (12.44), P representa la presión total.

Las presiones parciales calculadas anteriormente se substituyen en (12.41), dando

$$K = \frac{(0,672P)^2}{(0,297P)(0,0314P)} = 48,4. \quad (12.45)$$

Si se tratan de forma semejante los datos de la segunda columna de la Tabla 12.2 encontramos que $K = 48,6$ está de acuerdo con la ecuación (12.45) como debe esperarse para datos experimentales de confianza. En los cálculos posteriores usaremos el valor medio 48,5 para K a 731°K.

El expresar las constantes de equilibrio para las reacciones entre los gases en función de las concentraciones en lugar de hacerlo en función de las presiones parciales [como en la ecuación (12.38) y en el problema ejemplo 12.3] permite frecuentemente realizar simplificaciones en los cálculos de equilibrio. Una reordenación

de la ecuación de los gases ideales nos da $P = (n/V)RT$. Como frecuentemente expresamos la concentración, definida en función de n/V , en moles/litro, tendremos

$$P_i = (i)RT \quad (12.46)$$

en que P_i representa la presión o presión parcial del gas que se considera e (i) representa la concentración del mismo gas. En general, los paréntesis se usan para indicar la concentración, usualmente expresada en moles/litro. Así, (H_2) representa la concentración de H_2 expresada en moles/litro.

Substituimos en la ecuación (12.38) de acuerdo con (12.46). En lugar de $(Pc)^c$ escribimos $(C)^c(RT)^c$, y de forma semejante en los otros términos. Obtenemos

$$K = \frac{(C)^c(RT)^c(D)^d(RT)^d}{(A)^a(RT)^a(B)^b(RT)^b} \quad (12.47)$$

Se puede ordenar

$$K = \frac{(C)^c(D)^d}{(A)^a(B)^b} (RT)^{c+d-a-b} \quad (12.48)$$

Se puede expresar

$$\frac{K}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{(C)^c(D)^d}{(A)^a(B)^b} \quad (12.49)$$

habiendo substituído $c + d - a - b$ por Δn , que es el cambio en el número de moles durante la reacción completa, de acuerdo con la ecuación de equilibrio (12.27).

Cuando la temperatura es constante, la constante de equilibrio K es realmente una constante para una determinada reacción. Δn es una constante para una determinada reacción, de modo que $K/(RT)^{\Delta n}$ es una constante que representaremos por K_c . A partir de (12.49), escribimos

$$K_c = \frac{(C)^c(D)^d}{(A)^a(B)^b} \quad (12.50)$$

llamando a K_c la *constante de equilibrio en función de las concentraciones*.

La importante relación entre la constante de equilibrio K (expresada en función de las presiones parciales) y la constante de equilibrio K_c (expresada en función de la concentración en moles/litro) se deduce de (12.49) y (12.50), que es

$$K = K_c(RT)^{\Delta n} \quad (12.51)$$

o

$$K_c = K/(RT)^{\Delta n} \quad (12.52)$$

en que Δn representa el número de moles de gas en el miembro de la derecha de la ecuación ajustada, menos el número de moles de gas en el miembro de la izquierda de la ecuación.

Podemos usar K o K_c en nuestros cálculos, según lo que sea más conveniente, pero debemos recordar que K (y no K_c) se obtiene a partir del valor de ΔG^0 para una reacción, y que a la inversa, cuando se haya de calcular ΔG^0 debe utilizarse K .

Problema. Ejemplo 12.4

Calcular K_c para la reacción



La aplicación de la ecuación general de definición de K , según la ecuación (12.50) a la reacción (12.40) nos da

$$K_c = \frac{(\text{HI})^2}{(\text{H}_2)(\text{I}_2)} \quad (12.53)$$

en la que los paréntesis indican concentraciones. Substituyendo el primer conjunto de datos de la Tabla 12.2 en la ecuación (12.53), se obtiene

$$K_c = \frac{(0.01270)^2}{(0.00562)(0.000594)} = 48.4. \quad (12.54)$$

Esta K_c coincide en valor con K , que hemos calculado a partir de los mismos datos en el problema ejemplo 12.3. Para la reacción (12.40) es $2 - (1+1) = 0$ y $(RT)^0 = 1$, de modo que teniendo en cuenta (12.51) o (12.52) vemos que para esta reacción es $K = K_c$.

Problema. Ejemplo 12.5

Usar los datos correspondientes a las energías de formación del Apéndice III para calcular ΔG^0 y deducir después los valores de K y K_c para la reacción



a 298°K.

La energía libre de formación del $\text{NH}_3(g)$ es $-3,976$ kcal/mol. Tanto para el N_2 como para el H_2 se toma $\Delta G_f^0 = 0$ ya que se trata de elementos gaseosos en su estado standard. Teniendo en cuenta la ecuación (12.24), tendremos para la reacción (12.55)

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{reacción}}^0 &= 2(-3.976) - 0 - 3(0) = -7.952 \text{ kcal} \\ &= -7952 \text{ cal.} \end{aligned}$$

De acuerdo con la ecuación (12.39)

$$-7952 = -RT \ln K = -1.987 \times 298.15 \times 2.303 \log K$$

a partir de la cual deducimos

$$\log K = 5.830$$

y

$$K = 6.77 \times 10^5.$$

Este valor de K corresponde a las presiones parciales expresadas en atmósferas como en la ecuación (12.38)

Δn para la reacción (12.55) es $2 - 4 = -2$, y de acuerdo con (12.52), tendremos

$$K_c = \frac{6.77 \times 10^5}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{6.77 \times 10^5}{(1.987 \times 298.15)^{-2}} = 2.37 \times 10^{11}.$$

Nótese de nuevo que K_c viene dada en función de las concentraciones que se expresan en moles/litro.

USO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

El conocimiento de la existencia de las constantes de equilibrio y la forma de la constante de equilibrio para cualquier reacción, es de cierto valor. Pero son mucho más útiles los cálculos cuantitativos basados en los valores numéricos de las constantes de equilibrio, como hemos ilustrado primero por el estudio de la descomposición del HI y la formación del NH_3 y después mediante los problemas ejemplos.

Como se indica en el problema ejemplo 12.3, los datos experimentales pueden utilizarse para calcular una constante de equilibrio. Los datos de la Tabla 12.2, que fueron usados realmente para realizar tales cálculos, demostraron que si se introduce HI puro en un recipiente que esté vacío a 731°K , se formarán H_2 y I_2 por descomposición de parte del HI. Los experimentos realizados cuidadosamente nos dirían cuánto HI se descompondría en una determinada circunstancia, pero es mucho más fácil usar las constantes de equilibrio que ya hemos obtenido para calcular lo que necesitamos conocer. De esta forma, una constante de equilibrio determinada experimentalmente puede usarse para calcular la composición de equilibrio en muchos sistemas diferentes en que se produzca una reacción particular.

La producción directa de amoníaco a partir de hidrógeno y nitrógeno, como en (12.55), es de considerable importancia industrial y científica. Para la producción industrial de NH_3 mediante esta reacción (llamada proceso de Haber), es esencial que los gases reaccionantes sean usados económicamente para obtener el máximo rendimiento de NH_3 a la temperatura y presión más convenientes. El rendimiento de equilibrio del NH_3 en varias condiciones puede calcularse a partir de la constante de equilibrio para la reacción de formación a la temperatura apropiada. La producción industrial de amoníaco se verifica a presión elevada, en la cual los gases que participan en la reacción, y particularmente el NH_3 , están lejos de comportarse idealmente. Los cálculos de equilibrio son por ello más complicados que los que hemos estudiado, pero los principios son los mismos.

La elección de las condiciones para la producción industrial actual del NH_3 se funda en un compromiso basado en consideraciones económicas entre el mejor rendimiento de equilibrio posible y un rendimiento algo menor, pero conseguido en un tiempo más corto, a una presión y temperatura mantenidas de forma más barata. La velocidad de reacción queda determinada en parte por la eficacia y posi-

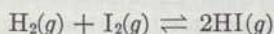
bilidad de disponer de catalizadores para alcanzar más rápidamente el estado de equilibrio. (Recuérdese que los catalizadores no modifican las condiciones del equilibrio.)

En el Capítulo 20 consideraremos detalladamente las velocidades de las reacciones.

Problema. Ejemplo 12.6

Supongamos que en un recipiente de 1,00 litro se introducen 0,01350 moles de HI a 731°K. ¿Cuánto HI quedará inalterado y cuánto se habrá descompuesto en H₂ y I₂ en el equilibrio?

Para resolver los problemas de este tipo empezamos por escribir la ecuación que representa a la reacción (o su inversa) y el valor numérico de la constante de equilibrio como sigue



$$48,5 = \frac{(P_{\text{HI}})^2}{(P_{\text{H}_2})(P_{\text{I}_2})}$$

Sabemos que las presiones parciales de equilibrio del H₂ y del I₂ deben ser iguales ya ambos gases proceden de la descomposición del HI y la ecuación que representa a la ecuación ajustada nos dice que se producen en las mismas cantidades. Así, tendremos

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2} = P_x \quad (12.56)$$

Si reemplazamos esta expresión en la constante de equilibrio anterior, obtendremos

$$48,5 = (P_{\text{HI}})^2 / (P_x)(P_x) = (P_{\text{HI}})^2 / (P_x)^2$$

y extrayendo las raíces cuadradas de ambos lados, se obtendrá la ecuación más sencilla

$$6,96 = (P_{\text{HI}}) / (P_x) \quad (12.57)$$

El número de moles de gas es constante en este caso a causa de que aparecen siempre un mol de H₂ y un mol de I₂ por cada dos moles de HI que desaparecen. Hemos visto ya que la presión parcial de un gas en una mezcla de gases viene dada por la fracción molar del gas que nos interesa multiplicada por la presión total [ecuación (5.28)], de modo que escribimos

$$P_{\text{HI}} = \frac{n_{\text{HI}}}{0,01350} P \quad (12.58)$$

y

$$P_x = P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2} = \frac{n_x}{0,01350} P \quad (12.59)$$

siendo P , n_{HI} y n_x la presión total y el número de moles, respectivamente. Substituyendo P_{HI} y P_x de las ecuaciones (12.58) y (12.59) en (12.57), se obtiene

$$6,96 = \left[\frac{n_{\text{HI}}}{0,01350} \right] P / \left[\frac{n_x}{0,01350} \right] P = \frac{n_{\text{HI}}}{n_x} \quad (12.60)$$

Como el número de moles de HI que quedan en el equilibrio es igual al número de moles que se han introducido menos el número de los que se descomponen, dando H₂ y I₂, podemos eliminar una de las incógnitas en (12.60). Así, tendremos

$$n_{\text{HI}} = 0,01350 - 2n_x \quad (12.61)$$

Combinando (12.61) con (12.60), obtenemos

$$6.96 = (0.01350 - 2n_x)/n_x$$

que se resuelve dando

$$n_x = 1.51 \times 10^{-3}$$

Substituyendo este valor de n_x en la ecuación (12.61), da

$$\begin{aligned} n_{\text{HI}} &= 0.01350 - 2n_x = 0.01350 - 2 \times 1.51 \times 10^{-3} \\ &= 0.01048. \end{aligned}$$

Vemos que $2 \times 1.51 \times 10^{-3} = 3.02 \times 10^{-3}$ moles de HI se descomponen dando 1.51×10^{-3} moles de H_2 y 1.51×10^{-3} moles de I_2 . Estos valores calculados están de acuerdo con los valores que se obtienen cuando se realiza este experimento realmente.

Vemos que la presión total, P , se anula en la expresión (12.60). La presencia de un gas inerte (tal como el helio) que tiene el efecto de modificar la presión total, no tiene ningún efecto sobre la reacción de equilibrio en este caso, pero sí que influye en las reacciones en las que $K \neq K_c$.

Podemos resolver también este problema usando K_c , que como vimos en el Problema 12.4, es igual a K , que tiene el valor 48.5. Escribimos, por tanto,

$$K_c = 48.5 = \frac{(\text{HI})^2}{(\text{H}_2)(\text{I}_2)}$$

en la que los paréntesis indican las concentraciones de las especies apropiadas.

Vemos a través de la ecuación ajustada que representa a la reacción, que las concentraciones de H_2 y I_2 serán iguales, por lo cual representaremos por X esta concentración aún desconocida. La concentración de HI en el equilibrio será la concentración inicial, menos la que desaparece. Por tanto, escribimos

$$(\text{HI}) = 0.01350 - 2X. \quad (12.62)$$

Reemplazando (H_2) y (I_2) por X y (HI) por $0.01350 - 2X$ en la expresión de la constante de equilibrio, obtendremos

$$48.5 = \frac{(0.01350 - 2X)^2}{X^2}$$

de donde se deduce,

$$48.5X^2 = (0.01350)^2 - 4 \times 0.01350X + 4X^2.$$

Después de realizar las operaciones indicadas, obtendremos

$$44.5X^2 + 5.40 \times 10^{-2}X - 1.824 \times 10^{-4} = 0$$

que es una ecuación de segundo grado dispuesta en forma adecuada para ser resuelta en la forma habitual. Se obtiene

$$X = 1.51 \times 10^{-3} \text{ moles/litro} = (\text{H}_2) = (\text{I}_2).$$

De acuerdo con (12.62), obtendremos

$$(\text{HI}) = 0.01048 \text{ moles/litro.}$$

Problema. Ejemplo 12.7

Un recipiente de medio litro se conectó con una bomba de vacío. Se practicó el vacío y se pesó. Se llenó después con gas (NO_2 y N_2O_4 , tal como sale de un depósito) a una presión

total de 1,00 atm a 25°C y se pesó de nuevo. El recipiente con el gas pesó 1,586 g más que el vaso vacío. Calcular la constante de equilibrio correspondiente a la reacción



para la que

$$K = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{(P_{\text{N}_2\text{O}_4})}$$

Nuestro problema consiste en calcular las presiones parciales de NO_2 y N_2O_4 para sustituirlas en la constante de equilibrio que hemos indicado anteriormente. Empezamos representando mediante X la masa desconocida de NO_2 que hay en el recipiente; por tanto, $1,586 - X$ es la masa de N_2O_4 en el mismo recipiente. Por tanto, tendremos $X/46,0$ moles de NO_2 y $(1,586 - X)/92,0$ moles de N_2O_4 en el recipiente. El número total de moles de gas en el recipiente se calcula a partir de $PV = nRT$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,00 \times 0,500}{0,08205 \times 298} = 0,0205 \text{ moles.}$$

Como el número total de moles de gas presentes es igual al número de moles de NO_2 más el número de moles de N_2O_4 , escribiremos

$$0,0205 = \frac{X}{46,0} + \frac{1,586 - X}{92,0}$$

Si se resuelve esta ecuación se obtiene $X = 0,292$ g de NO_2 en el recipiente. A partir de este resultado calculamos que tendremos $0,292/46,0 = 0,00634$ moles de NO_2 y $(1,586 - 0,292)/92,0 = 0,01408$ moles de N_2O_4 en el recipiente.

Usamos ahora la ecuación de Dalton para calcular las presiones parciales de NO_2 y N_2O_4 , y después la constante de equilibrio deseada. La fracción molar de NO_2 es $0,00634/0,0205 = 0,311$ y la fracción molar del N_2O_4 es $0,01408/0,0205 = 0,689$ (nótese que las fracciones molares de los gases en el recipiente dan como suma la unidad, de acuerdo con lo que debe ser). Como la presión parcial de cada gas es su fracción molar multiplicada por la presión total (1,00 atm en este experimento), las presiones parciales de NO_2 y N_2O_4 son numéricamente iguales a las fracciones molares que hemos calculado anteriormente.

Reemplazando las presiones parciales (numéricamente iguales a las fracciones molares) en la expresión de la constante de equilibrio, se obtiene

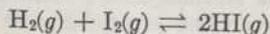
$$K = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{(P_{\text{N}_2\text{O}_4})} = \frac{(0,311)^2}{(0,689)} = 0,141.$$

Problema. Ejemplo 12.8

Supongamos que se introducen 0,01350 moles de HI y 0,01000 moles de H_2 en un recipiente de 1,00 litros a 731°K. ¿Cuáles serán las concentraciones finales de HI , H_2 y I_2 ?

Como este problema es semejante al problema ejemplo 12.6, esperamos que lo más conveniente sea desarrollarlo en función de K_c .

La reacción es



para la que $K_c = 48,5$, y se expresa

$$48,5 = \frac{(\text{HI})^2}{(\text{H}_2)(\text{I}_2)}$$

indicando los paréntesis concentraciones en moles/litro.

Representamos por X las moles por litro de H_2 y de I_2 que se forman por la disociación del HI, dándonos

$$(I_2) = X$$

y

$$(H_2) = 0,01000 + X$$

La concentración de equilibrio del HI es la concentración inicial menos la que desaparece por disociación, de modo que tenemos

$$(HI) = 0,01350 - 2X.$$

Reemplazando (I_2) por X y (H_2) por $0,01000 + X$ y (HI) por $0,01350 - X$ en la expresión de la constante de equilibrio da,

$$48,4 = \frac{(0,01350 - 2X)^2}{(0,01000 + X)(X)}.$$

La ecuación anterior es una ecuación de segundo grado en X y puede resolverse por los métodos usuales. Realizando operaciones

$$44,4X^2 + 0,538X - 1,82 \times 10^{-4} = 0$$

de donde se deduce

$$X = 3,29 \times 10^{-4}$$

aplicando los métodos ordinarios de resolución de las ecuaciones de segundo grado.

A partir de este valor de X deducimos que

$$(I_2) = 3,29 \times 10^{-4} \text{ moles/litro}$$

y calculamos que

$$(H_2) = 0,01033 \text{ moles/litro}$$

y que

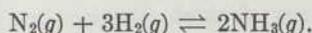
$$(IH) = 0,01248 \text{ moles/litro}$$

Se puede comprobar la corrección de las respuestas que hemos obtenido (o de las que se obtengan como soluciones para un problema de constante de equilibrio) introduciendo las concentraciones finalmente calculadas, o las correspondientes presiones parciales en la expresión apropiada de la constante de equilibrio y calculando la constante de equilibrio. El valor que se obtenga debe ser el valor que se haya dado como dato al iniciar la resolución del problema.

La comparación de las respuestas obtenidas al resolver este problema con las del problema ejemplo 12.5, demuestra que la adición de H_2 al sistema reprime o hace retroceder la disociación del HI. Esta observación se encuentra de acuerdo con el principio de Le Chatelier y podría haberse previsto a partir del mismo. De acuerdo con el principio de Le Chatelier, que será estudiado más adelante en este mismo capítulo, la adición que representa a la reacción tiende a desplazar en sentido contrario el estado de equilibrio. En este caso, la adición de H_2 hace que x desplace más el estado final de equilibrio hacia la formación de HI de lo que se desplazaría en ausencia de H_2 añadido.

Problema. Ejemplo 12.9

Se ha encontrado que $K = 0,12$ a 500°K para la reacción



Supongamos que se introducen una mol de cada uno de los gases N_2 , H_2 y NH_3 en un recipiente mantenido a 500°K de un tamaño tal que la presión total sea $3,0$ atm, siendo la presión parcial inicial de cada gas $1,0$ atm. A medida que progresa la reacción se hace cambiar el volumen del recipiente de modo que la presión permanezca constante a $3,0$ atm. ¿Qué cantidades de cada gas habrá presentes en el estado de equilibrio?

Como ya hemos escrito la ecuación ajustada correspondiente a la reacción, escribimos a continuación la expresión de la constante de equilibrio

$$0,12 = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{H}_2})^3}.$$

Si el sistema se encuentra ya en equilibrio de modo que no se produzca ninguna reacción, la substitución de las presiones parciales en la expresión anterior nos darán el valor real de K . Vemos que realmente da

$$\frac{(1,0)^2}{(1,0)(1,0)^3} = 1,0$$

en lugar de $0,12$ que deben tener en el equilibrio. Para hacer esta expresión igual a $0,12$ es necesario que la presión parcial del amoníaco sea bastante pequeña y que las presiones parciales del H_2 y del N_2 sean mayores, lo que corresponde a la descomposición del NH_3 para dar N_2 e H_2 .

Usaremos la letra n con un subíndice adecuado para indicar el número de moles de un gas en particular, utilizando el símbolo X para representar el número de moles de NH_3 que se descomponen que aún es desconocido; así, tendremos:

$$n_{\text{NH}_3} = 1,0 - X$$

$$n_{\text{N}_2} = 1,0 + \frac{X}{2}$$

$$n_{\text{H}_2} = 1,0 + \frac{3X}{2}$$

y

$$\Sigma n = (1,0 - X) + \left(1,0 + \frac{X}{2}\right) + \left(1,0 + \frac{3X}{2}\right) = 3,0 + X.$$

Dada la ley de Dalton acerca de las presiones parciales, sabemos que la presión parcial de cada gas vendrá dada por la fracción molar de dicho gas multiplicada por la presión total, de modo que tendremos

$$P_{\text{NH}_3} = \left(\frac{1 - X}{3 + X}\right) 3$$

$$P_{\text{N}_2} = \left(\frac{1 + \frac{X}{2}}{3 + X}\right) 3$$

y

$$P_{\text{H}_2} = \left(\frac{1 + \frac{3X}{2}}{3 + X} \right)^3.$$

Reemplazando estas presiones parciales en la constante de equilibrio nos da

$$0.12 = \frac{\left(\frac{1 - X}{3 + X} \right)^2 (3)^2}{\left(\frac{1 + \frac{X}{2}}{3 + X} \right) (3) \left(\frac{1 + \frac{3X}{2}}{3 + X} \right)^3}$$

que se puede simplificar dando

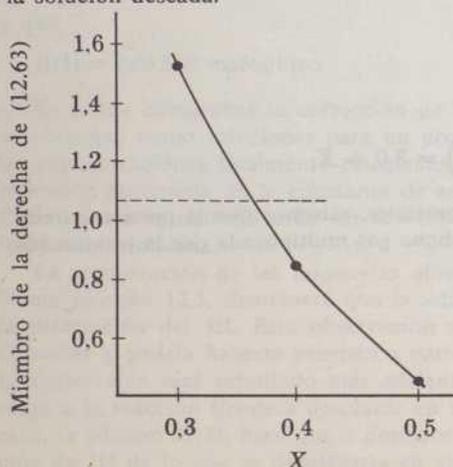
$$1.08 = \frac{(1 - X)^2 (3 + X)^2}{\left(1 + \frac{X}{2} \right) \left(1 + \frac{3X}{2} \right)^3} \quad (12.63)$$

Nos encontramos así ante una ecuación con una sola incógnita X y que es de cuarto grado en X . Como no tenemos ningún procedimiento sencillo para resolver estas ecuaciones, procederemos por un método de aproximación, que nos conduzca a una solución que cumpla la ecuación original con el grado de precisión que deseemos.

El procedimiento para determinar X por aproximación no es ni tan difícil ni tan tedioso como pudiera parecer a primera vista. Sabemos que X es mayor que cero ya que en estas condiciones se descompone. Por otra parte sabemos que X es menor que 1,00 ya que no es posible que se descomponga todo el amoníaco.

FIGURA 12.2

Gráfica del miembro de la derecha de la ecuación (12.63) representado en función de X . El valor de X que haga que el miembro de la derecha de dicha ecuación sea igual a 1,08 es la solución deseada.



Ensayamos con un valor de X y utilizamos este valor para calcular el término de la derecha de (12.63). Si hemos acertado escogiendo el valor concreto supuesto, veremos que el valor del término de la derecha vale 1,08. Lo más probable es que no acertemos la primera vez por completo, de modo que repetimos los ensayos dando dos valores más. Los resultados representan los valores del término de la derecha en función de X , con lo cual se obtendrá una gráfica como la representada en la Fig. 12.2. Después, utilizando esta gráfica se busca cuál es el valor de X que hace que el término de la derecha de la ecuación anterior resulte igual a 1,08. Este valor es $X = 0,36$ y puede confirmarse que $X = 0,36$ es realmente una solución de (12.63) realizando la substitución en la ecuación y verificando las operaciones indicadas.

Haciendo $X = 0,36$, hallamos:

$$n_{\text{NH}_3} = 1,00 - X = 0,64$$

$$n_{\text{N}_2} = 1,00 + \frac{X}{2} = 1,18$$

y

$$n_{\text{H}_2} = 1,00 + \frac{3X}{2} = 1,54.$$

CONSTANTES DE EQUILIBRIO A VARIAS TEMPERATURAS

Las constantes de equilibrio de las reacciones dependen de la temperatura, según una relación que puede deducirse combinando las ecuaciones termodinámicas ya dadas anteriormente. Estas ecuaciones son

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (11.22)$$

$$dG = VdP - SdT \quad (11.26)$$

y

$$\Delta G^0 = -RT \ln K. \quad (12.39)$$

Si aplicamos la ecuación (11.26) a los procesos a presión constante ($dP = 0$) y limitamos nuestra atención a las sustancias en sus estados standard o de referencia (indicándolo mediante el índice 0), tendremos

$$dG^0 = -S^0dT \quad (12.64)$$

El problema requiere que nos ocupemos de la variación standard de la energía libre correspondiente a una reacción más bien que de la variación correspondiente a una sustancia aislada, de modo que escribiremos (12.64) en la forma

$$d(\Delta G^0) = -\Delta S^0dT$$

o

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_P = -\Delta S^0. \quad (12.65)$$

El primer paso para combinar (11.22), (12.39) y (12.65) es diferenciar (12.39) con respecto a la temperatura, con lo que obtendremos

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_P = -R \left[T \left(\frac{d \ln K}{dT}\right) + \ln K \right]. \quad (12.66)$$

La ecuación (12.65) nos indica que podemos substituir por $-\Delta S^0$ el término de la izquierda de (12.66). Realizada esta substitución y multiplicando por T , tendremos

$$-T\Delta S^0 = -RT^2 \left(\frac{d \ln K}{dT}\right) - RT \ln K. \quad (12.67)$$

Sabemos por (12.39) que el último término de (12.67) es igual a ΔG^0 , de modo que realizamos esta substitución y reordenamos, con lo cual se obtiene

$$RT^2 \left(\frac{d \ln K}{dT}\right) = \Delta G^0 + T\Delta S^0. \quad (12.68)$$

Vemos que siendo $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, el miembro de la derecha de (12.68) puede reemplazarse por ΔH^0 , con lo cual obtendremos

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (12.69)$$

La ecuación (12.69) es denominada *ecuación de Van't Hoff*.

Primeramente consideraremos el significado cualitativo y cuantitativo de la ecuación de Van't Hoff. Vemos que $d \ln K/dT$ debe ser negativo para las reacciones exotérmicas para las que ΔH^0 es negativo. La constante de equilibrio de una reacción exotérmica se hace más pequeña a medida que aumenta la temperatura. De forma análoga, $d \ln K/dT$ debe ser positiva para las reacciones que tienen ΔH^0 positivo. Las constantes de equilibrio de las reacciones endotérmicas aumentan al aumentar la temperatura.

Los efectos de variables tales como la temperatura, la presión y la concentración fueron resumidos cualitativamente en 1888 por Le Chatelier, que escribió: «Cualquier cambio de una de las variables que determinan el estado de un sistema en equilibrio, produce un desplazamiento de la posición de equilibrio en un sentido que tiende a contrarrestar la variación de la variable que se considera». Este enunciado se denomina frecuentemente principio de Le Chatelier y se basa en las ecuaciones que ya hemos deducido.

Si se desprende calor durante una reacción química (reacción exotérmica), un aumento de la temperatura hace que el equilibrio se desplace hacia la formación de los reactivos, ya que desplazándose en este sentido se produce un consumo de calor que tiende a contrarrestar el aumento de temperatura. Un desplazamiento del estado de equilibrio de la derecha a la izquierda, teniendo en cuenta la forma en que escribimos las reacciones químicas, corresponde a una disminución de la

constante de equilibrio y está de acuerdo con la ecuación de Van't Hoff (12.69). De forma semejante, el equilibrio de una reacción endotérmica se desplaza de izquierda a derecha al aumentar la temperatura.

La aplicación cualitativa del principio de Le Chatelier a los equilibrios entre fases se verá en los problemas que damos al final de este capítulo.

Las consideraciones cuantitativas acerca del cambio de las constantes de equilibrio con la variación de temperatura se basan de forma más conveniente en formas integradas de la ecuación (12.69). Escribimos (12.69) en la forma

$$\int d \ln K = \int \frac{\Delta H^0}{RT^2} dT. \quad (12.70)$$

Esta ecuación se integra fácilmente cuando suponemos que ΔH^0 es independiente de la temperatura, lo que está justificado cuando el valor del ΔC_p para la reacción es cero o pequeño (ver Problema 12, Capítulo 10) o cuando el intervalo de temperatura que se considere sea suficientemente pequeño para que $\int \Delta C_p dT$ sea pequeña. La integración (12.70) en forma de integral definida, nos da

$$\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = - \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad (12.71)$$

y como integral definida, nos da

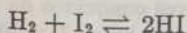
$$\ln K = - \frac{\Delta H^0}{RT} + I. \quad (12.72)$$

En (12.71) K_2 y K_1 representan las constantes de equilibrio a las temperaturas T_2 y T_1 , respectivamente. Si se conocen dos de las tres cantidades K_1 , K_2 o ΔH^0 , es posible calcular la que sea desconocida. Sin embargo, es más conveniente, con frecuencia, usar (12.72).

Vemos, a partir de (12.72), que una representación gráfica de $\ln K$ en función de $1/T$, debe darnos una línea recta de pendiente $-(\Delta H^0/R)$, o bien, que una representación de $\log K$ en función de $1/T$, debe darnos una línea recta de pendiente $-(\Delta H^0/2,303R)$. Así, podemos determinar el valor de ΔH^0 de una reacción a partir del conocimiento de los valores de las constantes de equilibrio de la reacción a diferentes temperaturas. También es posible usar un valor conocido de K a una determinada temperatura y un valor conocido de ΔH^0 , para evaluar la constante de integración y usar después (12.72) una vez conocidos los valores de I y de ΔH^0 , para obtener los valores de K a otras temperaturas.

Problema. Ejemplo 12.10

Calcular ΔH^0 para la reacción



a partir de los valores de la constante de equilibrio que se dan en la Tabla 12.3.

Aun cuando podríamos representar $\ln K$ en función de $1/T$, es más conveniente representar $\log K$ en función de $1/T$ tal como se representa en la Fig. 12.3. La ecuación (12.72) se escribe en la forma

$$\log K = \left[-\frac{\Delta H^0}{2,303 \times 1,987} \right] \left(\frac{1}{T} \right) + I \quad (12.73)$$

según la cual deducimos que la pendiente de la línea de la Fig. 12.3 es $-(\Delta H^0/2,303 R)$. La pendiente de esta línea se encuentra que es 660 grados, por tanto, escribimos

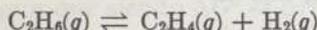
$$660 \text{ grados} = \frac{\Delta H^0}{2,303 \times 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ grado}^{-1}}$$

que resuelta nos da

$$\Delta H^0 = -3020 \text{ cal mol}^{-1}$$

Problema. Ejemplo 12.11

La constante de equilibrio de la reacción



vale $5,77 \times 10^{-2}$ a 900°K y $\Delta H^0 = 34,42 \text{ kcal/mol}$ para esta reacción. Escoger una temperatura 100° por encima o por debajo de 900°K a la que le corresponda un valor mayor de K y calcular K a dicha temperatura.

La reacción es endotérmica, por tanto, de acuerdo con el principio de Le Chatelier el equilibrio se desplaza hacia la derecha al aumentar la temperatura. La constante de equilibrio es por tanto mayor a 100°K que a 800°K . Esta misma conclusión se obtiene a partir de la ecuación de van't Hoff (12.69). Como el valor de ΔH^0 para esta reacción es positiva, $d \ln K/dT$ es también positiva, lo que significa que K aumenta al aumentar la temperatura.

Puede utilizarse cualquiera de las formas integradas de la ecuación de van't Hoff (12.71), (12.72) [o cualquiera de éstas expresadas en función de \log_{10} en lugar de hacerlo en función de \ln] conjuntamente con los valores dados para K_{900} y ΔH^0 para calcular K_{1000} .

A partir de la ecuación (12.71) en función de \log_{10} , tendremos

$$\begin{aligned} \log \frac{K_{1000}}{5,77 \times 10^{-2}} &= \left[\frac{34420}{1,987 \times 2,303} \right] \left[\frac{1000 - 900}{1000 \times 900} \right] \\ &= 0,836. \end{aligned}$$

Así hallaremos

$$\frac{K_{1000}}{5,77 \times 10^{-2}} = 6,85$$

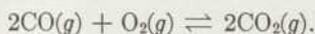
y

$$K_{1000} = 0,395.$$

Para utilizar (12.72) o (12.73) substituiremos primeramente los valores conocidos de ΔH^0 y de K a 900° y resolveremos para hallar I . Después, conociendo I , podemos hacer $T = 1000^\circ$ y resolver para hallar K_{1000} .

Problema. Ejemplo 12.12

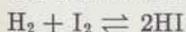
Utilizando las energías libres de formación que damos en el Apéndice III, calcular K_{298} para la reacción



Predecir después el efecto de un aumento de la temperatura sobre la estabilidad del CO_2 , con respecto a su disociación en CO y O_2 .

TABLA 12.3

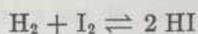
CONSTANTES DE EQUILIBRIO DE LA REACCIÓN



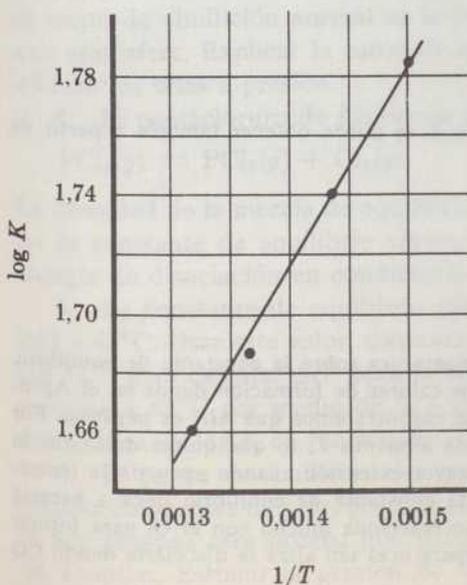
K	$T, ^\circ\text{K}$
61.0	667
55.2	699
48.5	731
45.8	764

FIGURA 12.3

Representación gráfica de $\log K$ para el equilibrio



en función de $1/T$, tal como sugiere la forma integrada de la ecuación de Van't Hoff (12.73).



Usaremos primeramente los datos referentes a ΔG^0 , del Apéndice III conjuntamente con la ecuación (12.24) para calcular ΔG^0 para la reacción indicada como sigue:

$$\begin{aligned}\Delta G^0_{\text{reacción}} &= 2(-94,26) - 0 - 2(-32,81) \\ &= -122,90 \text{ kcal} = 122900 \text{ cal.}\end{aligned}$$

Este valor de ΔG^0 se usa en

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

con lo que se obtiene

$$\log K = \frac{-122900}{-2.303 \times 1.987 \times 298.15} = +90.2$$

y, por tanto,

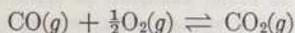
$$K = 1,6 \times 10^{90}.$$

Este valor de K significa que la relación

$$\frac{(P_{\text{CO}_2})^2}{(P_{\text{CO}})^2(P_{\text{O}_2})}$$

debe valer $1,6 \times 10^{90}$ durante el equilibrio; de aquí se deduce que el CO se oxida casi totalmente a CO_2 , por el oxígeno a la temperatura ambiente durante el equilibrio. A la inversa, la extensión de la disociación del CO_2 para formar CO y O_2 es tan pequeña a la temperatura ambiente que será poca la probabilidad que tengamos de descubrirla.

La constante de equilibrio correspondiente a la reacción



es la raíz cuadrada de la constante de equilibrio de la reacción considerada anteriormente en este problema. Por tanto,

$$K = 1,3 \times 10^{45} = \frac{(P_{\text{CO}_2})}{(P_{\text{CO}})(P_{\text{O}_2})^{1/2}}.$$

Los alumnos deben comprobar que este valor de K se puede obtener también a partir de las energías libres de formación y

$$\Delta G^0 = -RT \ln K.$$

Después utilizamos la relación

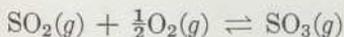
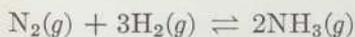
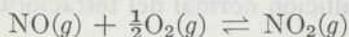
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

para predecir el efecto de un aumento de la temperatura sobre la constante de equilibrio. Para hacer esto, calcularemos ΔH^0 a partir de los calores de formación dados en el Apéndice III aplicando la ecuación (10.27) con lo que encontraremos que ΔH^0 es negativo. Por tanto, $d \ln K/dT$ es negativo y K decrece cuando aumenta T , lo que quiere decir que la disociación del CO_2 en CO y O_2 se produce en mayor extensión cuando aumenta la temperatura. A temperaturas suficientemente altas esta constante de equilibrio llega a hacerse suficientemente pequeña, de modo que el CO no reacciona mucho con el O_2 para formar CO_2 y algo del CO_2 que pudiera calentarse a temperaturas tan altas se disociaría dando CO y O_2 .

Debemos recordar que las constantes de equilibrio determinadas termodinámicamente nos dan una descripción del estado de equilibrio, pero no nos dan nada acerca de la velocidad a que se alcanza el equilibrio. La Termodinámica, por sí sola no nos proporciona información acerca de las velocidades de las reacciones.

PROBLEMAS

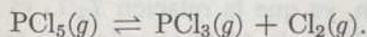
1. Escribir las expresiones de las constantes de equilibrio correspondientes a las siguientes reacciones:



2. Utilizar las energías libres de formación en condiciones normales y los datos referentes a los calores de formación contenidos en el Apéndice III, para calcular los valores de K y de ΔH^0 a 298°K correspondientes a las reacciones que se han indicado en el Problema 1, prediciendo después si las constantes de equilibrio aumentarán o disminuirán al aumentar la temperatura.

3. La presión barométrica en la cumbre del monte Everest es de unos 250 mm de Hg. El calor de vaporización del agua es 10,7 Kcal/mol. Calcular el punto de ebullición del agua en la cresta del monte Everest. Recordar que el punto de ebullición normal es la temperatura a la que la presión de vapor es una atmósfera. Explicar la causa de que en los lugares situados a gran altura se utilicen las ollas a presión.

4. El pentacloruro de fósforo se disocia de acuerdo con la ecuación



La densidad de la mezcla de equilibrio a 523°K y 1,00 atm es 2,695 g/litro. Calcular la constante de equilibrio correspondiente a la reacción de disociación y la energía de disociación en condiciones normales a 523°K .

5. La constante de equilibrio para la disociación del $\text{N}_2\text{O}_4(g)$ en $2\text{NO}_2(g)$ es 0,65 a 45°C . Usar este valor, conjuntamente con el obtenido en el problema ejemplo 12.7, para calcular ΔH^0 para la reacción de disociación. Calcular K para esta reacción a 65°C por medio de la ecuación de Van't Hoff, o hallar K a partir de una gráfica de $\log K$ en función de $1/T$.

6. El punto de ebullición del benceno es $80,1^\circ\text{C}$. No hay pruebas de la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de benceno en la fase líquida, ni hay ninguna otra prueba que indique que el benceno no obedecerá a la regla de Trouton. Estimar la presión de vapor del benceno a 50°C , suponiendo que

cumple la regla de Trouton. (Recordar que el punto de ebullición normal es la temperatura a la que la presión de vapor es una atmósfera.)

7. Las presiones de vapor del tetracloruro de carbono, CCl_4 , a tres temperaturas, son las siguientes:

$P(\text{mm-Hg})$	$t(^{\circ}\text{C})$
91	20
216	40
451	60

Calcular el calor de vaporización y el punto de ebullición normal del tetracloruro de carbono.

8. La presión de vapor del bromo líquido a distintas temperaturas se ha representado mediante la ecuación

$$\log P = (2199/T) - 4.150 \log T + 19.962$$

representando P la presión de vapor en mm de Hg. De acuerdo con esta ecuación, ¿cuál será el punto de ebullición normal del Br_2 ? ¿Cuál será el calor de vaporización molar del Br_2 ?

9. En el problema ejemplo 12.2 el cambio de la temperatura de fusión con la presión se ha representado por dT/dP . Para la mayoría de las sustancias, dT/dP es positivo, pues ΔH_m y ΔV_m son positivos para ellas. ¿Qué sucede con estas sustancias «ordinarias» si se mantienen a temperatura constante que sea ligeramente superior a su punto de fusión normal y si se aplica una presión elevada? ¿Qué le sucede al hielo a una temperatura ligeramente inferior a 0°C si se aplica una presión?

10. En el problema ejemplo 12.2 encontramos que es inconveniente el uso de la ecuación (12.22) para calcular la ligera variación del punto de congelación causada por variaciones moderadas de la presión, ya que la relación T_2/T_1 es en este caso muy próxima a la unidad. El desarrollo de $\ln(T_2/T_1)$ según una serie de potencias nos permite llegar a una ecuación más sencilla. Para x positivo e inferior a 2, tenemos

$$\ln x = (x - 1) - \frac{1}{2}(x - 1)^2 + \frac{1}{3}(x - 1)^3 \dots$$

Demostrar, haciendo $\ln(T_2/T_1)$ en la ecuación (12.22) igual a $\left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right)$, que

esta ecuación se convierta en la (12.23). Téngase en cuenta que $\ln x = (x - 1)$ es una buena aproximación cuando x es próximo a la unidad.

11. El problema ejemplo 12.2 indica cómo puede calcularse el cambio de la temperatura de fusión con la presión y cómo puede deducirse el sentido del cambio de la temperatura de fusión con el aumento de presión, a partir de la ecuación

(12.20) y el signo de ΔV_m . Explicar cómo el principio de Le Chatelier lleva a esta deducción cualitativa.

12. El mercurio funde a $-38,87^\circ\text{C}$. Las densidades del sólido y del líquido a esta temperatura son 14,19 y 13,69 g/cc, respectivamente. El calor de fusión es de 2,33 cal/g. ¿Cuál es el punto de fusión del mercurio a 100 atmósferas de presión?

ALGUNAS REACCIONES QUÍMICAS

INTRODUCCIÓN

En este capítulo presentamos unos cuantos hechos de la química de las reacciones, escogidos, en parte, para que se aprecie la importancia y la utilidad del material contenido en los capítulos siguientes. Uno de los éxitos mayores de la química moderna ha sido la interpretación o explicación de estos y otros hechos experimentales en función de las propiedades, tales como tamaños, cargas y configuraciones electrónicas de los átomos, iones y moléculas que intervienen en ellas.

Ha resultado extraordinariamente útil aplicar los conceptos de las constantes de equilibrio y la termodinámica en general a casi todas las reacciones y no sólo a las reacciones en que sólo intervienen gases. El entendimiento de las reacciones químicas y de las propiedades físicas en función de las características atómicas y moleculares, no sería posible sin la sistematización y la visión que resultan como consecuencia de la aplicación de la termodinámica.

Como existen tantos hechos químicos es imposible recordarlos todos y ni aun una fracción significativa del total. A pesar de todo, es esencial que cualquier científico tenga en su mente al menos un conjunto suficientemente numeroso de hechos para que pueda estar orientado acerca de qué es lo que debe buscar. Hay dos métodos para afrontar esta dificultad: (1) Se aprenden sólo los hechos más «importantes». (2) Las interpretaciones teóricas de los hechos químicos hacen que sea posible predecir muchos hechos a partir de un número mucho menor de hechos más asequibles y más fáciles de recordar. Por ello, el llegar a entender *por qué* tienen lugar ciertas reacciones hace más fácil recordar *qué* es lo que sucede.

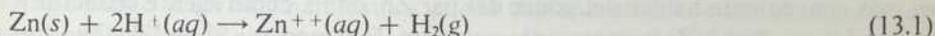
REACCIONES DE ALGUNOS METALES

Hemos visto ya en el Capítulo 8 que un ácido puede considerarse como una sustancia que añadida al agua hace que aumente la concentración de los iones hidrógeno en el agua hasta una concentración que sea mayor que 1×10^{-7} M, que es la concentración en el agua pura. Así, el cloruro de hidrógeno, HCl, es un ácido en disolución acuosa, a causa de que se ioniza para formar iones $H^+(aq)$ y $Cl^-(aq)$, con lo cual aumenta la concentración de los iones hidrógeno en el agua.

Las disoluciones acuosas de cloruro de hidrógeno son llamadas ácido clorhídrico y reaccionan con muchos metales para producir H_2 gaseoso e iones metálicos en disolución. Por ejemplo, el cinc reacciona con el ácido clorhídrico, tal como indica la reacción



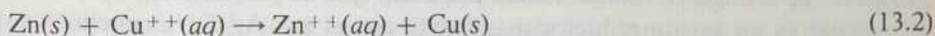
en la que (s) tras el cinc indica que se trata de cinc sólido cristalino. Se puede simplificar esta ecuación omitiendo en ambos miembros la indicación $2Cl^-(aq)$, con lo que queda



La simplificación está justificada, pues los iones cloruro ni se consumen ni se forman durante la reacción. La ecuación simplificada es una ecuación general que representa la reacción del cinc con cualquier ácido que se encuentre completamente disociado, dando iones hidrógeno y los aniones apropiados, suponiendo que estos iones no se consuman durante la reacción y no se unan químicamente con los iones Zn^{++} que se forman.

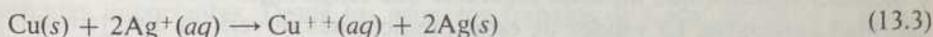
También otros metales reaccionan con las disoluciones de cloruro de hidrógeno para formar los iones metálicos correspondientes, con liberación de H_2 . Hay otros metales que no reaccionan con las disoluciones de ácido clorhídrico. Uno de estos metales es el cobre.

El cinc reacciona con las disoluciones que contienen iones $Cu^{++}(aq)$ para dar iones $Zn^{++}(aq)$ y cobre sólido, como indica la reacción



Un experimento simple de laboratorio confirma que la reacción inversa del cobre con una disolución que contenga iones $Zn^{++}(aq)$ no tiene lugar en extensión apreciable.

Sin embargo, el cobre reacciona con disoluciones que contengan iones $Ag^+(aq)$ dando plata libre e iones $Cu^{++}(aq)$, tal como se representa, mediante



La reacción inversa a ésta no se produce en cantidad apreciable.

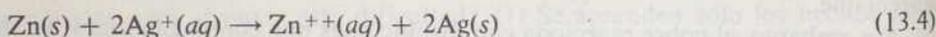
Las reacciones que hemos estado considerando son reacciones de oxidación-reducción en las que los distintos reactivos experimentan cambios en el estado de oxidación. Como el cinc reacciona verdaderamente con los iones $H^+(aq)$ para formar iones $Zn^{++}(aq)$ e $H_2(g)$, podemos decir que el cinc es un agente reductor suficientemente poderoso para reducir los iones $H^+(aq)$ a $H_2(g)$. También podemos decir que los iones hidrógeno son suficientemente oxidantes para oxidar el cinc a iones cinc. Como el $Zn(s)$ es capaz de reducir los iones $H^+(aq)$ a H_2 , pero el H_2 no

es capaz de reducir los iones $Zn^{++}(aq)$ a $Zn(s)$, decimos que el $Zn(s)$ es un agente reductor más poderoso que el H_2 . De forma semejante decimos que el $H^+(aq)$ es un agente oxidante más fuerte que el $Zn^{++}(aq)$.

Como veremos más adelante, el poder oxidante o reductor de muchas especies químicas depende de la presencia de otras substancias. Por ejemplo, si añadimos a una disolución algo que se combine químicamente con los iones $Zn^{++}(aq)$ hacemos que el cinc metálico sea un agente reductor más fuerte que en ausencia de este reactivo. Por ello comprobamos que el poder de un agente oxidante o reductor depende tanto del producto de reacción como de la naturaleza del reactivo. Por ello es más conveniente hablar del poder del par Zn/Zn^{++} como agente reductor o del poder del par Zn^{++}/Zn como agente oxidante. Decimos que el par Zn/Zn^{++} es un agente reductor más fuerte que el par H_2/H^+ y que el par H^+/H_2 es un par oxidante más poderoso que el par Zn^{++}/Zn .

Como ya hemos mencionado previamente, el cobre no reacciona con los iones hidrógeno para formar iones $Cu^{++}(aq)$ e $H_2(g)$. Por tanto, el par Cu/Cu^{++} no es un agente reductor tan poderoso como el par H_2/H^+ . La comparación de la reacción del $Zn(s)$ y del $H^+(aq)$ y el que no se produzca una reacción semejante entre el $Cu(s)$ y el $H^+(aq)$ demuestra que el par Zn/Zn^{++} es un agente reductor más poderoso que el par Cu/Cu^{++} , lo que explica la reducción observada del $Cu^{++}(aq)$ a $Cu(s)$ como en (13.2) y el que no se produzca la reacción inversa.

Los hechos químicos que hemos enunciado en los párrafos anteriores son suficientes para predecir lo que sucederá o no sucederá cuando se mezclen varios reactivos que tengan casi la posibilidad de reaccionar. Por ejemplo, como el par Zn/Zn^{++} es un agente reductor más poderoso que el par Cu/Cu^{++} y como este último par es un agente reductor más fuerte que el par Ag/Ag^+ , concluimos que el par Zn/Zn^{++} es un agente reductor más poderoso que el par Ag/Ag^+ . Esta afirmación significa que el $Zn(s)$ reducirá al ion $Ag^+(aq)$, tal como se representa mediante la ecuación



y también significa que no debe esperarse que tenga lugar la reacción inversa en cantidad apreciable. La validez de estas predicciones se verifica directamente por la observación experimental de que el cinc reduce a los iones plata en medio acuoso, dando plata metálica, mientras que la plata no puede reducir los iones cinc a cinc metálico.

Hemos visto que el $Cu(s)$ no reduce a los iones $H^+(aq)$ a $H_2(g)$ y que el par Cu/Cu^{++} es un agente reductor más poderoso que el par Ag/Ag^+ . Como el cobre no reduce a los iones $H^+(aq)$ a $H_2(g)$ concluimos que la plata metálica no reducirá a los $H^+(aq)$ a $H_2(g)$ y no se oxidará a $Ag^+(aq)$.

Los razonamientos de este tipo pueden ser de considerable valor para el científico al que le interese anticipar qué puede suceder y qué no puede suceder en un

determinado sistema químico. Este razonamiento puede ser también de valor al alumno que intente sistematizar y recordar muchas reacciones químicas de varias sustancias. Tal razonamiento ya es un poco complicado cuando sólo intervienen cuatro elementos (H_2 , Zn, Cu y Ag) en nuestras consideraciones y pueden transformarse fácilmente en algo extraordinariamente complicado cuando tratemos de extender nuestras consideraciones a los muchos elementos que pueden intervenir en las numerosas reacciones de oxidación-reducción. La forma de vencer esta dificultad es usar la termodinámica y hallar una medida cuantitativa del poder oxidante o reductor de los varios pares, usando después estos valores para predecir las reacciones químicas.

Aun cuando la termodinámica nos puede dar una medida cuantitativa del poder reductor del par Zn/Zn^{++} comparado con el poder reductor del par Cu/Cu^{++} o del par Ag/Ag^+ , no nos explica la causa de que el par Zn/Zn^{++} sea un agente reductor más fuerte que los otros dos pares. Para comprender el poder oxidante o reductor de los distintos pares, habremos de estudiarlos relacionándolos con las configuraciones electrónicas, tamaños, etc. de los distintos átomos, moléculas e iones que intervienen en el proceso. La correlación de las distintas configuraciones electrónicas, tamaños, etc. y las propiedades químicas dependientes de estas características con la disposición de los elementos en el Sistema Periódico simplifica el estudio y la comprensión de muchos hechos químicos.

ALGUNAS SOLUBILIDADES

El cloruro de plata, $AgCl$, es muy poco soluble en agua; solamente se disuelven aproximadamente 10^{-5} moles en un litro de agua a la temperatura ambiente. En marcado contraste con esta pequeña solubilidad, tenemos que un litro de agua disuelve más de seis moles de cloruro sódico a la temperatura ambiente. La adición de amoníaco al agua hace que cambie la solubilidad del cloruro sódico muy poco, pero aumenta la solubilidad del cloruro de plata un millón de veces.

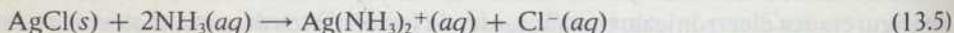
Los líquidos diferentes del agua (amoníaco, dióxido de azufre, ácido sulfúrico, tetróxido de dinitrógeno, muchas sales fundidas y muchos líquidos orgánicos) son disolventes importantes. Desde los primeros trabajos de Cady, Franklin y Kraus se han verificado muchas investigaciones sobre las propiedades disolventes del amoníaco líquido. El cloruro sódico es mucho menos soluble en amoníaco líquido que en el agua. El cloruro de plata, en cambio, es más soluble en amoníaco líquido que en agua.

La baja constante dieléctrica del NH_3 líquido, en comparación con la del agua, explica (sólo cualitativamente) que el $NaCl$ sea menos soluble en amoníaco líquido que en el agua. En lenguaje termodinámico, diríamos que cuanto más baja sea la constante dieléctrica de un disolvente tanto más difícil será alojar los iones entre sí cuando se disuelva la sustancia; de esta forma existe una relación entre los

valores pequeños de la constante dieléctrica de un disolvente y los valores más positivos del ΔH de disolución. El valor más positivo del ΔH de disolución hace que el ΔG de disolución sea más positivo y que la constante de equilibrio correspondiente sea menor. Por tanto, la solubilidad de un compuesto que forme iones cuando se disuelve debe esperarse que sea tanto más pequeña cuanto más baja sea la constante dieléctrica del disolvente.

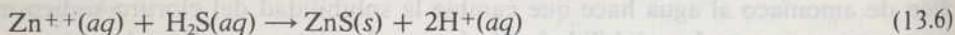
Aun cuando las constantes dieléctricas del agua y del amoníaco explican satisfactoriamente la variación de las solubilidades del cloruro sódico no explican las solubilidades del cloruro de plata.

Una clave para comprender adecuadamente el aumento de solubilidad del cloruro de plata en amoníaco líquido, en comparación con la solubilidad en agua viene dada por la reacción que tiene lugar cuando se añade una disolución acuosa de amoníaco a cloruro de plata sólido. La ecuación correspondiente a esta reacción es

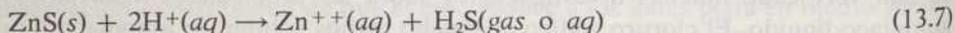


que indica correctamente que el AgCl se disuelve en un exceso de amoníaco acuoso con formación de lo que se llaman *iones complejos de plata amoníaco*. Por tanto, deducimos que el AgCl se disuelve fácilmente en amoníaco líquido para formar complejos de plata-amoníaco. Concluimos también que los iones sodio no forman iones complejos muy estables ya que el cloruro sódico no es particularmente soluble en amoníaco líquido y teniendo en cuenta que las solubilidades del cloruro sódico en agua pura y en amoníaco acuoso son aproximadamente iguales.

El sulfuro de cinc precipita fácilmente en forma de sólido blanco a partir de las disoluciones neutras o ligeramente ácidas de cloruro de cinc o de otras varias sales de cinc, pasando H_2S a través de la disolución. La ecuación correspondiente a la reacción es



Este ZnS precipitado se disuelve fácilmente cuando se añade una cantidad suficiente de HCl, para hacer que la concentración de H^+ sea unas cuantas veces décimo molar. La ecuación que representa a la reacción es:



La reacción (13.7) es justamente la inversa de la reacción de precipitación (13.6). Las reacciones de este tipo se explican cuantitativamente mediante cálculos en los que intervienen las constantes de equilibrio de las reacciones correspondientes.

Las solubilidades en agua de los sulfatos de los elementos alcalino térreos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba y Ra) decrecen cuando pasamos del berilio al radio, pero las solubilidades de los fluoruros e hidróxidos de estos mismos elementos presentan la

tendencia inversa. Podemos expresar cuantitativamente las solubilidades de todos estos compuestos en función de las constantes de equilibrio correspondientes a las distintas reacciones en disolución. Después, estas constantes de equilibrio pueden utilizarse para calcular el efecto de un exceso de iones alcalino térreos, de iones sulfato, de iones fluoruro o de iones hidróxido sobre las solubilidades. Combinando estas constantes de equilibrio con otras pueden calcularse también los efectos de la acidez sobre las solubilidades de estos compuestos. Vemos, pues, de nuevo que las constantes de equilibrio pueden contribuir considerablemente a nuestra comprensión de las reacciones químicas y nos permiten también hacer uso pleno de los datos referentes a las solubilidades y reacciones de que dispongamos.

Por útiles e importantes que sean las constantes de equilibrio, no nos proporcionan ninguna explicación del hecho de que el sulfato de magnesio sea más soluble en agua que el sulfato de bario, mientras que el fluoruro de bario es más soluble que el fluoruro de magnesio. Aun cuando podamos calcular las distintas solubilidades a partir de las constantes de equilibrio apropiadas (que se determinan con frecuencia originalmente a partir de datos de solubilidad), no podemos explicar las diferentes solubilidades hasta que expliquemos las diferencias entre las constantes de equilibrio.

Somos incapaces de explicar cuantitativamente las solubilidades de estos compuestos sobre la base de las configuraciones electrónicas, los tamaños de los iones o de las moléculas y sus formas, la tendencia a la formación de compuestos covalentes, etc. Sin embargo, nuestro conocimiento y comprensión de los factores que tienen influencia sobre las solubilidades y los otros procesos químicos son suficientes para que podamos explicar cualitativamente algunas tendencias como las que hemos mencionado anteriormente. En muchos casos podemos explicar las diferencias de poder reductor o de poder oxidante de los pares análogos a los que hemos descrito. También podemos explicar la capacidad de la plata y de algunos otros iones metálicos a formar iones complejos con el amoníaco, mientras que el sodio y otros iones comunes no forman tales complejos. Algunas de estas explicaciones se darán con detalle en capítulos ulteriores.

ALGUNOS IONES COMPLEJOS

La solubilidad del $\text{AgCl}(s)$ en amoníaco acuoso ya ha sido estudiada anteriormente. Hay otras muchas reacciones semejantes en las que el amoníaco se combina con algunos iones metálicos para formar un ion amoniacal complejo. Por ejemplo, podemos considerar algunas reacciones de los compuestos de cobre y de cinc.

Supongamos que partimos de una disolución acuosa de nitrato cúprico, es decir, una disolución que contenga iones $\text{Cu}^{++}(aq)$ e iones $\text{NO}_3^-(aq)$. Esta disolución es azul ya que los iones cúpricos absorben la luz amarilla y roja y transmiten la luz azul. Se ha establecido que la especie molecular causante de la absorción de la luz roja y amarilla es el ion cúprico hidratado, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{++}$. Sin embargo,

con frecuencia seguiremos la práctica usual de escribir simplemente $\text{Cu}^{++}(\text{aq})$ e incluso algunas veces simplemente Cu^{++} , dando por supuesto que las moléculas del disolvente se encuentran enlazadas al ion cúprico y que también se pueden producir interacciones intensas entre la carga del ion y moléculas del disolvente más alejadas.

La adición de hidróxido sódico a la disolución de sal cúprica hace que precipite el hidróxido cúprico azul, $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Si se añade amoníaco se redissuelve el precipitado azul, y se obtiene una disolución transparente frente a la luz de determinadas longitudes de onda, que presenta un color azul más oscuro y más intenso que la disolución original. Este último color azul se atribuye al ion complejo cúprico-amoníacal de fórmula $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ en el que las cuatro moléculas de agua del $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{++}$ han sido substituidas por moléculas de amoníaco. Las ecuaciones correspondientes a estas reacciones son



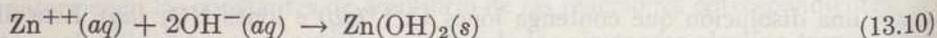
y



Otros hidróxidos precipitados se disuelven también por adición de amoníaco: por ejemplo, el $\text{Zn}(\text{OH})_2$ y el $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Los iones complejos formados son el $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{++}$ y el $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{++}$. Por otra parte, hay precipitados de hidróxidos como $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que no se disuelven en las disoluciones de amoníaco. Concluimos que los iones Fe^{++} , Fe^{+++} y Mg^{++} no forman iones complejos con el amoníaco en disolución acuosa.

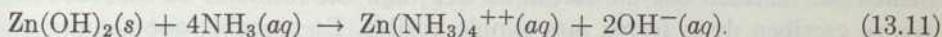
Hay muchas moléculas o iones, llamadas ligandos, distintas del NH_3 que pueden combinarse con los iones metálicos que forman iones complejos. Podemos considerar que las moléculas de agua enlazadas a los distintos iones en disolución acuosa son ligandos y considerar que los demás iones complejos son productos de la substitución de una o más moléculas de agua por uno o más ligandos diferentes. Además de las moléculas de agua, los iones hidróxido y cianuro son capaces de reemplazar a las moléculas de agua que rodean a los iones metálicos, formando iones complejos estables. Los iones haluro, los aniones de muchos ácidos orgánicos y otras especies neutras o cargadas forman también complejos con varios iones metálicos.

Cuando se añade hidróxido sódico a una disolución que contenga iones Zn^{++} precipita hidróxido de cinc blanco de acuerdo con la ecuación

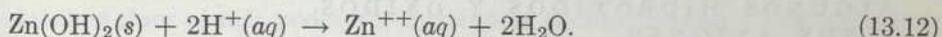


en que (s) indica que el $\text{Zn}(\text{OH})_2$ es sólido (y usualmente cristalino). Como ya hemos mencionado anteriormente, este precipitado se disolverá en un exceso de

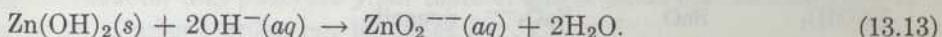
amoníaco acuoso con formación de $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{++}$. La ecuación correspondiente a esta reacción es:



El hidróxido de cinc sólido se disuelve también fácilmente en presencia de un exceso de ácido o de base. Debemos esperar que cualquier hidróxido básico se disuelva en los ácidos y la ecuación correspondiente a la reacción del hidróxido de cinc con un ácido es

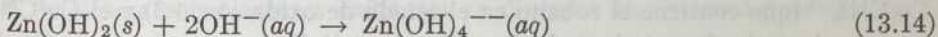


La disolución del precipitado en las bases indica que el hidróxido de cinc tiene algunas propiedades ácidas y puede reaccionar con las bases para formar sales. La ecuación que representa la reacción puede escribirse



Los hidróxidos, tales como el $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (y los óxidos, tales como el ZnO) que presentan tanto propiedades ácidas como propiedades básicas se denominan sustancias *anfóteras*.

Probablemente no resulta inmediatamente obvio por qué estamos considerando los hidróxidos anfóteros en un grupo conjunto con varios iones complejos en cuya formación intervienen el amoníaco, los iones, cianuro, etc. La razón es que podríamos haber escrito la ecuación (13.13) en la forma



que indica la semejanza de las reacciones del $\text{Zn}(\text{OH})_2$ con un exceso de NH_3 o con un exceso de OH^- .

Es razonablemente simple demostrar experimentalmente que el cinc se encuentra en el estado de oxidación +2 en la disolución que se forma cuando el $\text{Zn}(\text{OH})_2$ se disuelve en exceso de iones OH^- y también que el cinc está formando parte de un ion cargado negativamente. El demostrar que estos iones tienen una carga negativa neta igual a la de dos electrones es más difícil pero también podría lograrse. Tanto el ion ZnO_2^{--} como el $\text{Zn}(\text{OH})_4^{--}$ se comportan de acuerdo con estos requisitos. Por el momento no disponemos de pruebas inequívocas que indiquen cuál de las dos fórmulas propuestas es más realista. Usualmente se sigue la práctica de dejar excluidas todas las moléculas de agua escribiendo $\text{ZnO}_2^{--}(aq)$. Se sobrentiende que (aq) indica que los iones se encuentran en disolución acuosa y en interacción con las moléculas de agua a las que pueden estar incluso enlazados.

Se pueden realizar reacciones semejantes a las (13.13) o (13.14) en estado sólido, calentando ZnO o $\text{Zn}(\text{OH})_2$ con NaOH o con Na_2O , siendo identificable el producto sólido como Na_2ZnO_2 . El hecho de que el cincato de sodio, Na_2ZnO_2 contenga iones ZnO_2^{--} en estado sólido no indica necesariamente que la fórmula ZnO_2 sea más realista que la $\text{Zn}(\text{OH})_4^{--}$ para el ion correspondiente en disolución acuosa.

En la Tabla 13.1 se da una lista de algunos hidróxidos y óxidos anfóteros formados por reacción con un exceso de $\text{OH}^-(aq)$. Las fórmulas de los iones negativos se escriben de la forma más simple posible. Es probable que algunos se pudieran representar en forma de complejos hidroxílicos análogos al $\text{Zn}(\text{OH})_4^{--}$.

TABLA 13.1

ALGUNOS HIDRÓXIDOS Y ÓXIDOS
Y SUS ANIONES

Hidróxidos	Óxidos	Aniones
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	ZnO	ZnO_2^{--} cincato
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Al_2O_3	AlO_2^- aluminato
$\text{Sn}(\text{OH})_2$	SnO	SnO_2^{--} estannito
	SnO_2	SnO_3^{--} estannato
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	PbO	PbO_2^{--} plombito
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	Cr_2O_3	CrO_2^- cromito

Son muchos los iones metálicos que forman iones complejos con los iones cianuro. Entre los complejos cianurados más comunes se encuentran los $\text{Zn}(\text{CN})_4^{--}$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{--}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ (que contiene el hierro en el estado de oxidación +3), el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ (que contiene el hierro en el estado de oxidación +2), $\text{Co}(\text{CN})_6^{-3}$ (que contiene el cobalto en el estado de oxidación +3) y el $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ (que contiene el cobre en el estado de oxidación +1). Todos estos iones pueden formarse en presencia de exceso de iones CN^- .

Hay muchas cuestiones que contestar acerca de los iones complejos en que intervienen NH_3 , OH^- , CN^- y otros muchos ligandos que no hemos examinado aún. En particular necesitamos conocer y ser capaces de usar los siguientes datos:

(1) Los datos termodinámicos acerca de las estabildades de los iones complejos con respecto a la oxidación, reducción y la disociación en iones separados e iones hidratados.

(2) Información acerca de la configuración geométrica de los iones complejos.

(3) Las propiedades físicas, tales como las susceptibilidades magnéticas de los iones complejos.

(4) Información acerca de la relación entre las configuraciones electrónicas de los iones metálicos y las propiedades moleculares de los ligandos con respecto a los datos termodinámicos, la configuración geométrica y las propiedades físicas.

REACCIONES DE ALGUNOS NO-METALES

Los halógenos (flour, cloro, bromo y yodo) reaccionan con muchos metales para formar los correspondientes haluros. Por ejemplo, el cinc reacciona con los haló-

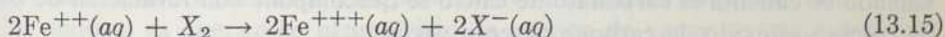
genos para formar ZnF_2 , $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ y ZnI_2 . De forma semejante, todos los halógenos reaccionan con el hidrógeno para formar el correspondiente haluro de hidrógeno de fórmula general HX .

Todas estas reacciones de los halógenos son reacciones de oxidación-reducción. Otras muchas reacciones de los halógenos o de los compuestos o iones que contienen halógenos son también reacciones de oxidación-reducción.

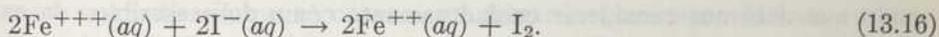
Los halógenos no son todos igualmente poderosos como agentes oxidantes. En general, el fluor es más poderoso, siguiéndole el cloro, bromo y yodo en el orden en que han sido mencionados. El F_2 puede oxidar a los iones Cl^- a Cl_2 y puede oxidar de forma semejante a todos los demás iones haluro con reducción a ion F^- . Como el ion I_2 es el agente oxidante más débil entre los halógenos, el ion I^- es el agente reductor más poderoso y por tanto el que se oxida más fácilmente, y va seguido en el mismo orden por los iones Br^- , Cl^- y F^- .

Teniendo en cuenta la información anterior, podremos predecir (y comprobar experimentalmente) que el Cl_2 puede oxidar al Br^- a Br_2 reduciéndose a Cl^- y también, que la reacción inversa en la que el Br_2 oxide al Cl^- no tendrá lugar apreciablemente. El fluor es un agente oxidante tan poderoso que oxida fácilmente a la mayoría de los recipientes y resulta de manejo difícil. Además, el fluor oxida fácilmente al agua y por ello no se usa frecuentemente en el seno de sistemas acuosos. Por otra parte, el cloro, el bromo y el yodo son más fáciles de manejar y suelen emplearse como agentes oxidantes en diversas disoluciones y también en la química «seca».

Tanto el cloro como el bromo pueden usarse para oxidar los iones ferrosos a iones férricos, tal como se representa mediante



en que X_2 y X^- representan o Cl_2 y Cl^- o Br_2 y Br^- . El yodo, sin embargo, no es un agente oxidante suficientemente poderoso para oxidar el Fe^{++} a Fe^{+++} . Con otras palabras, el Fe^{+++} es un agente oxidante más poderoso que el I_2 o el I^- es un agente reductor más poderoso que el ion Fe^{++} . Por tanto, esperamos y así sucede que el ion Fe^{+++} oxidará al ion I^- a I_2 como representa



De nuevo nos damos cuenta de que sería lo más conveniente y útil disponer de alguna especie de medida cuantitativa de los poderes oxidantes y reductores de las distintas sustancias químicas.

El capítulo siguiente se dedicará a exponer una extensión de la teoría y uso de las constantes de equilibrio a algunas reacciones que se producen entre sustancias no-gaseosas. En capítulos posteriores nos ocuparemos de las medidas útiles cuantitativas de los poderes oxidantes y reductores de varios pares y de la interpretación de las propiedades químicas en función de las propiedades atómicas.

EQUILIBRIOS EN QUE INTERVIENEN SÓLIDOS Y DISOLUCIONES

INTRODUCCIÓN

En el Capítulo 12 vimos de qué forma se define la constante de equilibrio para una reacción en que no intervengan más que gases, en función de las presiones parciales de los distintos gases y también vimos cómo es más frecuente usar las concentraciones de los gases que las presiones parciales en los cálculos de las constantes de equilibrio. Este capítulo se dedicará al estudio de la aplicación de las constantes de equilibrio a sólidos o disoluciones en los casos en que no podamos o deseemos usar presiones parciales.

REACCIONES ENTRE SÓLIDOS Y GASES

Cuando se calienta el carbonato de calcio se descompone con formación de óxido de calcio y dióxido de carbono gaseoso según



Si en esta reacción no participasen más que gases podríamos escribir la expresión de la constante de equilibrio en función de las presiones parciales, de acuerdo con la ecuación (12.38). Pero en esta reacción intervienen dos sólidos y un gas, de modo que debemos considerar cuidadosamente cómo debe escribirse la expresión de la constante de equilibrio deseada.

Las presiones parciales que se usan conjuntamente con las constantes de equilibrio se calculan usualmente a partir de la presión total y del número de moles de los distintos gases de acuerdo con la ley de Dalton. Pero también se demostró en el Capítulo 12, a partir de una consideración de la ecuación de los gases ideales en la forma $P = (n/V)RT$ (ecuaciones 12.46-12.52) que los cálculos de equilibrio referentes a los sistemas gaseosos pueden realizarse en función de las concentraciones de los distintos gases.

Hemos indicado ya que es conveniente plantear algunos problemas de equilibrio en función de las concentraciones en lugar de hacerlo en función de las

presiones parciales. Estas concentraciones se han expresado en moles/litro, pero podrían expresarse en cualesquiera unidades que representen cantidad/volumen. El valor de K_c depende de la forma en que se expresen las concentraciones en aquellos casos en que $\Delta n \neq 0$.

Como las constantes de equilibrio para las reacciones entre gases pueden expresarse en función de las concentraciones, supondremos que puede hacerse lo mismo para todas las reacciones y usaremos algunas veces presiones parciales y concentraciones en la misma expresión correspondiente a la constante de equilibrio. Pero antes de aplicar este procedimiento al equilibrio entre el CaCO_3 y el CaO y CO_2 , debemos darnos cuenta de que la *concentración* de un sólido puro es una constante a una determinada temperatura y presión. La *cantidad* de dicho sólido puede cambiar considerablemente cuando avanza el proceso de reacción, pero la cantidad de sólido presente en un determinado volumen del mismo (cantidad/volumen = concentración) es independiente de la cantidad total presente. La concentración de un sólido puro queda determinada por la densidad de dicho sólido y no por la cantidad del mismo.

Como las concentraciones de los sólidos son constantes cuando son constantes la temperatura y la presión total, no es necesario que incluyamos estos valores en la expresión de la constante de equilibrio. Aun cuando grandes cambios de la presión total tienen poco efecto sobre las densidades de la mayoría de los sólidos, no es necesario mantener rigurosamente la condición de que la presión sea constante.

Podríamos haber planteado este problema considerando las presiones de vapor de los sólidos, ya que, como hemos visto, la presión de vapor de una sustancia pura depende de la temperatura, pero es una constante a una temperatura determinada. Por tanto, podríamos utilizar las presiones de vapor de los sólidos en los cálculos de nuestras constantes de equilibrio, separándolas después, por ser constantes a una determinada temperatura.

Un tratamiento termodinámico más riguroso del que es conveniente en este momento nos indicaría que es conveniente tomar lo que hemos llamado concentraciones de todos los sólidos puros iguales a la unidad, de modo que los datos referentes a las energías libres se puedan relacionar de forma sencilla y directa con las constantes de equilibrio. Podemos considerar que esta elección de la unidad para las concentraciones de todos los sólidos (y líquidos) puros es una consecuencia de haber escogido algunas unidades poco usuales para expresar las cantidades y volúmenes que aparecen en las concentraciones, o bien podemos basar nuestros argumentos termodinámicos más rigurosos en una consideración de los estados standard. En cualquier caso concluimos que la concentración (más adelante llamada actividad) de un sólido puro se toma igual a la unidad en los cálculos de las constantes de equilibrio.

En este caso, tendríamos

$$K = \frac{(1)(P_{\text{CO}_2})}{(1)} = P_{\text{CO}_2} \quad (14.2)$$

como valor de la constante de equilibrio para la reacción (14.1). Si conocemos K para esta reacción a una determinada temperatura, podremos conocer inmediatamente la presión de CO_2 en equilibrio con el CaCO_3 y CaO a esta temperatura. La presión de equilibrio del CO_2 es independiente de las cantidades de carbonato de calcio y de óxido de calcio en tanto haya algo de cada uno de los compuestos indicados.

Problema. Ejemplo 14.1

La presión de CO_2 en equilibrio con CaCO_3 y CaO a 800°C es $0,220$ atm. Por tanto, la constante de equilibrio del (14.1) es $0,220$ a 800°C . Supongamos que 50 cm^3 de CaCO_3 se colocan en un recipiente vacío de 800 cm^3 mantenido a 800°C . ¿Cuánto CaCO_3 se descompondrá y cuánto CaO se formará en el equilibrio?

El primer paso es calcular cuántas moles de CO_2 se formarán. Escribiremos la ecuación de los gases ideales en la forma $n = PV/RT$ substituyendo los valores apropiados de P , V , R y T con lo que obtendremos

$$n = \frac{0,220 \text{ atm} \times 0,75 \text{ litros}}{0,082 \text{ litros atm mol}^{-1} \text{ grado}^{-1} \times 1073 \text{ grados}} = 1,87 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

La ecuación ajustada (14.1) indica que cada mol de CO_2 debe haberse formado a partir de una mol de CaCO_3 , de modo que sabemos que se deben haber descompuesto $1,87 \times 10^{-3}$ moles de CaCO_3 o $1,87 \times 10^{-3}$ moles $\times 100,1$ $\text{g mol}^{-1} = 0,187$ g de CaCO_3 . Por tanto, se habrán formado $1,87 \times 10^{-3}$ moles o $1,87 \times 10^{-3} \times 56,1 = 0,105$ g de CaO .

Problema. Ejemplo 14.2

¿Qué sucederá si se introduce algo de CO_2 en un recipiente mantenido a 800°C en el que haya algo de CaO ?

Cuando se introduce CO_2 , la presión aumentará hasta que llegue a ser $0,220$ atm. Hasta que se alcance esta presión no reaccionará nada del CaO a 800°C para formar CaCO_3 . Una vez alcanzada la presión de $0,220$ atm, la adición de cantidades ulteriores de CO_2 conducirá a una reacción con el CaO con formación de CaCO_3 en las cantidades justamente necesarias para mantener la presión del CO_2 a $0,220$ atm. Después, cuando se haya añadido una cantidad suficiente de CO_2 para convertir todo el CaO en CaCO_3 , la presión aumentará de nuevo al introducir CO_2 en el recipiente.

Si deseamos convertir el CaCO_3 en CaO por calefacción a 800° debemos procurar que el CO_2 formado se desprenda y escape de forma que la presión del CO_2 formado no pueda alcanzar la presión de $0,220$ atm. Después, puede continuar la reacción de descomposición hasta que se transforme todo el CaCO_3 en CaO .

REACCIONES EN DISOLUCIÓN

El tratamiento termodinámico detallado y riguroso de la constante de equilibrio y su aplicación a las reacciones en disolución conduce a las mismas conclusiones que acabamos de exponer y que podemos alcanzar por analogía con el tratamiento

referente a sólidos y líquidos puros. Supongamos que estudiamos una reacción del tipo



que tiene lugar en un determinado disolvente. Escribimos la expresión de la constante de equilibrio en función de las concentraciones en unidades convenientes. Esta expresión será

$$K = \frac{(C)^c(D)^d}{(A)^a(B)^b} \quad (14.4)$$

en que los () indican concentraciones. Como casi siempre estudiaremos disoluciones acuosas, expresaremos las concentraciones en forma de molalidades o molaridades. Antes de proseguir con el cálculo y uso de las constantes de equilibrio para las reacciones en disolución, debemos considerar las limitaciones que deben imponerse al proceso correspondiente a las constantes de equilibrio en función de las concentraciones.

El tratamiento termodinámico que hemos dado en el Capítulo 12 que conduce a la formulación de la constante de equilibrio para las reacciones entre gases, se basó en suponer el comportamiento de gas ideal. Un estudio termodinámico más avanzado demuestra que la expresión correspondiente a la constante de equilibrio para las reacciones entre gases a altas presiones puede utilizarse introduciendo la *fugacidad*. La fugacidad de un gas ideal es igual a su presión parcial multiplicada por un factor numérico que puede evaluarse a partir de los datos de *PVT* o a partir de una ecuación de estado para el gas.

De forma semejante, un tratamiento termodinámico de la constante de equilibrio para las reacciones en disolución, demuestra que la expresión de la constante de equilibrio (14.4) debería escribirse en realidad en función de las *actividades* (análogas a las fugacidades) en lugar de hacerlo en función de las concentraciones. Las actividades y las concentraciones son iguales en las disoluciones ideales, pero en el caso de las disoluciones no ideales la actividad del soluto es igual a la concentración multiplicada por un factor llamado *coeficiente de actividad*. Los coeficientes de actividad deben evaluarse a partir de datos experimentales.

El estado standard correspondiente a los solutos se suele definir en función de la ley de Henry. Por tanto, los coeficientes de actividad se aproximan a la unidad cuando las disoluciones se diluyen. Los cálculos de equilibrio correspondientes a las disoluciones diluidas se pueden realizar utilizando las concentraciones, ya que las concentraciones y las actividades son aproximadamente iguales dado que los coeficientes de actividad son aproximadamente iguales a la unidad.

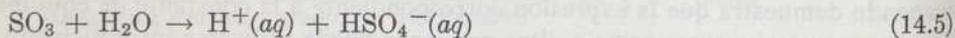
Por el momento, nuestra atención se limitará a los cálculos en disoluciones diluidas y utilizaremos la molaridad y la molalidad como casi equivalentes, ya que son aproximadamente iguales para tales disoluciones.

ÁCIDOS DÉBILES

El cloruro de hidrógeno, el trióxido de azufre, el ácido acético (CH_3COOH) y otras muchas sustancias se disuelven en el agua produciendo disoluciones ácidas. Las disoluciones ácidas contienen concentraciones de iones hidrógeno que son mayores que el agua pura, de modo que sabemos que estas sustancias ácidas deben aumentar la concentración de $\text{H}^+(\text{aq})$ en el agua.

Supongamos ahora que preparamos disoluciones 1,0 molales de HCl , SO_3 y CH_3COOH disolviendo 1,0 moles de cada uno de estos compuestos en porciones separadas de 1000 g de agua. La concentración de $\text{H}^+(\text{aq})$ en la disolución de SO_3 será más que 1,0 molal pero menos que 2,0 molales. La concentración de $\text{H}^+(\text{aq})$ en la disolución de ácido acético será mucho menor que 1,0 molal.

Como casi todas las moléculas de HCl disueltas se ionizan dando $\text{H}^+(\text{aq})$ y $\text{Cl}^-(\text{aq})$, obtenemos una concentración final de $\text{H}^+(\text{aq})$ igual al número de moles de HCl disueltas por Kg de agua. El SO_3 reacciona con el agua para formar ácido sulfúrico que tiene la composición H_2SO_4 . Todo el ácido sulfúrico formado se ioniza con formación de $\text{H}^+(\text{aq})$ y $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$. También podemos admitir que el SO_3 reacciona con el agua para formar $\text{HSO}_4^-(\text{aq})$ y $\text{H}^+(\text{aq})$, tal como se representa por



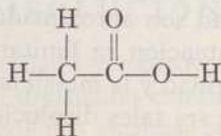
y después algo de los iones hidrógeno sulfato (también llamados bisulfato) se siguen ionizando para dar iones sulfato y más iones hidrógeno, tal como se representa por la ecuación



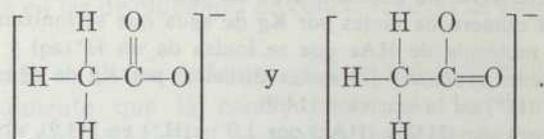
Sólo una pequeña fracción de las moléculas de ácido acético disueltas se ionizan para formar iones $\text{H}^+(\text{aq})$ e iones $\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq})$.

No tenemos que utilizar el concepto de constante de equilibrio para representar la ionización constante del HCl , o para la primera constante de disociación del ácido sulfúrico en disolución acuosa diluida. Para expresar la segunda constante de ionización del ácido sulfúrico se ha de utilizar la constante de equilibrio de la reacción (14.6), pero como esta reacción es difícil de manejar cuantitativamente en el laboratorio o sobre el papel, dada la considerable importancia de los coeficientes de actividad en este sistema, nos limitaremos a estudiar las disoluciones diluidas de ácido acético en el agua.

Las moléculas de ácido acético se representan mediante la fórmula estructural



y el ion acetato formado por la pérdida de un H^+ de una molécula de ácido acético se representa como un híbrido de resonancia de las estructuras



Es más conveniente representar al ácido acético por HAc y al ion acetato por Ac^- , de modo que escribimos



como ecuación que representa la ionización del ácido acético y el ion acetato en disolución acuosa.

La constante de equilibrio correspondiente a la reacción (14.7) es

$$K = \frac{(H^+)(Ac^-)}{(HAc)} \quad (14.8)$$

en que los () representan las concentraciones. Como ya hemos mencionado, la formulación de la expresión de la constante de equilibrio es válida sólo en condiciones tales que las actividades y las concentraciones sean aproximadamente iguales, es decir, cuando los coeficientes de actividad son próximos a la unidad. Los datos correspondientes a los puntos de congelación en las Tablas 7.1 y 7.2, indican que las disoluciones de no electrólitos son aproximadamente ideales en un campo de concentraciones muy amplio, pero que, por el contrario, las disoluciones de los electrólitos son completamente no ideales aun a concentraciones moderadas. Por tanto, debemos esperar que la formulación de la constante de equilibrio en función de las concentraciones sea válida incluso para grandes concentraciones de ácido acético *no ionizado*, pero esto sólo resultará satisfactorio cuando la concentración total de los iones sea pequeña. Esto está de acuerdo con el comportamiento experimental.

Problema. Ejemplo 14.3

Calcular la concentración de iones $H^+(aq)$ en una disolución de 1,0 moles de HAc en 1 Kg de agua a $25^\circ C$. A esta temperatura la constante de equilibrio correspondiente a la ionización del ácido acético en el agua es $1,8 \times 10^{-5}$.

A partir de la ecuación (14.8), escribimos

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(H^+)(Ac^-)}{(HAc)} \quad (14.9)$$

Para resolver esta ecuación y determinar el valor de (H^+) debemos eliminar (Ac^-) y (HAc) como incógnitas. Aun cuando no tenemos un medio inmediato para conocer la concentración de ion acetato, sabemos por la ecuación ajustada (14.7) que debe haber el mismo número de iones acetato e iones hidrógeno producidos por la disociación del ácido acético. Por tanto,

se puede substituir (Ac^-) por (H^+) en la expresión (14.9). La concentración del ácido acético no disociado representada por (HAc) es también desconocida. Pero sabemos que la concentración actual de HAc no ionizada debe ser igual al número de moles disueltas por Kg de agua menos el número de moles por Kg de agua que se ionizan. La ecuación (14.7) demuestra que cada molécula de HAc que se ioniza da un $\text{H}^+(\text{aq})$ y un $\text{Ac}^-(\text{aq})$. Recordando que originalmente teníamos 1,0 moles disueltas por Kg de agua, podríamos substituir (HAc) por $1,0 - (\text{H}^+)$ en la ecuación (14.9).

Reemplazando (Ac^-) por (H^+) y (HAc) por $1,0 - (\text{H}^+)$ en (14.9), obtendremos

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(\text{H}^+)(\text{H}^+)}{1,0 - (\text{H}^+)} = \frac{(\text{H}^+)^2}{1,0 - (\text{H}^+)}. \quad (14.10)$$

La ecuación (14.10) contiene sólo una incógnita, (H^+). Multiplicando ambos miembros por $1,0 - (\text{H}^+)$ y ordenando

$$(\text{H}^+)^2 + 1,8 \times 10^{-5} (\text{H}^+) - 1,8 \times 10^{-5} = 0.$$

de donde

$$(\text{H}^+) = 4,2 \times 10^{-3}. \quad (14.11)$$

Podemos comprobar que la simplificación realizada al substituir $1,0 - (\text{H}^+)$ por 1,0 está justificada por la substracción de 0,0042 de 1,0 para obtener 0,996, que es, sin duda, muy próximo a 1,00.

Algunos autores prefieren representar la concentración desconocida del ion hidrógeno (H^+) por X. Después se reemplaza (Ac^-) por X y (HAc) por $1,0 - X$, de modo que la ecuación (14.10) se transforma en

$$1,8 \times 10^{-5} \cong \frac{(\text{H}^+)^2}{1,0}$$

en que \cong indica una ecuación aproximada. Esta ecuación se resuelve dando

$$(\text{H}^+)^2 = 1,8 \times 10^{-5} = 18 \times 10^{-6}$$

y, por tanto,

$$(\text{H}^+) = 4,2 \times 10^{-3}.$$

Podríamos haber resuelto (14.10) usando razonamientos químicos para simplificar el tratamiento algebraico. Los datos de puntos de congelación, los datos de conductividad eléctrica y el pequeño valor de K indican que el ácido acético es un electrólito débil, lo que significa que la concentración de ion hidrógeno es pequeña. Por tanto, $1,0 - (\text{H}^+)$ es sólo ligeramente inferior a 1,0. Por ello, se puede substituir $1,0 - (\text{H}^+)$ por 1,0 en (14.10). La substitución da

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(X)^2}{1,0 - X}$$

que puede resolverse obteniendo X.

Consideremos ahora cómo podría haberse determinado la constante de equilibrio correspondiente a la ionización del ácido acético. Son tres los métodos que se utilizan más comúnmente: (1) investigación de la conductividad eléctrica de las disoluciones del ácido; (2) determinación de la concentración o actividad de

los iones hidrógeno formados por ionización del ácido y (3) determinación (por medida de la luz transmitida) de la concentración de moléculas de ácido no disociado y de aniones en las disoluciones de concentración de iones hidrógeno controlada.

El segundo método es el que podemos utilizar con más facilidad. Si determinamos experimentalmente que la concentración de los iones hidrógeno es $4,2 \times 10^{-3}$ molal en una disolución preparada disolviendo una mol de ácido acético en 1 Kg de agua a 25°C , podríamos calcular la constante de ionización del ácido acético. Comenzaremos escribiendo la expresión de la constante de equilibrio

$$K = \frac{(\text{H}^+)(\text{Ac}^-)}{(\text{HAc})}$$

La (H^+) se determina experimentalmente y sabemos por la ecuación ajustada (14.7) para la reacción de ionización que $(\text{Ac}^-) = (\text{H}^+)$ y la concentración actual de moléculas HAc no disociadas es $1,0 - 0,0042$. La substitución en la expresión de la constante de equilibrio nos da

$$K = \frac{(4,2 \times 10^{-3})^2}{(1,0 - 0,0042)} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Problema. Ejemplo 14.4

La densidad de una disolución 1,00 molar de ácido acético a 25° es $1,007 \text{ g cm}^{-3}$. Calcular la molalidad de esta disolución y la concentración de los iones hidrógeno.

Una disolución 1,00 molar de ácido acético contendrá 1,00 moles de ácido acético (despreciando la ionización) por litro de disolución. El peso molecular del ácido acético es $60,0 \text{ g mol}^{-1}$, de modo que un litro de esta disolución contiene $60,0 \text{ g}$ de HAc. La masa de este litro de disolución se obtiene a partir de la relación $d = m/V$

$$m = 1,007 \text{ gm cm}^{-3} \times 1000 \text{ cm}^3 = 1007 \text{ gm}$$

En la disolución hay $1007 - 60,0 = 947 \text{ g} = 0,947 \text{ Kg}$ de agua. Por tanto, la molalidad de la disolución es

$$\frac{1,0 \text{ moles}}{0,947 \text{ Kg}} = 1,06 \text{ molal}$$

Ahora calculamos como en el problema ejemplo 14.3 para calcular el valor de (H^+) para esta disolución. La expresión correspondiente al equilibrio es

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(\text{H}^+)(\text{Ac}^-)}{(\text{HAc})} = \frac{(\text{H}^+)^2}{1,06 - (\text{H}^+)}$$

que da

$$(\text{H}^+) = 4,4 \times 10^{-3}$$

La solución obtenida es muy próxima a lo que hemos obtenido en nuestro problema ejemplo 14.3 y confirma nuestro aserto de que la diferencia entre molalidad y molaridad es frecuentemente demasiado pequeña para tener importancia. En general, no merece la pena

preocuparse de la diferencia entre la molaridad y la molalidad en los cálculos de equilibrio, a menos que se tengan en cuenta los coeficientes de actividad.

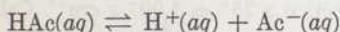
La constante de equilibrio correspondiente a la ionización de un ácido débil sólo es parcialmente útil a causa de que puede utilizarse en el cálculo de las concentraciones de los iones hidrógeno en las disoluciones que contienen el ácido débil y una sal del ácido débil. Tales disoluciones se denominan *disoluciones reguladoras*. Se pueden preparar disolviendo un ácido débil y una sal de dicho ácido en la misma disolución, disolviendo el ácido débil y añadiendo después una cantidad suficiente de base fuerte para neutralizar parcialmente el ácido con formación de una sal del ácido o disolviendo una sal de un ácido débil y añadiendo una cantidad suficiente de ácido fuerte para convertir parte de los aniones de la sal en moléculas de ácido no disociadas.

Problema. Ejemplo 14.5

Calcular la concentración de iones hidrógeno en una disolución (a 25°) preparada disolviendo 0,50 moles de HAc y 0,20 moles de acetato de sodio (representado por NaAc) en 1,0 Kg de agua.

Primeramente es necesario tener en cuenta que el NaAc se disocia completamente en iones en disoluciones acuosas diluidas. La disolución contendrá iones acetato procedentes del acetato de sodio y también de la ionización del ácido acético.

No tenemos ningún medio directo para saber cuanto HAc se ioniza dando $H^+(aq)$ y $Ac^-(aq)$, pero sabemos por la ecuación ajustada



que la ionización de las moléculas de ácido acético produce igual número de iones hidrógeno y de iones acetato. De esta forma la concentración total de iones acetato en la disolución viene dada por $0,20 + (H^+)$. La concentración de moléculas de ácido acético no ionizadas viene dada por $0,50 - (H^+)$.

Introduciendo esta información en la expresión de la constante de equilibrio, obtendremos

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(H^+)(Ac^-)}{(HAc)} = \frac{(H^+)(0,20 + (H^+))}{0,50 - (H^+)}$$

Podríamos resolver esta ecuación y obtener (H^+) , pero es más conveniente hacer una aproximación que simplifica la resolución. Como HAc es un ácido débil, sabemos que solamente se encontrará ionizada una pequeña porción del HAc disuelto. Además debemos esperar que los iones acetato procedentes del acetato sódico hagan más probable que los iones $H^+(aq)$ sean capturados por los iones $Ac^-(aq)$ con formación de moléculas de HAc, con lo cual disminuirá la concentración de los iones hidrógeno. Haremos la substitución de $0,20 + (H^+)$ y $0,50 - (H^+)$ por 0,20 y 0,50, respectivamente, con lo cual

$$1,8 \times 10^{-5} \cong (H^+)(0,20)/(0,50)$$

de donde se deduce

$$(H^+) = 4,5 \times 10^{-5}$$

Podemos comprobar por adición y substracción que las aproximaciones que nos llevan a este resultado están justificadas.

Puede comprobarse resolviendo un problema semejante al problema ejemplo 14.3 que la concentración de iones hidrógeno es $1,9 \times 10^{-3}$ molal en una disolución que sea 0,2 molal en ácido acético en agua a 25°C . La comparación de esta concentración de ion hidrógeno con la respuesta obtenida en el problema ejemplo 14.5 (que trata también de una disolución 0,2 molal en ácido acético) demuestra que los iones acetato añadidos provocan una disminución considerable de la ionización del ácido acético. Tal represión de la ionización o desplazamiento de un equilibrio es un ejemplo del denominado *efecto del ion común*. El efecto del ion común es a su vez un caso específico del principio de Le Chatelier que hemos estudiado en el Capítulo 12.

DISOLUCIONES REGULADORAS

La concentración de los iones hidrógeno en las disoluciones reguladoras cambia sólo moderadamente por la adición de pequeñas cantidades de un ácido o de una base. La mayoría de las disoluciones reguladoras ácidas contienen cantidades aproximadamente iguales y con frecuencia moderadamente grandes de un ácido débil y de una sal del mismo.

La acción de una disolución reguladora que tiende a conservar la concentración del ion hidrógeno se ilustra comparando el efecto producido en el problema ejemplo 14.6 por adición de un ácido o una base a una disolución reguladora, con el efecto de añadir la misma cantidad de un ácido o una base a una disolución no regulada de la misma concentración inicial de ion hidrógeno.

Un medio para determinar experimentalmente la constante de equilibrio correspondiente a la ionización de un ácido débil fue considerado ya en el texto comprendido entre los problemas ejemplos 14.3 y 14.4. Con frecuencia es más conveniente y conduce, en general, a una precisión mayor, el trabajar con disoluciones reguladoras para determinar las constantes de ionización de los ácidos débiles, como podrá verse en los problemas que se incluyen al final de este capítulo.

Problema. Ejemplo 14.6

Calcular la concentración de ion hidrógeno en una disolución reguladora preparada disolviendo 0,20 moles de HAc y 0,20 moles de NaAc en un litro de agua a 25° . Calcular después el efecto de la adición de 0,1 moles de HCl a esta disolución y compararlo con el efecto de la adición de la misma cantidad de HCl a un litro de disolución de ácido clorhídrico que contenga el mismo número de iones hidrógeno que la disolución reguladora original.

A partir de la expresión de la constante de equilibrio para la ionización del HAc, obtendremos

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(\text{H}^+)(\text{Ac}^-)}{(\text{HAc})} = \frac{(\text{H}^+)(0,20 + (\text{H}^+))}{0,20 - (\text{H}^+)}$$

Esta ecuación se resuelve haciendo tanto $0,20 + (H^+)$ como $0,20 - (H^+)$ iguales a $0,20$, lo que conduce a

$$(H^+) = 1,8 \times 10^{-5}.$$

Como (H^+) es tan pequeña frente a $0,20$, como esperábamos, las aproximaciones hechas están justificadas; el valor hallado para (H^+) es satisfactorio.

Después compararemos el efecto de la adición de $0,10$ moles de HCl a esta disolución, con el efecto de la adición de la misma cantidad de HCl a un litro de una disolución que contenga $1,8 \times 10^{-5}$ moles de HCl, de modo que su concentración inicial de iones hidrógeno sea la misma que existía en la disolución regulada.

Primeramente calcularemos la (H^+) en la disolución que se forma al añadir $0,10$ moles de HCl a la disolución regulada. Casi todos los iones hidrógeno añadidos se combinan con los iones acetato. Por tanto, supondremos que la concentración de los HAc, que debe ser $0,20 + 0,10 - (H^+) = 0,30 - (H^+)$ y de forma semejante supondremos que la concentración de Ac^- es $0,20 - 0,10 + (H^+) = 0,10 + (H^+)$. La substitución en la expresión de la constante de equilibrio da

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(H^+)(Ac^-)}{(HAc)} = \frac{(H^+)(0,10 + (H^+))}{0,30 - (H^+)}$$

Como esperamos que (H^+) es considerablemente menor que $0,10$, substituiremos $0,10 + (H^+)$ por $0,10$ y $0,30 - (H^+)$ por $0,30$. De esta forma la resolución de la ecuación anterior nos da

$$(H^+) = 5,4 \times 10^{-5}$$

que es suficientemente pequeña para justificar las aproximaciones que hemos hecho.

La adición de $0,10$ moles de HCl a un litro de la disolución reguladora conduce a un cambio de (H^+) desde $1,8 \times 10^{-5}$ molal a $5,4 \times 10^{-5}$ molal, lo que supone un aumento de tan sólo tres veces.

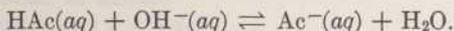
La adición de $0,10$ moles de HCl a un litro de disolución $1,8 \times 10^{-5}$ molal de ácido clorhídrico hace que aumente la concentración de los iones hidrógeno desde $1,8 \times 10^{-5}$ hasta $0,10 + 0,000018 = 0,10$ molal. Este cambio en la concentración de ion hidrógeno equivale a la multiplicación por un factor de $(0,10)/1,8 \times 10^{-5} = 5600$.

Comparando los cambios de las concentraciones de iones hidrógeno que damos en los dos párrafos precedentes, se observa que una disolución reguladora actúa efectivamente como un freno frente a la modificación de (H^+) por el ácido añadido. Este efecto puede comprenderse teniendo en cuenta que casi todos los iones hidrógeno añadidos a la disolución que contiene iones acetato (o iones de otro ácido débil) no permanecen como iones hidrógeno sino que se combinan con los iones acetato para formar moléculas de ácido acético.

Problema. Ejemplo 14.7

Calcular el efecto sobre la concentración de ion hidrógeno de la adición de $0,10$ moles de hidróxido sódico a un litro de disolución reguladora idéntica a la descrita en el problema ejemplo 14.6.

El hidróxido sódico añadido proporciona iones hidróxido que reaccionan con el ácido acético de la disolución reguladora para formar más iones acetato, tal como se representa mediante la ecuación



De esta forma decrece la concentración del HAc, y la concentración de Ac^- aumenta por la adición de hidróxido.

La expresión correspondiente a la constante de equilibrio es

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(H^+)(Ac^-)}{(HAc)} = \frac{(H^+)(0.30 + (H^+))}{0.10 - (H^+)}$$

que da, una vez resuelta,

$$(H^+) = 0.60 \times 10^{-5}.$$

La concentración de ion hidrógeno en esta disolución reguladora no cambia mucho a consecuencia de la adición de la base.

IONIZACIÓN DEL AGUA

El agua pura es mala conductora de la corriente eléctrica, aun cuando la conduce. Esta capacidad conductora se debe a los iones hidrógeno e hidróxido que se producen como consecuencia de la ionización de una pequeña fracción de las moléculas de agua, tal como representa la ecuación



La expresión de la constante de equilibrio correspondiente a la ionización del agua es

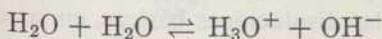
$$K = \frac{(H^+)(OH^-)}{(H_2O)} \quad (14.13)$$

en que los () indican las actividades de las especies apropiadas. En las disoluciones diluidas las actividades de los iones son muy aproximadamente iguales a sus concentraciones, es decir, los coeficientes de actividad son muy próximos a la unidad. Como ya se ha indicado, la actividad de cualquier sólido o líquido puro es la unidad cuando se consideran los estados standard usuales. La actividad de cualquier líquido (o sólido) decrece cuando se disuelve en él cualquier soluto; pero como la disminución total es pequeña en el caso de que las disoluciones sean diluidas, podremos reemplazar (H_2O) en la ecuación (14.13) por la unidad, para así obtener

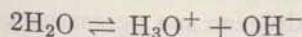
$$K_{H_2O} = (H^+)(OH^-). \quad (14.14)$$

en que el subíndice es un símbolo usado para caracterizar esta importante constante de equilibrio, cuyo valor experimental es 1.0×10^{-14} a $25^\circ C$.

Ocasionalmente es deseable escribir las ecuaciones de reacción de ionización en función de la concentración de ion hidronio, H_3O^+ , en lugar de hacerlo usando la expresión más general $H^+(aq)$, como hemos hecho anteriormente. La ecuación de ionización del agua se convierte en



o



y la expresión de la constante de equilibrio es

$$K = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{OH}^-)}{(\text{H}_2\text{O})^2} \quad (14.15)$$

Siguiendo el argumento que precedió a (14.14), pasamos de (14.15) a

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = (\text{H}_3\text{O}^+)(\text{OH}^-) \quad (14.16)$$

pues $(\text{H}_2\text{O})^2$ es igual a la unidad.

La constante de ionización del agua tiene un significado físico real que no depende de cómo se represente la concentración de los iones hidrógeno, de modo que las $K_{\text{H}_2\text{O}}$ de las ecuaciones (14.14) y (14.16) son idénticas.

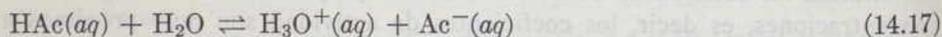
Hemos escrito ya la ecuación



para la ionización del ácido acético en disolución acuosa, para la que la expresión de la constante de equilibrio es

$$K = \frac{(\text{H}^+)(\text{Ac}^-)}{(\text{HAc})} \quad (14.8)$$

Para indicar específicamente la hidratación de los protones para formar los iones hidrógeno, escribiremos la ecuación de ionización en la forma



para la que la expresión de la constante de equilibrio, representada por K' , es

$$K' = (\text{H}_3\text{O}^+)(\text{OH}^-)/(\text{HAc})(\text{H}_2\text{O}). \quad (14.18)$$

Ya hemos indicado anteriormente que (H^+) y (H_3O^+) , son simplemente diferentes formas de representar la concentración de iones hidrógeno tal como se encuentran realmente en la disolución y que la actividad del agua es la unidad en las disoluciones diluidas. Por tanto, $K' = K$ para la ionización del ácido acético acuoso.

LA ESCALA DE pH

Las concentraciones de iones hidrógeno en las disoluciones de los ácidos débiles en el agua pueden encontrarse entre 0,1 molales y 10^{-7} molales, y las concentraciones de iones hidrógeno de los ácidos fuertes pueden encontrarse en el intervalo comprendido entre 10^{-7} a más de 1 molal. En las disoluciones básicas, en las que las concentraciones de los iones hidrógeno han de ser necesariamente mayores que 10^{-7} molales, las concentraciones de los iones hidrógeno son necesariamente

menores que 10^{-7} molales, como puede deducirse de (14.14). Por ejemplo, en una disolución en la que $(\text{OH}^-) = 1,0$, $(\text{H}^+) = 10^{-14}$. Así, vemos que las concentraciones de los iones hidrógeno en las disoluciones acuosas pueden oscilar desde menos de 10^{-14} a más de uno molales.

En parte, a causa de la conveniencia de trabajar con números que varíen entre 0 y 14, en lugar de hacerlo con números que varíen entre 1 y 10^{-14} , se ha definido una escala de pH que se usa ampliamente. Por definición

$$\text{pH} = \log \frac{1}{(\text{H}^+)} = -\log (\text{H}^+). \quad (14.19)$$

En la Tabla 14.1 damos los valores de las concentraciones de los iones hidrógeno y oxhidrilo que corresponden a los distintos valores del pH.

TABLA 14.1

VALORES CORRESPONDIENTES DEL pH, (H^+) Y (OH^-)

pH	(H^+)	(OH^-)
0,0	$1 \times 10^0 = 1,0$	1×10^{-14}
1,0	$1 \times 10^{-1} = 0,1$	1×10^{-13}
7,0	1×10^{-7}	1×10^{-7}
13,0	1×10^{-13}	$1 \times 10^{-1} = 0,10$
14,0	1×10^{-14}	$1 \times 10^0 = 1,0$

Se ha determinado experimentalmente que las concentraciones de iones hidrógeno y oxhidrilo en agua pura a 25° son ambas 1×10^{-7} molales. Estas concentraciones pueden usarse para calcular $K_{\text{H}_2\text{O}}$ o pueden deducirse a partir de un valor previamente conocido de $K_{\text{H}_2\text{O}}$

Problema. Ejemplo 14.8

El pH de una disolución es 4,22 a 25° . ¿Cuáles serán las concentraciones de iones hidrógeno e hidróxido en esta disolución?

A partir de la ecuación (14.19), escribiremos

$$4,22 = \log \frac{1}{(\text{H}^+)}$$

y buscando en unas tablas de logaritmos o mediante la regla de cálculo, deducimos que 0,22 es el log de 1,66, de donde,

$$1,66 \times 10^{-4} = \frac{1}{(\text{H}^+)}$$

que nos conduce a

$$(\text{H}^+) = 0,60 \times 10^{-4}.$$

Podríamos haber calculado (H^+) a partir de (14.19), en la forma

$$-4,22 = 0,78 - 5,0 = \log (H^+).$$

y como 0,78 es el log de 6,0,

$$(H^+) = 6,0 \times 10^{-5}$$

Ahora hacemos uso de (14.14) para calcular la concentración de los iones hidróxido, como sigue:

$$1,0 \times 10^{-14} = (H^+)(OH^-) = (6,0 \times 10^{-5})(OH^-)$$

$$(OH^-) = (1,0 \times 10^{-14}) / (6,0 \times 10^{-5})$$

$$(OH^-) = 0,17 \times 10^{-9} = 1,7 \times 10^{-10}$$

Problema. Ejemplo 14.9

La concentración de los iones hidróxido en una disolución de hidróxido sódico es $3,4 \times 10^{-2}$ molal. ¿Cuál es el pH de esta disolución?

La concentración de iones hidrógeno se calcula a partir de

$$1,0 \times 10^{-14} = (H^+)(OH^-) = (H^+)(3,4 \times 10^{-2})$$

resultando $0,294 \times 10^{-12}$ molal. A partir de la ecuación (14.19),

$$pH = \log [(1) / (0,294 \times 10^{-12})] = \log (3,4 \times 10^{12}) = 12,53.$$

Es también posible partir de (14.19) en la forma

$$pH = -\log (H^+) = -\log (2,94 \times 10^{-13})$$

El log de 0,94 es 0,47, que se añade a $-13,00$, dando $-12,53$ como log de $2,94 \times 10^{-13}$. Por tanto, el pH es 2,53.

BASES ACUOSAS

Los hidróxidos de los metales alcalinos han sido llamados bases, en parte porque la concentración de los iones hidróxido en el agua aumenta cuando se disuelven estas sustancias. Los experimentos de disminución de los puntos de congelación y los experimentos eléctricos han demostrado que las disoluciones acuosas de hidróxido sódico y de los otros hidróxidos de metales alcalinos se encuentran completamente disociadas en las disoluciones diluídas y se encuentran disociadas por completo, o casi por completo incluso en las disoluciones concentradas. Los hidróxidos de los metales alcalinos son bases fuertes en disolución acuosa.

Los hidróxidos de los metales alcalino-térreos (magnesio, calcio, estroncio y bario) se consideran en general como bases fuertes en disolución acuosa. Sin embargo, la asociación de los iones hidróxido con los iones metálicos para formar lo que ha recibido el nombre de pares iónicos se produce siempre en extensión

apreciable, salvo si las disoluciones son muy diluídas. Esta formación de pares de iones se produce en una extensión mayor en el caso de los iones alcalinotérreos que en el de los iones alcalinos, ya que la carga mayor de los iones alcalinotérreos atrae más poderosamente a los iones hidróxido cargados negativamente, que la carga menos positiva de los iones de los metales alcalinos.

La acción de los hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos como bases en el seno del agua, es fácil de comprender en función de la liberación de los iones hidróxido en la disolución acuosa. Otras sustancias, tales como el amoníaco y el acetato de sodio, se disuelven en el agua para formar disoluciones con concentraciones de ion hidróxido mayores que en agua pura; por lo tanto, el amoníaco y el acetato de sodio tienen propiedades básicas. Sin embargo, estas sustancias no pueden ceder directamente iones hidróxido al agua de la misma forma que lo hacen los hidróxidos metálicos.

Los compuestos de algunos metales como el AlCl_3 y el FeCl_3 producen disoluciones ácidas cuando se disuelven en el agua, aun cuando es imposible que cedan directamente iones hidrógeno al agua.

El comportamiento ácido-base de los compuestos, tales como el amoníaco, el acetato sódico, el cloruro de aluminio y el cloruro férrico se comprende mejor si se hace uso de los conceptos de ácido y base de Bronsted-Lowry que ya expusimos brevemente en el Capítulo 8. Bronsted y Lowry consideraron que un ácido es un dador de protones y una base un aceptor de protones, tal como se representa mediante la ecuación



La ecuación (14.20), escrita específicamente para las disoluciones acuosas, representa el protón como $\text{H}^+(\text{aq})$ o como $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$.

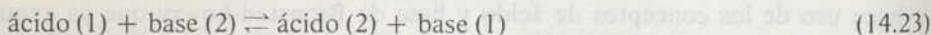
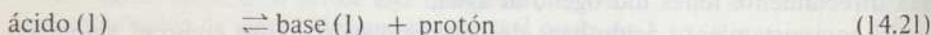
El cloruro de hidrógeno y el ácido acético en disolución acuosa son ácidos en el sistema de Bronsted-Lowry por que dan protones al agua, que actúa como una base en estas disoluciones.

El amoníaco es una base en el sistema de Bronsted-Lowry por ser un aceptor de protones. Cuando se disuelve el amoníaco en el agua acepta o toma protones de la misma para formar iones amonio e hidróxido. El acetato de sodio es también una base en disolución acuosa ya que los iones acetato aceptan o toman protones del agua con formación de iones hidróxido y moléculas de ácido acético.

El agua puede actuar como aceptor de protones (base) o como dador de protones (ácido). El comportamiento actual del agua depende de cuales sean los solutos presentes para dar o aceptar protones y también de las concentraciones de estos solutos. Como el cloruro de hidrógeno tiene una tendencia más fuerte que la del agua para ceder protones, decimos que el cloruro de hidrógeno es un ácido más fuerte que el agua. De esta forma, cuando el cloruro de hidrógeno se ioniza por reacción con el agua, el agua actúa como una base. El amoníaco, por otra parte, es una base más fuerte que el agua y acepta protones del agua.

El ácido acético es un ácido en disolución acuosa, ya que algunas moléculas del mismo dan protones al agua para formar protones hidratados o iones hidronio e iones acetato. Pero los iones acetato son bases en disolución acuosa ya que algunos de ellos aceptan protones del agua con formación de moléculas de ácido acético e iones hidróxido. Podría parecer que el comportamiento ácido del ácido acético, y el comportamiento básico de los iones acetato que hemos descrito son contradictorios, pues en un caso tenemos moléculas de ácido acético que ceden protones al agua y en el otro tenemos iones acetato que aceptan protones del agua. La explicación es que hay un equilibrio entre las diferentes especies. Podemos explicar todas las observaciones experimentales mediante la constante de disociación del ácido acético y la constante de disociación del agua K_{H_2O} .

La discusión anterior tiene por objeto, en parte, indicar que el comportamiento ácido y el básico no se presentan completamente separados. Esta combinación de comportamiento ácido-base en disolución se puede representar mediante las ecuaciones generales:



Las ecuaciones de la Tabla 14.2 nos permiten apreciar la considerable variedad de reacciones que caen dentro de la clasificación general de comportamiento ácido-base que representa de forma general la ecuación (14.23).

Las ecuaciones (14.17) y (14.25) representan la ionización del ácido acético y del ácido cianhídrico. La constante de equilibrio correspondiente a la ionización

TABLA 14.2

ECUACIONES PARA LAS REACCIONES ÁCIDO-BASE EN EL AGUA

Ácido (1)	+ Base (2)	⇌	Ácido(2)	+ Base (1)		(14.23)
HAc	+ H ₂ O	⇌	H ₃ O ⁺	+ Ac ⁻		(14.17)
H ₂ O	+ Ac ⁻	⇌	HAc	+ OH ⁻		(14.24)
HCN	+ H ₂ O	⇌	H ₃ O ⁺	+ CN ⁻		(14.25)
H ₂ O	+ CN ⁻	⇌	HCN	+ OH ⁻		(14.26)
HAc	+ CN ⁻	⇌	HCN	+ Ac ⁻		(14.27)
H ₂ O	+ NH ₃	⇌	NH ₄ ⁺	+ OH ⁻		(14.28)
NH ₄ ⁺	+ H ₂ O	⇌	H ₃ O ⁺	+ NH ₃		(14.29)
HAc	+ NH ₃	⇌	NH ₄ ⁺	+ Ac ⁻		(14.30)
NH ₄ ⁺	+ OH ⁻	⇌	H ₂ O	+ NH ₃		(14.31)
H ₂ O	+ H ₂ O	⇌	H ₃ O ⁺	+ OH ⁻		(14.32)
H ₃ O ⁺	+ OH ⁻	⇌	H ₂ O	+ H ₂ O		(14.33)
M(H ₂ O) _n ^{+x}	+ H ₂ O	⇌	H ₃ O ⁺	+ M(H ₂ O) _{n-1} OH ^{+x-1}		(14.34)

del ácido acético ya ha sido examinada anteriormente. En el caso del ácido cianhídrico la constante de equilibrio es 4×10^{-10} a 25°C y la expresión de la misma

$$K = \frac{(\text{H}^+)(\text{CN}^-)}{(\text{HCN})} \quad (14.35)$$

Nótese una vez más que ordinariamente no incluimos (H_2O) en nuestras expresiones de equilibrio a causa de que su actividad en las disoluciones diluídas se aproxima mucho a la unidad. Nótese también que en las expresiones correspondientes a las constantes de equilibrio escribimos (H^+) que significa la concentración de los iones hidrógeno, tal como se encuentran en la disolución (protones hidratados) aunque no conozcamos los detalles acerca de su hidratación.

Las ecuaciones (14.24), (14.26), (14.29) y (14.34) representan reacciones de iones con el agua. Aun cuando estas cuatro reacciones y otras análogas son denominadas comúnmente reacciones de *hidrólisis*, encajan dentro de la clasificación de ácidos y bases de Bronsted-Lowry. No existe ninguna diferencia esencial entre la ionización del ácido acético y la ionización del ion amonio; aun cuando sólo la última sea denominada reacción de hidrólisis.

El ácido cianhídrico es más débil que el ácido acético, como se deduce de las magnitudes de sus constantes de ionización. También podemos decir que el ion cianuro es una base más fuerte que el ion acetato. Por ello predécimos que la reacción representada por la ecuación (14.27) debe avanzar en extensión considerable ya que los iones cianuro ganan en la competición con los iones acetato para apoderarse de los iones hidrógeno.

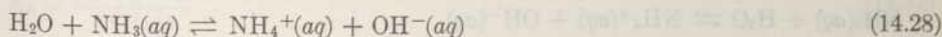
La ecuación (14.28) explica la basicidad de las disoluciones acuosas de amoníaco. Las disoluciones son básicas porque contienen más iones hidróxido que el agua pura. El amoníaco es una base ya que acepta protones del agua disolvente, que es el ácido (dador de protones) en esta reacción.

La ecuación (14.30) representa la neutralización del ácido acético por el amoníaco en disolución acuosa y la ecuación (14.33) la neutralización de un ácido fuerte (tal como el ácido clorhídrico) por una base fuerte (tal como el hidróxido sódico) y es una ecuación completa.

En (14.32) se ha representado la auto-ionización del agua, para indicar que el agua es simultáneamente ácido y base. Las sustancias que pueden actuar como ácidos o como bases se denominan algunas veces *anfólitos*.

Problema. Ejemplo 14.10

Una disolución que contiene 1,7 g de amoníaco en 200 g de agua tiene un $\text{pH} = 11,48$ a 25° . Calcular la constante de equilibrio para la reacción de ionización



para la cual la expresión de la constante de equilibrio es

$$K = \frac{(\text{NH}_4^+)(\text{OH}^-)}{(\text{NH}_3)}$$

En 200 g (0,20 Kg) de agua hay

$$\frac{1,7 \text{ g}}{17,0 \text{ g/mol}} = 0,10 \text{ moles}$$

de amoníaco. La concentración del amoníaco (despreciando la reacción 14.28) es, por tanto, 0,10 moles/0,20 Kg = 0,50 molal.

La concentración de iones hidrógeno se calcula a partir del pH medido y la concentración de iones hidróxido se calcula de la forma siguiente:

$$-\text{pH} = -11,48 = 0,52 - 12 = \log (\text{H}^+)$$

$$(\text{H}^+) = 3,3 \times 10^{-12}$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0 \times 10^{-14} = (\text{H}^+)(\text{OH}^-)$$

$$(\text{OH}^-) = (1,0 \times 10^{-14}) / (3,3 \times 10^{-12}) = 3,0 \times 10^{-3}$$

La ecuación ajustada correspondiente a la ionización (14.28) indica que se forman números iguales de iones hidróxido e iones amonio. El número de moléculas de amoníaco realmente presentes es igual al número que se ha introducido menos el número que se ioniza y este último número es igual al número de iones hidróxido formados. La substitución en la expresión de la constante de equilibrio, nos da

$$K = \frac{(\text{NH}_4^+)(\text{OH}^-)}{(\text{NH}_3)} = \frac{(3,0 \times 10^{-3})(3,0 \times 10^{-3})}{(0,50 - 0,003)}$$

$$K = 1,8 \times 10^{-5}$$

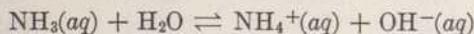
Las constantes de equilibrio correspondientes a la ionización del ácido acético y del amoníaco tienen los mismos valores a 25°. Estas reacciones tienen valores diferentes de ΔH° , de modo que las constantes de equilibrio varían de forma diferente con la temperatura y no son iguales a otras temperaturas.

Problema. Ejemplo 14.11

Calcular la concentración de iones hidróxido en una disolución preparada mezclando 100 ml de NH_3 0,60 molar con 100 ml de disolución 0,40 molar de NH_4Cl .

Despreciando la reacción de ionización, podemos ver o calcular que las concentraciones de NH_3 y NH_4Cl en la disolución final (de volumen 200 ml) son 0,30 y 0,20 molares, respectivamente.

La ecuación que representa la reacción es



y la constante de equilibrio es

$$K = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(\text{NH}_4^+)(\text{OH}^-)}{(\text{NH}_3)}$$

Aun cuando la concentración de iones amonio es desconocida, sabemos que la contribución total procedente del cloruro amónico (que es un electrólito fuerte) es 0,20 molar y la contribución procedente del amoniaco es igual a la concentración, también desconocida, de los iones hidróxido. Por tanto,

$$(\text{NH}_4^+) = 0.20 + (\text{OH}^-).$$

La concentración de moléculas no ionizadas de NH_3 es desconocida también, pero viene dada por el número total de moléculas de NH_3 menos el número de moléculas que se ionizan. Por tanto,

$$(\text{NH}_3) = 0.30 - (\text{OH}^-).$$

La sustitución de (NH_4^+) y (NH_3) en la constante de equilibrio, da

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(0.20 + (\text{OH}^-))(\text{OH}^-)}{0.30 - (\text{OH}^-)} \quad (14.36)$$

Esta ecuación contiene (OH^-) como única incógnita y puede resolverse como una ecuación de segundo grado. Podemos eliminar cálculos introduciendo una aproximación basada en razonamientos químicos. La constante de equilibrio correspondiente a la ionización del amoniaco es pequeña, lo que indica que el amoniaco sólo se encuentra ligeramente ionizado en el agua. Nuestras experiencias previas acerca del efecto del ion común y del principio de Le Chatelier nos indican que los iones NH_4^+ del NH_4Cl producirán una represión de la ionización del amoniaco. Por tanto, esperamos que la concentración de los iones hidróxido será tan pequeña que se podrá suponer $0.20 + (\text{OH}^-) \cong 0.20$ y $0.30 - (\text{OH}^-) \cong 0.30$, con suficiente aproximación. Introduciendo estas aproximaciones en la ecuación (14.36), obtendremos

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(0.20)(\text{OH}^-)}{(0.30)}$$

que se resuelve dando

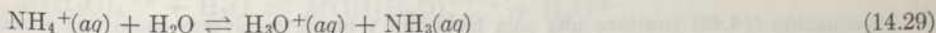
$$(\text{OH}^-) = 2.7 \times 10^{-5}.$$

La concentración de ion hidróxido es indudablemente pequeña y las aproximaciones introducidas se encuentran justificadas.

Problema. Ejemplo 14.12

¿Cuál es la (H^+) de una disolución a 25° , preparada disolviendo 0,40 moles de NH_4Cl en agua suficiente para obtener medio litro de disolución?

La ecuación ajustada correspondiente a la reacción que se considera es



y la expresión de la constante de equilibrio

$$K_h = \frac{(\text{H}^+)(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4^+)} \quad (14.37)$$

en que usamos el subíndice b , porque la constante de equilibrio se refiere a lo que se llama con frecuencia constante de hidrólisis del ion amonio. No hemos dado todavía el valor de esta constante de equilibrio, pero disponemos de datos que nos permitirán calcularla.

La constante de equilibrio correspondiente a la ionización del amoníaco según (14.28) es

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(\text{NH}_4^+)(\text{OH}^-)}{(\text{NH}_3)}$$

De aquí deducimos

$$\frac{1}{1.8 \times 10^{-5}} = \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4^+)(\text{OH}^-)} \quad (14.38)$$

Hemos visto previamente que

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0 \times 10^{-14} = (\text{H}^+)(\text{OH}^-)$$

y vemos ahora que multiplicando el miembro de la derecha por $(\text{H}^+)(\text{OH}^-)$ y el de la izquierda por 1.0×10^{-14} , obtenemos la expresión del equilibrio y la constante que necesitamos, tal como indica

$$\frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = \frac{(\text{NH}_3)(\text{H}^+)(\text{OH}^-)}{(\text{NH}_4^+)(\text{OH}^-)}$$

y, por tanto,

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b} = K_b = 0.56 \times 10^{-9} = \frac{(\text{NH}_3)(\text{H}^+)}{(\text{NH}_4^+)} \quad (14.39)$$

En (14.39) hemos usado K_b para representar la constante de disociación básica del amoníaco, tal como la hemos representado en la ecuación (14.28). Fue posible combinar estas dos ecuaciones, ya que ambos equilibrios deben ser satisfechos simultáneamente.

La concentración de NH_4Cl , despreciando la reacción (14.29) por el momento, es 0,40 moles/0,50 litros = 0,80 molar.

De acuerdo con la ecuación ajustada (14.29), cada uno de los iones hidrógeno formados requiere la desaparición de un ion amonio, de modo que

$$(\text{NH}_4^+) = 0.80 - (\text{H}^+).$$

Como la reacción (14.29) produce números iguales de moléculas de amoníaco y de iones hidrógeno,

$$(\text{NH}_3) = (\text{H}^+).$$

Realizando estas substitutiones en la ecuación (14.39), se obtiene

$$0.56 \times 10^{-9} = \frac{(\text{H}^+)^2}{0.80 - (\text{H}^+)} \quad (14.40)$$

La ecuación (14.40) contiene una sola incógnita y puede resolverse como una ecuación de segundo grado. Pero podemos deducir de la magnitud de la constante de equilibrio que la reacción no se desplazará mucho hacia la derecha y, por tanto, debemos esperar que (H^+) sea suficientemente pequeña para que

$$0.80 - (\text{H}^+) \cong 0.80$$

con suficiente aproximación. Usando esta aproximación, (14.40) nos da

$$0.56 \times 10^{-9} = \frac{(H^+)^2}{0.80}$$

y, por tanto,

$$(H^+) = 2.1 \times 10^{-5}$$

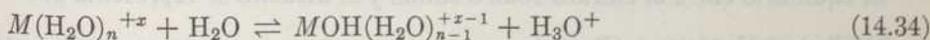
que resulta suficientemente pequeña para que quede justificada la aproximación.

IONES ÁCIDOS DE LOS METALES

Como ya hemos mencionado al comienzo de la sección precedente, los compuestos tales como el $AlCl_3$ y el $FeCl_3$ se disuelven en el agua dando disoluciones ácidas. Aun cuando el $Fe^{+++}(aq)$ y el $Al^{+++}(aq)$ están asociados apreciablemente con los iones cloruro y otras muchas especies cargadas negativamente, por el momento ignoraremos esta asociación y consideraremos solamente el comportamiento ácido-base de los iones metálicos hidratados en disolución.

El número de moléculas de agua que se encuentran firmemente enlazadas o «hidratadas» en muchos iones acuosos es incierto. Los detalles referentes a la hidratación suelen carecer de importancia para escribir las ecuaciones correspondientes a una reacción y las expresiones de las constantes de equilibrio, de modo que frecuentemente indicaremos la hidratación únicamente de una forma general escribiendo (aq) tras los símbolos correspondientes a los iones acuosos. Para nuestros propósitos actuales es mejor indicar específicamente la hidratación mediante el símbolo $M(H_2O)_n^{+x}$ en que n suele denominarse índice de hidratación o de coordinación del ion M^{+x} .

Como indica la Fig. 7.4, las moléculas de agua que se encuentran en torno a un ion cargado positivamente, se orientan con sus extremos negativos hacia el ion. Una parte substancial de la atracción que motiva esta orientación es de naturaleza electrostática y es proporcional a la carga del ion e inversamente proporcional a su tamaño. Algunos iones metálicos, especialmente los iones pequeños que poseen cargas positivas iguales a tres o cuatro veces la carga del electrón, atraen a los extremos formados por los átomos de oxígeno de las moléculas de agua inmediatas tan fuertemente que uno o más protones de la capa de hidratación quedan repelidos y se pierden para el ion. Una ecuación general que representa este proceso que supone la pérdida de un protón por ion es



y la expresión general correspondiente al equilibrio es

$$K = \frac{(MOH^{+x-1})(H^+)}{(M^{+x})} \quad (14.41)$$

La reacción (14.34) es la llamada algunas veces reacción de hidrólisis, pero vemos que el ion $M(\text{H}_2\text{O})_n^{+x}$ es un ácido de Bronsted-Lowry y que el agua es una base en esta reacción.

Un ion metálico hidratado puede perder más de un protón para formar especies, tales como $M(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{n-2}^{+x-2}$, $M(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{n-3}^{+x-3}$, etc. La separación de los protones queda favorecida por un aumento del pH (disminución de la concentración de los iones hidrógeno en la disolución) y se hace cada vez más difícil a medida que decrece la carga del ion y llega a hacerse negativa después de perder más de x protones. La situación se complica frecuentemente como consecuencia de la formación de especies dímeras o polímeras a la vez, o en lugar de las especies monómeras que estamos considerando.

Las reacciones, tales como la (14.34) se producen con una intensidad apreciable que puede medirse para casi todos los iones $+3$ y $+2$. Las constantes de equilibrio a 25°C correspondientes a un cierto número de tales reacciones y las ecuaciones correspondientes se dan en la Tabla 14.3 en la forma más simple posible.

TABLA 14.3

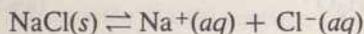
CONSTANTES DE ACIDEZ DE LOS IONES METÁLICOS HIDRATADOS

<i>Equilibrio de ionización</i>	<i>K</i>
$\text{Fe}^{+++} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^{++} + \text{H}^+$	5×10^{-3}
$\text{Al}^{+++} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AlOH}^{++} + \text{H}^+$	1×10^{-5}
$\text{Bi}^{+++} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiOH}^{++} + \text{H}^+$	1×10^{-2}
$\text{Cr}^{+++} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrOH}^{++} + \text{H}^+$	1×10^{-4}
$\text{Sn}^{++} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SnOH}^+ + \text{H}^+$	1×10^{-4}
$\text{Fe}^{++} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$	5×10^{-9}
$\text{Zn}^{++} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$	3×10^{-10}

SOLUBILIDAD

La solubilidad de una determinada sustancia sólida en un disolvente es la concentración del soluto en una disolución saturada a la temperatura que nos interesa. Una disolución saturada es la que se encuentra en equilibrio con el soluto sólido. Por ejemplo, la solubilidad del NaCl en el agua queda determinada por la concentración de la disolución de sal que se encuentre en equilibrio con la sal sólida pura.

El equilibrio entre el cloruro sódico sólido y el disuelto se representa por



para la que podemos escribir una expresión correspondiente al equilibrio. El valor de la constante de equilibrio puede calcularse a partir de la concentración de la disolución saturada y los coeficientes de actividad necesarios para convertir las

concentraciones en actividades. Finalmente, el valor de la constante de equilibrio puede ser utilizado para calcular la solubilidad del cloruro sódico en las disoluciones de otros cloruros o de otras sales de sodio. Se pueden realizar cálculos más sencillos y más útiles, basados en los mismos principios para sustancias menos solubles que el cloruro sódico.

Consideremos primeramente una sal hipotética MX que se disuelve en el agua dando iones $M^+(aq)$ y $X^-(aq)$. El equilibrio entre el sólido, $MX(s)$ y sus iones acuosos en una disolución saturada se representa por



para el que se escribe la constante de equilibrio

$$K_{ps} = (M^+)_{ds}(X^-)_{ds} \quad (14.43)$$

La actividad del sólido puro $MX(s)$ se ha hecho igual a la unidad de acuerdo con nuestras consideraciones previas acerca de los equilibrios en que intervienen sólidos puros. Los subíndices ds se han escrito para subrayar que las actividades que se han de usar en (14.43) deben ser las actividades de las distintas especies en una disolución saturada en equilibrio con el soluto sólido. El subíndice ps aplicado a K se ha escogido teniendo en cuenta que las constantes de equilibrio correspondientes a reacciones, tales como la (14.42) son denominadas comúnmente productos de solubilidad.

Supongamos que la solubilidad de $MX(s)$ en agua es suficientemente pequeña para que la disolución saturada en equilibrio con la sal sólida sea muy diluída. En este caso es posible aceptar que los coeficientes de actividad sean iguales a la unidad. Representaremos la solubilidad, expresada como molalidad o molaridad de una disolución saturada por S' . Tanto $(M^+)_{ds}$ como $(X^-)_{ds}$ en (14.43) serán iguales a S , de modo que tendremos

$$K_{ps} = S^2 \quad (14.44)$$

Si usamos los datos correspondientes a las energías libres para calcular ΔG^0 y a partir de ésta el K_{ps} , mediante la ecuación general $\Delta G^0 = -RT \ln K$, podremos calcular la solubilidad de MX en el agua como

$$S = (K_{ps})^{1/2}. \quad (14.45)$$

Problema. Ejemplo 14.13

¿Cuánto MX se disolverá en 350 ml de una disolución 0,01 molar de NaX ? El peso molecular de MX es 150 g/mol y $K_{ps} = 4 \times 10^{-10}$. El NaX es un electrólito fuerte.

La reacción correspondiente al proceso de disolución será



y la expresión del producto de solubilidad

$$K_{ps} = 4 \times 10^{-10} = (M^+)(X^-) \quad (14.43)$$

en que hemos considerado conveniente omitir los subíndices *ds*. Como todos los iones M^+ en esta disolución deben proceder de la sal MX que se disuelve, será $(M^+) = S$. La concentración inicial de X^- aumenta en S , de modo que $(X^-) = 0,01 + S$. La substitución de estos valores en (14.43), nos da

$$4 \times 10^{-10} = (S)(0,01 + S) \quad (14.46)$$

que es una ecuación de segundo grado en S que hay que resolver.

Como K_{ps} es muy pequeña, debemos esperar que S sea también muy pequeña. De acuerdo con la ecuación (14.45),

$$S = (4 \times 10^{-10})^{1/2} = 2 \times 10^{-5} M$$

en agua pura. El efecto del ion común de los iones X^- añadidos debe hacer que la solubilidad en la disolución de NaX sea menor que $2 \times 10^{-5} M$. Por ello es posible substituir $(0,01 + S)$ por $0,01$ en (14.46) con lo que se obtendrá

$$4 \times 10^{-10} = (S)(0,01)$$

y después

$$S = 4 \times 10^{-8} M.$$

Este valor de S es suficientemente pequeño para que quede justificada la aproximación que hemos hecho anteriormente.

La solubilidad de MX es 4×10^{-8} moles/litro en una disolución $0,01$ molar de NaX , y se puede calcular que la solubilidad será

$0,350$ litros $\times 4 \times 10^{-8}$ moles/litro = $1,4 \times 10^{-8}$ moles en 350 ml de la misma disolución. La masa de MX que se disolverá será

$$1,4 \times 10^{-8} \text{ moles} \times 150 \text{ g/mol} = 2,1 \times 10^{-6} \text{ g.}$$

No todos los compuestos difícilmente solubles son del tipo $+1: -1$. Algunos son del tipo $+2: -1$, $+1: -2$ y otros tipos asimétricos, así como muchos son del tipo común $+2: -2$ y algunas sales $+3: -3$. Consideremos ahora las sales de tipo $+2: -1$ (el Ag_2CrO_4 es de este tipo) y representaremos nuestra sal hipotética por M_2Y , que se disuelve tal como indica



Las constantes de equilibrio para el sólido M_2Y en equilibrio con su disolución saturada, llamada producto de solubilidad y representada por K_{ps} , es

$$K_{ps} = (M^+)^2(Y^-). \quad (14.48)$$

La actividad del sólido se ha hecho igual a la unidad como ordinariamente y el exponente de (M^+) está de acuerdo con nuestra definición de la constante de equilibrio en el Capítulo 12.

Consideremos primeramente cómo puede determinarse el valor de la K_{ps} a partir de los datos experimentales referentes a la solubilidad. Se puede poner en contacto con agua un exceso de sólido M_2Y durante un tiempo suficiente para asegurar la saturación de la disolución. Después pueden someterse a análisis nuestras medidas (llamadas frecuentemente partes alícuotas) de la disolución para determinar las cantidades de M^+ y de Y^- . Suponiendo que la disolución saturada sea muy diluida, como será si la sal M_2Y es muy poco soluble, los análisis pueden presentar dificultades experimentales. Tales análisis se suelen realizar mediante el uso de trazadores radioactivos, métodos ópticos o métodos electroquímicos. Precisamente el hecho de que las medidas de la solubilidad de las sustancias poco solubles sean difíciles en general, hace que los cálculos de los productos de solubilidad sean tan útiles.

Supongamos que los análisis mencionados se hayan realizado sobre una disolución saturada de M_2Y y que las concentraciones de M^+ y de Y^- en la disolución saturada sean 8×10^{-5} y 4×10^{-5} molares, respectivamente. Substituyendo estas concentraciones en la expresión del producto de solubilidad (14.48), obtendríamos

$$K_{ps} = (8 \times 10^{-5})^2(4 \times 10^{-5}) = 2,56 \times 10^{-13}.$$

Si los análisis de las disoluciones saturadas son difíciles podremos analizarlas para determinar M^+ o Y^- , y no ambos. Después, a partir de la ecuación ajustada (14.47), podemos deducir que la concentración de M^+ es el doble de la concentración de Y^- , o que la concentración de Y^- es la mitad de la concentración de M^+ .

Problema. Ejemplo 14.14

¿Cuánto M_2Y se disolverá en un litro de una disolución 0,10 molar de Na_2Y ? La ecuación que representa a la reacción es



y la expresión de la constante de equilibrio

$$2,56 \times 10^{-13} = (M^+)^2(Y^-). \quad (14.48)$$

Supongamos que S representa el número de moles de M_2Y que se disuelven en un litro de Na_2Y 0,10 molar. La concentración de iones Y^- será $0,10 + S$ y la concentración de iones M^+ será $2S$. Substituyendo estas concentraciones en (14.48), obtendremos

$$2,56 \times 10^{-13} = (2S)^2(0,10 + S) \quad (14.49)$$

que se resuelve para hallar S . Resolver esta ecuación de tercer grado por métodos puramente algebraicos consume mucho tiempo, pero es fácil de resolver después de simplificarla por aplicación de razonamientos puramente químicos.

Los datos referentes a la solubilidad usados para calcular la K_{ps} , correspondiente a M_2Y indican, lo mismo que el valor pequeño de K_{ps} , que M_2Y es solamente poco soluble en agua pura. Como consecuencia del efecto del ion común debemos esperar que M_2Y sea aún menos soluble en la disolución de Na_2Y ; por ello se hace $0,10 + S$ igual aproximadamente a

0,10 en (14.49) con lo que obtenemos

$$2.56 \times 10^{-13} = (2S)^2(0,10) = 0,4S^2.$$

Resolviendo, para hallar S , se obtiene $S = 8 \times 10^{-7}$ moles/litro de M_2Y como solubilidad en una disolución 0,10 molar de disolución de Na_2Y .

El valor calculado para S que es suficientemente pequeño para justificar la aproximación introducida en (14.49), es menor que lo que corresponde a la solubilidad de M_2Y en agua pura como se esperaba.

Podríamos resolver este problema de otra forma. La concentración de M^+ en una disolución saturada puede representarse por X en (14.48). En este caso la concentración total de Y^- será $0,10 + \frac{X}{2}$. La sustitución en (14.48) nos da

$$2.56 \times 10^{-13} = (X)^2 \left(0,10 + \frac{X}{2} \right)$$

que se resuelve fácilmente substituyendo $0,10 + \frac{X}{2}$ por 0,10 ya que debe esperarse que X sea muy pequeño en comparación con 0,10. Así, obtenemos

$$2.56 \times 10^{-13} = 0,10X^2$$

y, por tanto,

$$X = (M^+) = 1,6 \times 10^{-6}.$$

Nótese que X es suficientemente pequeño para justificar la aproximación que hemos realizado al resolver la ecuación correspondiente al producto de solubilidad.

Hemos calculado la concentración de iones M^+ en la disolución saturada pero necesitamos conocer cuánto M_2Y se ha disuelto para producir estos iones M^+ . Así la solubilidad de M_2Y vendrá dada por

$$\frac{(1,6 \times 10^{-6})}{2} = 0,8 \times 10^{-6} = 8 \times 10^{-7} \text{ moles/litro}$$

como se determinó previamente.

Pasemos ahora de los cálculos de solubilidad correspondientes a sales *hipotéticas* a cálculos semejantes para sales *reales* que sean ligeramente solubles.

La aplicación de los principios que nos han servido de ilustración en los problemas ejemplo precedentes nos darán algunas veces solubilidades calculadas que se encuentran en desacuerdo con las solubilidades medidas. Tales discrepancias para las disoluciones diluidas son demasiado grandes para poder atribuirse a los coeficientes de actividad que estamos despreciando. Más bien deben atribuirse estas discrepancias a reacciones de disolución más complicadas que las (14.42) y (14.47).

Parte del Capítulo 15 se dedicará a explicar las causas de que las diferentes sales posean diferentes solubilidades. Parte de la explicación es que los iones de las sales ligeramente solubles se atraen fuertemente entre sí. Por tanto, debemos

esperar que algunas sales poco solubles no se encuentren completamente disociadas en disolución. Podríamos expresar esto de forma diferente diciendo que una sal se encuentra completamente disociada, pero que algunos de estos iones se reúnen para formar pares de iones o iones complejos. Independientemente de la forma en que lo expresemos, las ecuaciones de tipo simple, tales como (14.42) y (14.47), no representan de forma realista las reacciones que tienen lugar cuando algunas sales ligeramente solubles se disuelven en el agua o en las disoluciones acuosas de otras sales.

La solubilidad del cloruro de plata en agua y en disoluciones acuosas ha sido investigada cuidadosamente en los últimos años. Estas investigaciones nos han proporcionado los datos que utilizamos en los cálculos de solubilidad. Consideremos primeramente la solubilidad del cloruro de plata en el agua y en disoluciones muy diluidas de nitrato de plata. En la Tabla 14.4 damos algunos de los datos experimentales.

TABLA 14.4

DATOS REFERENTES A LA SOLUBILIDAD DEL CLORURO DE PLATA

(Todas las concentraciones se refieren a disoluciones saturadas a 25°C)

(Ag ⁺)	(Cl ⁻)	$K_{sp} = (Ag^+)(Cl^-)$
$1,33 \times 10^{-5}$	$1,33 \times 10^{-5}$	$1,77 \times 10^{-10}$
$1,97 \times 10^{-5}$	$0,90 \times 10^{-5}$	$1,77 \times 10^{-10}$
$2,87 \times 10^{-5}$	$0,62 \times 10^{-5}$	$1,78 \times 10^{-10}$

Si todo el cloruro de plata disuelto se encuentra disociado en iones, la reacción en disolución será simplemente



y la expresión correspondiente al producto de solubilidad es

$$K_{ps} = (Ag^+)(Cl^-). \quad (14.51)$$

Como los datos de la Tabla 14.4 conducen a valores concordantes para K_{ps} , tal como hemos visto, llegamos a la conclusión de que el cloruro de plata se encuentra completamente disociado, o casi totalmente disociado en estas disoluciones muy diluidas. Pero como estas disoluciones son tan diluidas y solamente se considera un pequeño intervalo de concentraciones de iones plata e iones cloruro, debemos ser muy cautelosos al deducir que el cloruro de plata se encuentra totalmente disociado o casi del todo disociado en todas las disoluciones. La comparación de las solubilidades calculadas con las experimentales en otras disoluciones nos proporciona una buena prueba acerca de nuestra conclusión provisional con respecto a la disociación completa del cloruro de plata en disolución.

El valor de K_{ps} encontrado anteriormente se utiliza para calcular la solubilidad de AgCl en disolución 0,10 molar de NaCl, como sigue:

$$1,77 \times 10^{-10} = (\text{Ag}^+)(\text{Cl}^-) = (S)(0,10 + S)$$

$$S = 1,77 \times 10^{-9} \text{ moles/litro.}$$

Como la solubilidad experimental es 4×10^{-6} moles/litro (más de 2000 veces la solubilidad calculada) nos damos cuenta de que hay algo erróneo en nuestros cálculos.

Para explicar las solubilidades observadas del AgCl en las diferentes solubilidades de cloruros, debemos admitir tanto la disociación incompleta del cloruro de plata como la presencia de especies tales como el AgCl_2^- si la concentración del ion Cl^- llega a ser 0,1 molar.

Las ecuaciones que representan la disolución del cloruro de plata y la disociación del cloruro de plata son



y



Representamos las constantes de equilibrio correspondientes a estas reacciones K_s (s representa la solución) y K_d (d representa la disociación). Las expresiones de las constantes de equilibrio son

$$K_s = (\text{AgCl}) \quad (14.54)$$

y

$$K_d = \frac{(\text{Ag}^+)(\text{Cl}^-)}{(\text{AgCl})} \quad (14.55)$$

en que (AgCl) representa la actividad o la concentración del AgCl *disuelto pero no disociado*. La actividad del AgCl *sólido*, como es usual, es igual a la unidad. Nuestro problema es evaluar K_s y K_d y demostrar que las solubilidades observadas se explican mediante las reacciones (14.52) y (14.53). En la Tabla 14.5 damos algunos datos importantes referentes a la solubilidad.

La solubilidad total del AgCl(s) viene expresada por

$$S = (\text{Ag}^+) + (\text{AgCl}) + (\text{AgCl}_2^-) \quad (14.56)$$

en que (AgCl) representa la concentración de cloruro de plata disuelto pero no disociado. Primeramente limitaremos nuestras consideraciones a disoluciones suficientemente diluidas para que la formación de AgCl_2^- pueda despreciarse en (14.56). Más adelante consideraremos disoluciones menos diluidas de iones Cl^- en las que es importante la formación de AgCl_2^- .

TABLA 14.5

SOLUBILIDAD DEL AgCl EN DISOLUCIONES
ACUOSAS DE IONES Cl^- A 25°C

S (moles/litro)	(Cl^-)	$1/(\text{Cl}^-)$
0.33×10^{-5}	5.92×10^{-5}	16 900
0.20×10^{-5}	1.12×10^{-4}	8 930
0.10×10^{-5}	3.44×10^{-4}	2 910
0.069×10^{-5}	9.66×10^{-4}	1 040
0.060×10^{-5}	1.27×10^{-3}	788
0.056×10^{-5}	1.59×10^{-3}	629
0.049×10^{-5}	2.75×10^{-3}	364
0.057×10^{-5}	5.50×10^{-3}	182

Reemplazando (AgCl) por K_s y (Ag^+) por $K_s K_d / (\text{Cl}^-)$ en las ecuaciones (14.54) y (14.55), en (14.56) se obtiene

$$S = \frac{K_s K_d}{(\text{Cl}^-)} + K_s. \quad (14.57)$$

Como esta ecuación es de la forma familiar $y = mx + b$, una representación gráfica de S en función de $1/(\text{Cl}^-)$, debe darnos una línea recta que tenga K_s como ordenada en el origen y pendiente $K_s K_d$ si las ecuaciones (14.52) y (14.53) representan las reacciones que realmente tienen lugar. En la Fig. 14.1 damos una representación gráfica de los valores contenidos en la Tabla 14.5. La línea recta tiene como ordenada en el origen $0,048 \times 10^{-5}$, de modo que

$$K_s = 4,8 \times 10^{-7}.$$

La pendiente de la recta es $1,72 \times 10^{-10}$, por tanto,

$$K_d = \frac{(1.72 \times 10^{-10})}{(4.8 \times 10^{-7})} = 3.6 \times 10^{-4}.$$

Consideremos ahora los datos referentes a la solubilidad comprendidos en la Tabla 14.6 y referentes al cloruro de plata en disoluciones menos diluidas de cloruros. Los datos no se han representado de acuerdo con la ecuación (14.57) en la Fig. 14.1, pues todos los valores correspondientes caen a lo largo de la zona situada en el extremo de la izquierda del gráfico y por encima de la línea recta trazada. Llegamos así a la conclusión de que la formación de AgCl_2^- es importante en las disoluciones que contienen tantos iones cloruro por litro como las representadas en la Tabla 14.6.

Nuestro éxito al calcular K_s y K_d (y al mismo tiempo la demostración de que las reacciones (14.52) y (14.53) explican cuantitativamente los datos de las Tablas 14.4 y 14.5) nos sugieren de forma natural que podemos utilizar los datos de la

FIGURA 14.1

Representación gráfica de la solubilidad del AgCl en función de $1/(\text{Cl}^-)$ tal como sugiere la ecuación (14.57). Los datos contenidos en la Tabla 14.4 caen sobre una prolongación de la línea por encima para los valores mayores de S y de $1/(\text{Cl}^-)$, de modo que todos los datos referentes a la solubilidad del cloruro de plata que hemos considerado se encuentran de acuerdo con la ecuación (14.57).

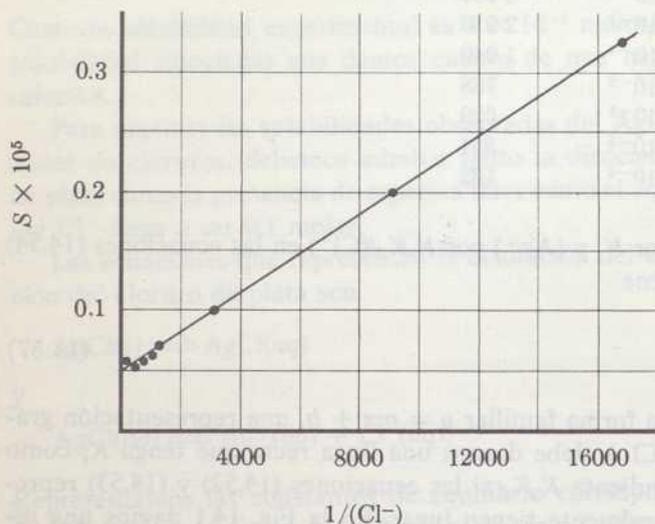
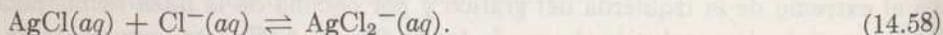


TABLA 14.6

SOLUBILIDAD DEL AgCl EN DISOLUCIONES ACUOSAS DEL Cl^- A 25°C

S (moles/litro)	(Cl^-)
0.0575×10^{-5}	5.50×10^{-3}
0.0660×10^{-5}	1.10×10^{-2}
0.110×10^{-5}	2.75×10^{-2}
0.195×10^{-5}	5.50×10^{-2}
0.380×10^{-5}	1.10×10^{-1}

Tabla 14.6 para evaluar la constante de equilibrio correspondiente a la reacción

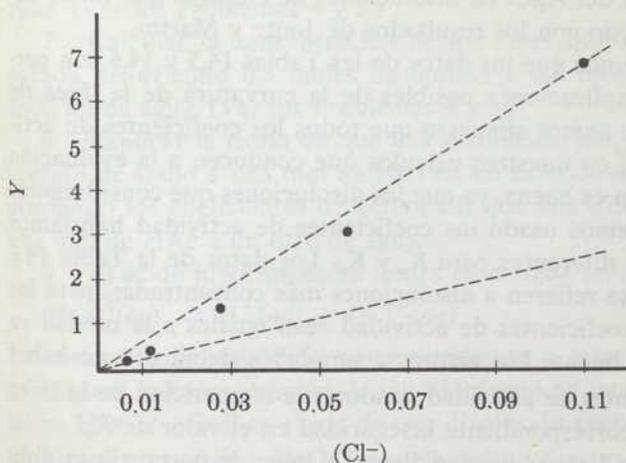


La constante de equilibrio correspondiente a la formación de este ion complejo se representa por

$$K_c = \frac{(\text{AgCl}_2^-)}{(\text{AgCl})(\text{Cl}^-)} \quad (14.59)$$

FIGURA 14.2

Gráfica del miembro de la izquierda de la ecuación (14.60) representado en esta figura por Y en función de (Cl^-) . Las pendientes de las dos líneas de puntos extremas son 24 y 59.



Substituimos $(AgCl)$ por K_s y (Ag^+) por $K_s K_d / (Cl^-)$ en la ecuación (14.56) como hemos hecho anteriormente para obtener (14.57). Substituyendo $K_c K_s (Cl^-)$ deducido de (14.59) y (14.54) en lugar de $(AgCl_2^-)$, obtendremos

$$S = \frac{K_d K_s}{(Cl^-)} + K_s + K_c K_s (Cl^-).$$

de donde se deduce

$$\frac{S - \frac{K_d K_s}{(Cl^-)} - K_s}{K_s} = K_c (Cl^-). \quad (14.60)$$

El miembro de la izquierda de (14.60) es tal que solamente intervienen valores experimentales de S y (Cl^-) , conjuntamente con los valores conocidos de K_s y K_d . Por tanto, podemos usar los datos de la Tabla 14.6 para calcular el miembro de la izquierda de (14.60), que se representa después en función de (Cl^-) , tal como se aprecia en la Fig. 14.2. Los puntos de la Fig. 14.2 no caen sobre una línea recta que pasa por el origen como podría deducirse de (14.60) y no podemos estar muy seguros acerca del valor de K_c . La pendiente y los valores correspondientes de K_c para las dos líneas rectas extremas trazadas en la Fig. 14.2, son 24 y 59.

Consideremos ahora algunas explicaciones posibles de que la línea de la Fig. 14.2 sea una curva y no una recta. En primer lugar, los datos experimentales

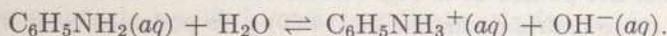
de las Tablas 14.5 y 14.6 pueden contener errores. Como estos datos fueron obtenidos por Jonte y Martin como resultados de experimentos cuidadosamente planeados y verificados, no debemos atribuir la curvatura a errores experimentales. Por otra parte, otros investigadores, quizás tan hábiles como los mencionados, han encontrado solubilidades del AgCl en disoluciones de cloruros que no se encuentran totalmente de acuerdo con los resultados de Jonte y Martin.

Por el momento supondremos que los datos de las Tablas 14.5 y 14.6 son perfectos y buscaremos otras explicaciones posibles de la curvatura de la línea de la Fig. 14.2. Recordemos que hemos supuesto que todos los coeficientes de actividad son iguales a la unidad en nuestros cálculos que conducen a la evaluación de K_s y K_d . Esta aproximación es buena, ya que las disoluciones que consideramos son muy diluidas; si hubiésemos usado los coeficientes de actividad habríamos obtenido valores ligeramente diferentes para K_s y K_d . Los datos de la Tabla 14.6 que conducen a la Fig. 14.2, se refieren a disoluciones más concentradas, para las que la hipótesis de que los coeficientes de actividad sean iguales a la unidad ya no es una aproximación tan buena. Los errores acumulados debidos a no haber tenido en cuenta los coeficientes de actividad conducen a la aparición de la línea curvada de la Fig. 14.2 y la correspondiente inseguridad en el valor de K_c .

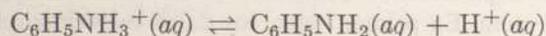
Compuestos como el $\text{AgCl}_3^-(aq)$ pueden llegar a tener importancia cuando aumenta la concentración del ion cloruro.

PROBLEMAS

1. Calcular la concentración de los iones hidrógeno en una disolución preparada añadiendo 0,23 moles de HAc a 380 ml de agua a 25°C.
2. Calcular las concentraciones de todas las especies (Na^+ , H^+ , OH^- , HAc y Ac^-) en la disolución que se obtiene como resultado de la adición de 30 g de ácido acético puro, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, a 500 ml de una disolución 0,50 molar de hidróxido sódico a 25°C.
3. El pH de una disolución preparada añadiendo 0,016 moles de NH_4Cl a 100 ml de hidróxido sódico 0,08 molar a 25°C, es 9,25. Calcular la constante de ionización para el ion amonio en una disolución acuosa.
4. La anilina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, es una base en disolución acuosa. Una mol de anilina disuelta en un litro de agua da una disolución con una concentración de iones hidróxido de $2,24 \times 10^{-5}$ molal. Calcular la constante de equilibrio para la reacción



5. La constante de equilibrio correspondiente al ion anilino, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$, se representa por



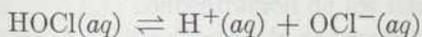
es 2×10^{-3} . A partir de esta constante de equilibrio y de K_{H_2O} , calcular el valor de la constante de equilibrio para la reacción que hemos estudiado en el Problema 4.

6. Calcular la concentración de los iones hidrógeno en una disolución preparada disolviendo 0,20 moles de cloruro de anilino, $C_6H_5NH_3Cl$, en 400 ml de agua. (Ver los Problemas 4 y 5.)

7. Calcular la concentración de los iones hidrógeno en una disolución preparada disolviendo 0,5 moles de anilina y 0,5 moles de cloruro de anilino en 1500 ml de agua. (Ver los Problemas 4 y 5.)

8. Explicar la causa de que una disolución preparada añadiendo una mol de acetato de sodio a una mol de HCl en un litro de agua tenga el mismo pH (despreciando los coeficientes de actividad) que una disolución preparada añadiendo una mol de HAc a un litro de agua.

9. El ácido hipocloroso se ioniza en el agua tal como indica la ecuación



La constante de equilibrio correspondiente a esta reacción es 3×10^{-8} a 25° . ¿Cuál será la concentración de ion hidrógeno en una disolución que sea 0,08 molar en HOCl? ¿Cuál es el pH de una disolución preparada disolviendo 0,10 moles de hipoclorito sódico, NaOCl, un electrólito fuerte, en una cantidad de agua suficiente para preparar 0,50 litros de disolución?

10. Cuando se neutralizan 0,10 moles de HAc se precisan 0,10 moles de hidróxido sódico en 500 ml de agua, y la disolución resultante es ligeramente alcalina. Explicar esta ligera alcalinidad escribiendo la ecuación de la reacción fundamental y calcular las concentraciones de iones hidrógeno e iones hidróxido en la disolución formada.

11. En todos los problemas previos en que interviene la ionización de los ácidos débiles, la concentración del ácido débil y la concentración de iones hidrógeno resultante son suficientemente grandes para que haya resultado una aproximación suficiente para ignorar la contribución relativamente diminuta de los iones hidrógeno procedentes de la ionización del agua que actúa como disolvente. Sin embargo, esta aproximación no debe hacerse cuando nos interese la ionización de un ácido extremadamente débil (como en el ejemplo siguiente) o cuando nos ocupemos de disoluciones extremadamente diluidas (como en este problema).

Se prepara una disolución disolviendo $1,0 \times 10^{-7}$ moles de ácido acético en un litro de agua a $25^\circ C$. Las constantes de equilibrio correspondientes a la ionización del ácido acético HAc y del agua, tal como aparecen a continuación, deben satisfacerse ambas:

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{(H^+)(Ac^-)}{(HAc)}$$

$$1,0 \times 10^{-14} = (H^+)(OH^-)$$

Como en estas ecuaciones aparecen cuatro incógnitas, es necesario aumentar el número de ecuaciones expresando otros hechos relativos a dichas incógnitas sin introducir otras. Se necesitan dos ecuaciones más. Como la disolución se prepara disolviendo $1,0 \times 10^{-7}$ moles de HAc en un litro de agua,

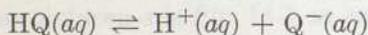
$$1,0 \times 10^{-7} = (\text{HAc}) + (\text{Ac}^-)$$

y como la disolución es eléctricamente neutra,

$$(\text{H}^+) = (\text{Ac}^-) + (\text{OH}^-).$$

Disponemos así de cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas, (OH^-) , (Ac^-) , (H^+) y (HAc) . Resolver las cuatro ecuaciones simultáneas referentes a las cuatro concentraciones desconocidas por aproximaciones sucesivas.

12. Un ácido débil, HQ, se disuelve en el agua tal como representa

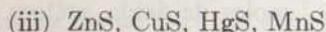
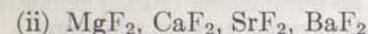
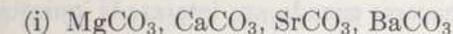


siendo $K = 1 \times 10^{-13}$. ¿Cuáles son las concentraciones de todas las especies en una disolución preparada disolviendo un mol de HQ en un litro de agua?

13. Demostrar detalladamente que la respuesta obtenida fácilmente en el problema ejemplo 14.3 está de acuerdo con las ecuaciones simultáneas del Problema 11. Las cuatro ecuaciones dadas en el Problema 11 son aplicables tal y como se encuentran, salvo por el hecho de que en el miembro de la izquierda de la tercera ecuación debe substituirse $1,0 \times 10^{-7}$ por 1,0. Explicar los motivos que justifican el que los cálculos realizados en el problema ejemplo 14.3 se hayan realizado sin tener en cuenta la ionización del agua.

14. Demostrar que el producto de solubilidad de una sal ligeramente soluble, de fórmula MX_3 , se encuentra relacionado con la solubilidad molar mediante la ecuación $K_{ps} = 27S^4$. ¿Qué hipótesis se han realizado al deducir esta relación?

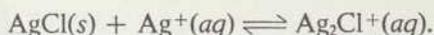
15. Usar los productos de solubilidad de las siguientes sales (ver Apéndice IV) como guía para ordenar los miembros de cada conjunto de los mencionados en el orden de su solubilidad decreciente en agua:



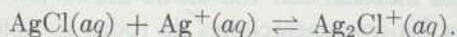
16. Combinar los valores dados para K_s y K_d en el texto, correspondientes al cloruro de plata, para calcular el valor de K_{ps} del cloruro de plata. Explicar el buen acuerdo de este valor con los valores dados en la Tabla 14.4.

17. A partir del estudio de la solubilidad del AgCl en disoluciones de cloruros, hemos llegado a la conclusión de que el cloruro de plata acuoso no se encuentra totalmente disociado en todas las disoluciones y de que si la presencia

de iones cloruro es suficiente se forman los iones AgCl_2^- . Es posible que en las disoluciones de AgCl en nitrato de plata se forme la especie Ag_2Cl^+ . ¿Qué experimentos se realizarían para investigar esta posibilidad? Indicar cómo se utilizarían los datos para evaluar la constante de equilibrio correspondiente a la reacción



Indicar cómo puede utilizarse esta constante de equilibrio y el valor correspondiente a K_d para calcular la constante de equilibrio correspondiente a

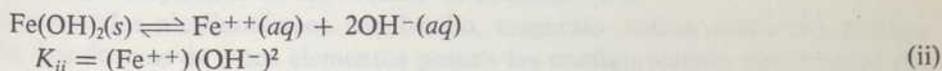
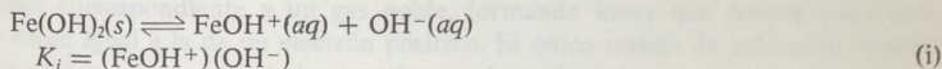


18. Leussing y Koltthoff han investigado cuidadosamente la solubilidad del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en varias disoluciones alcalinas. Una forma de manejar sus datos consiste en representar $S(\text{OH}^-)$, en que S y (OH^-) son la solubilidad expresada en moles por litro y la concentración de los iones hidróxido en la disolución, en función de $1/(\text{OH}^-)$. La pendiente y la ordenada en el origen de la línea recta correspondiente en la gráfica obtenida son aproximadamente 1×10^{-15} y 5×10^{-10} , respectivamente.

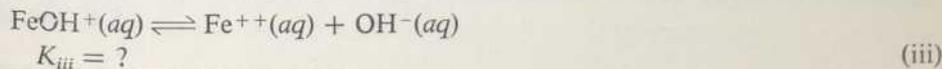
Son especies importantes en las disoluciones de hidróxido ferroso los iones Fe^{++} y FeOH^+ , de modo que

$$S = (\text{Fe}^{++}) + (\text{FeOH}^+).$$

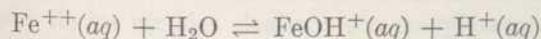
(a) Usar la pendiente y la ordenada en el origen de una gráfica de $S(\text{OH}^-)$ en función de $1/(\text{OH}^-)$ para evaluar las constantes de equilibrio correspondientes a las reacciones



(b) Combinar las constantes de equilibrio K_i y K_{ii} para obtener el valor de la constante de equilibrio para la disociación de FeOH^+ en Fe^{++} y OH^- , tal como se representa mediante la ecuación



(c) Combinar K_{iii} con $K_{\text{H}_2\text{O}}$ para determinar el valor de la constante de equilibrio correspondiente a la reacción



comparar el resultado con el valor incluido en la Tabla 14.3.

(d) Demostrar que una gráfica de $S(\text{OH}^-)$ en función de $1/(\text{OH}^-)$ puede interpretarse en función de K_i y K_{iii} o de K_{ii} y K_{iii} .

19. En un litro de agua a 25°C se disuelven seis gramos de ácido acético y 4,05 gramos de acetato de sodio. Calcular la concentración de iones hidrógeno en la disolución resultante.

20. Una décima de mol de amoníaco se disuelve en un litro de agua a 25°C . ¿Cuánto cloruro amónico debe añadirse a la disolución para lograr que la concentración de iones hidróxido sea 1×10^{-5} molar? (Ver el Apéndice IV.)

21. Cincuenta ml de HCl 0,1 molar se mezclan con 100 ml de disolución de amoníaco 0,08 molar a 25°C . ¿Cuáles son las concentraciones de todas las especies en la disolución resultante?

QUÍMICA DE LOS METALES ALCALINOS Y ALCALINOTÉRREOS

INTRODUCCIÓN

Los átomos de los metales alcalinos, litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y francio, tienen todas configuraciones electrónicas semejantes. Los átomos de litio tienen la configuración $1s^2 2s^1$, que es la configuración del helio más un electrón en la orbital o nivel energético más bajo entre los restantes. La configuración de los átomos de sodio es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, que es la configuración del neón más un electrón en el nivel energético más bajo entre los restantes. De forma semejante, el potasio, rubidio, cesio y francio, tienen todas las configuraciones electrónicas del gas noble precedente más un solo electrón en el nivel energético más bajo entre los disponibles, que es un nivel *s*. Los átomos de todos los metales alcalinos ofrecen poca resistencia a la pérdida de un electrón, quedando con la configuración electrónica correspondiente a un gas noble, formando iones que poseen cada uno una carga igual a la de un electrón positivo. El único estado de oxidación importante en los compuestos de los metales es el estado +1.

Los metales alcalinotérreos son berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario y radio. Los átomos de estos elementos poseen las configuraciones electrónicas del gas noble precedente más dos electrones *s* en la orbital más baja disponible. Los átomos de estos elementos pierden sin ofrecer gran resistencia dos electrones cada uno para formar iones de carga +2 que poseen configuraciones de gas inerte. En la química de los elementos alcalinotérreos solamente es importante el estado de oxidación +2.

ESTADO NATURAL

El agua del mar contiene 2,8 % de cloruro de sodio, 0,8 % de cloruro de potasio y cantidades menores de sales de otros metales alcalinos. Como todas las sales simples de los metales alcalinos son completamente solubles en agua, estos compuestos se encuentran solamente en disolución en los océanos o en los depósitos sólidos que se forman en lugares que actualmente se han secado. La evaporación

de mares interiores antiguos ha conducido a la formación de grandes depósitos de varias sales de metales alcalinos en muchos lugares. Muchos compuestos complejos de los metales alcalinos son poco solubles en agua y se encuentran en la corteza terrestre. Algunos de éstos aparecen en la Tabla 15.1.

TABLA 15.1

ALGUNOS COMPUESTOS POCO SOLUBLES
DE LOS METALES ALCALINOS

<i>Nombres</i>	<i>Fórmulas</i>	<i>Comentarios</i>
espodumeno	$\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$	Fuente importante de Li
feldespató de potasio	KAlSi_3O_8	Componente del granito
polucita	$\text{H}_2\text{Cs}_4\text{Al}_4(\text{SiO}_3)_9$	Fuente mineral importante del Cs
criolita	Na_3AlF_6	Usado en la producción electrolítica de Al

El isótopo natural del francio, Fr^{223} , con un período de semidesintegración de 23 minutos, correspondiente a su descomposición por emisión alfa, fue descubierto en 1939 por M^{me} Percy, en Francia. Las reacciones de bombardeo nuclear han permitido obtener isótopos de vida más corta.

Muchos compuestos alcalinotérreos son poco solubles en agua y se encuentran formando parte de la corteza terrestre. En la Tabla 15.2 se mencionan algunos minerales importantes. Las sales de calcio y de magnesio se encuentran presentes también en el agua de los océanos y el magnesio se obtiene industrialmente a partir de la misma

TABLA 15.2

ALGUNOS MINERALES IMPORTANTES
DE LOS ELEMENTOS ALCALINOTÉRREOS

<i>Nombres</i>	<i>Fórmulas</i>	<i>Comentarios</i>
berilo	$\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$	Los cristales de berilo coloreados por pequeñas cantidades de cromo son las esmeraldas
dolomita	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$	Algunas veces se confunde equivocadamente con la caliza
asbesto	$\text{CaMg}_3(\text{SiO}_3)_4$	Usado como aislador térmico
caliza	CaCO_3	Fuente de muchos productos químicos que contienen calcio
yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Se deshidrata parcialmente para formar la escayola
espató flúor	CaF_2	Fuente primaria de compuestos de flúor
baritina	BaSO_4	Se usa como pigmento

PRODUCCIÓN Y REACCIONES DE LOS METALES

Todos los metales alcalinos se oxidan fácilmente, en parte por ceder sus electrones externos sin gran dificultad. A la inversa, es sumamente difícil reducir los iones de los metales alcalinos para obtener los metales correspondientes. Los metales alcalinos se dice que son muy electropositivos, lo que quiere decir que los metales se oxidan sin dificultades y que los iones son difíciles de reducir.

En 1807 Sir Humphrey Davy preparó por vez primera el sodio y el potasio por electrólisis de sus hidróxidos fundidos. La electrólisis de los hidróxidos y de los haluros fundidos constituye el método usual para la preparación de los metales alcalinos.

En la Tabla 15.3 se han resumido algunas reacciones de los metales alcalinos.

TABLA 15.3

ALGUNAS REACCIONES DE LOS METALES ALCALINOS

$4\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}$	Tiene lugar también con el Na si el aporte de O_2 seco es insuficiente
$2\text{KNO}_3 + 10\text{K} \rightarrow 6\text{K}_2\text{O} + \text{N}_2$	Se produce también con los otros metales alcalinos
$2\text{NaO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2$	Los peróxidos de los metales alcalinos más pesados se preparan de forma análoga
$\text{K} + \text{O}_2 \rightarrow \text{KO}_2$	Los superóxidos de los metales alcalinos pesados se preparan de forma semejante.
$2\text{M} + \text{X}_2 \rightarrow 2\text{MX}$	Todos los metales alcalinos con todos los halógenos
$2\text{M} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{M}^+ + 2\text{OH}^- + \text{H}_2$	Se produce fuertemente con todos los metales alcalinos
$2\text{M} + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{MNH}_2 + \text{H}_2$	Se produce con todos los metales alcalinos
$2\text{M} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{MH}$	Estos hidruros contienen iones M^+ y H^-

Se consumen grandes cantidades de sodio en forma de aleación con plomo para obtener plomo tetraetilo, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, un agente antidetonante contenido en la gasolina.

Los metales litio, sodio y potasio se utilizan en la investigación química y en la producción de reactivos químicos. Sus aplicaciones están vinculadas a los fuertes poderes reductores de los metales alcalinos.

La luz visible expulsa fácilmente electrones del cesio metálico, por lo que este metal se usa frecuentemente en las células fotoeléctricas para transformar una señal luminosa en señal eléctrica.

Los metales alcalinotérreos son muy electropositivos, en gran parte por la facilidad con que pierden dos electrones por átomo. La reducción de los iones a metal se realiza ordinariamente por electrólisis de las sales fundidas.

La Tabla 15.4 da algunas reacciones de los metales alcalinotérreos.

TABLA 15.4

ALGUNAS REACCIONES DE LOS METALES ALCALINOTÉRREOS

$2M + O_2 \rightarrow 2MO$	El bario forma también el peróxido de BaO_2
$M + 2H_2O \rightarrow M(OH)_2 + H_2$	Lenta con el Be y Mg
$Ca + H_2 \rightarrow CaH_2$	El Sr y Ba también forman hidruros así
$M + X_2 \rightarrow MX_2$	Todos los metales alcalinos con todos los halógenos

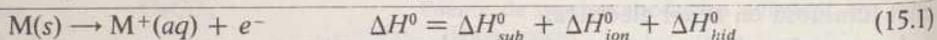
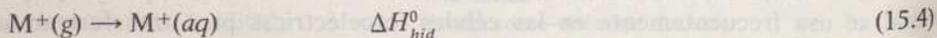
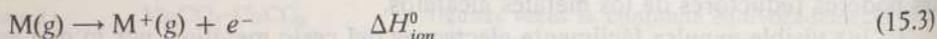
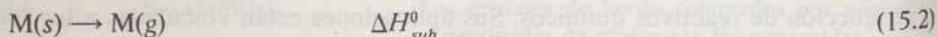
Consideremos ahora los factores que hacen que los metales alcalinos y alcalinotérreos sean más electropositivos que los demás metales. Nuestros estudios previos de termodinámica han demostrado que ΔG es una medida de la tendencia a producirse que presenta una reacción, y que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Los términos $T\Delta S$ correspondientes a las reacciones que necesitamos considerar son todos aproximadamente iguales y mucho menores que los ΔH . Por ello, los valores de ΔH son los que constituyen la contribución decisiva a las energías libres y especialmente a las diferencias en las energías libres para las reacciones que consideramos. Para los fines que nos proponemos en este momento consideraremos que ΔH es una medida suficientemente aproximada de la fuerza motriz de las reacciones.

Para comparar la tendencia de un metal alcalino a formar iones acuosos $+1$, con la tendencia de la plata a formar iones $+1$ hidratados, haremos cálculos comparativos correspondientes a los procesos



Como en último término lo que nos interesa es interpretar los valores de ΔH^0 en función de las características atómicas, debemos considerar la formación de iones $M^+(aq)$ a partir de $M(s)$ como una serie de pasos. De acuerdo con el primer principio de la termodinámica, la suma de los valores de ΔH^0 correspondientes a los distintos pasos da el valor de ΔH^0 para la reacción (15.1) si la suma de las ecuaciones parciales da la ecuación (15.1).

Los pasos que conducen a la formación de $M^+(aq)$ a partir de $M(s)$, se escogen de la siguiente forma:



Los calores de sublimación de los metales se han calculado de acuerdo con la ecuación de Clausius-Clapeyron, a partir de las pendientes de las gráficas en que se representa el log de la presión de vapor en función de $1/T$. Los calores de ioni-

zación se obtienen a partir de las energías o potenciales de ionización, pasando de los electrón-voltios/átomo a cal/mol.

Los calores de hidratación de los iones no se obtienen directamente a partir de medidas experimentales, pero pueden calcularse para pares de iones a partir de los calores de disolución y de otros datos. Si alguna teoría nos permitiese obtener un valor de confianza para el calor de hidratación correspondiente a un ion aislado, podríamos calcular los calores de hidratación de todos los demás iones. Como actualmente no disponemos de dicha teoría, seguiremos el procedimiento usual admitiendo arbitrariamente que el calor de hidratación del $H^+(g)$ para formar $H^+(aq)$ es $-367,083$ kcal/mol. Esta elección está de acuerdo con el convenio usual de tomar como calor de formación standard del $H^+(aq)$ el valor cero, lo que nos permite hacer un uso directo de las tablas de datos termodinámicos. La única limitación importante que nos impone esta elección es que no podemos comparar directamente los calores de hidratación de los iones que posean cargas diferentes.

Para nuestros cálculos resultará más conveniente utilizar los datos termodinámicos del Apéndice III que buscar las presiones de vapor, energías de ionización, calores de disolución y otros datos. Pero debemos recordar que los datos termodinámicos tabulados se basan en las presiones de vapor, etc.

El calor de sublimación es el calor de formación de la substancia en estado gaseoso menos el calor de formación en estado sólido. Así, para el sodio es $\Delta H^0_{sub} = 25,98 - 0 = 25,98$ kcal/mol. El calor de ionización es el calor de formación del ion gaseoso menos el calor de formación de los átomos gaseosos: para el sodio, el valor de $\Delta H^0_{ion} = 146,02 - 25,98 = 120,04$ kcal/mol. El calor de hidratación es el calor de formación del ion acuoso menos el calor de formación del ion gaseoso: para el sodio, $\Delta H^0_{hid} = -57,28 - 146,02 = -203,30$ kcal/mol. Los cálculos semejantes para la plata nos dan los valores contenidos en la Tabla 15.5.

Los valores de ΔH^0 que hemos dado anteriormente para los casos de reacción (15.1) son iguales a los calores de formación en condiciones normales de los iones, como consecuencia de la elección del calor de hidratación del H^+ y suponiendo que el calor de formación del electrón en condiciones normales es igual a cero,

TABLA 15.5

CALORES DE FORMACIÓN DE LOS IONES ACUOSOS DEL SODIO Y DE LA PLATA

	ΔH^0 (kcal/mol)		ΔH^0 (kcal/mol)
$Na(s) \rightarrow Na(g)$	+25.98	$Ag(c) \rightarrow Ag(g)$	+69.12
$Na(g) \rightarrow Na^+(g) + e^-$	+120.04	$Ag(g) \rightarrow Ag^+(g) + e^-$	+176.15
$Na^+(g) \rightarrow Na^+(aq)$	-203.30	$Ag^+(g) \rightarrow Ag^+(aq)$	-219.96
$Na(c) \rightarrow Na^+(aq) + e^-$	-57.28	$Ag(c) \rightarrow Ag^+(aq) + e^-$	+25.31

tal como se admite implícitamente al realizar el cálculo de los calores de formación de los iones gaseosos a partir de las energías de ionización.

Nótese que ΔH^0 es mucho más negativo (exotérmico) para la formación de iones acuosos a partir del sodio metálico que para la formación de iones acuosos a partir de plata metálica. Como a un valor más negativo de ΔH^0 le corresponde una fuerza motriz mayor, nuestros cálculos termodinámicos se encuentran de acuerdo con la experiencia química que nos advierte que el sodio se oxida más fácilmente que la plata y es un agente reductor más potente que ésta.

Nótese que el ΔH^0 de formación del ion $\text{Na}^+(aq)$ a partir de $\text{Na}(s)$ es más negativo que el ΔH^0 de formación del ion $\text{Ag}^+(aq)$ a partir del $\text{Ag}(s)$, a consecuencia de que se necesita menos energía o calor para sublimar e ionizar la plata. Como los calores de vaporización son aproximadamente proporcionales a los puntos de fusión y de ebullición, llegamos a la conclusión de que en igualdad de condiciones los metales de bajos puntos de fusión y de ebullición serán más electropositivos que los metales de puntos de ebullición más altos. Nuestro estudio anterior acerca de las relaciones entre las energías de ionización y las configuraciones electrónicas nos han llevado a esperar que los metales alcalinos sean los que poseen las energías de ionización menores entre todas, lo que hace que tiendan a ser los más electropositivos. En resumen, una combinación de un calor de sublimación bajo y una energía de ionización pequeña es lo que hace que los metales alcalinos sean muy electropositivos.

Los metales alcalinotérreos, que son también muy electropositivos, se oxidan fácilmente en comparación con otros metales, con formación de iones +2. Los resultados de cálculos semejantes a los que hemos descrito para el sodio y la plata, quedan resumidos en la Tabla 15.6 para el calcio, cinc, plomo y mercurio.

TABLA 15.6

DATOS DE ΔH^0 PARA LA FORMACIÓN DE IONES HIDRATADOS ACUOSOS DE Ca, Zn, Pb y Hg

(Todos los datos se expresan en kcal/mol).

	Ca	Zn	Pb	Hg
$M(s) \rightarrow M(g)$	+46.04	+31.19	+46.34	+14.54
$M(g) \rightarrow M^{++}(g) + 2e^-$	+417.60	+633.71	+520.55	+684.02
$M^{++}(g) \rightarrow M^{++}(aq)$	-593.41	-701.33	-566.50	-656.97
$M(s) \rightarrow M^{++}(aq) + 2e^-$	-129.77	-36.43	+0.39	+41.59

Los calores de formación contenidos en la Tabla 15.6 para los iones acuosos +2 son paralelos a las reactividades químicas de estos elementos. El calcio es el que se oxida más fácilmente, seguido por el cinc, el plomo y el mercurio. Podemos

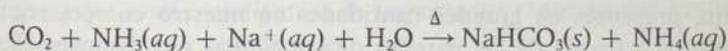
decir también que el calcio es el agente reductor más poderoso y que va seguido por el cinc, el plomo y el mercurio.

Los datos de la Tabla 15.6 demuestran que la energía de ionización del calcio, que es relativamente menor que la del cinc, plomo y mercurio, hace que el calcio sea más electropositivo que estos elementos. La gran energía de ionización del mercurio es causante de su inercia química (resistencia a la oxidación) en comparación con la que posee el plomo. El gran calor de hidratación de los iones cinc es en gran parte la causa de que el cinc sea más electropositivo que el plomo.

COMPUESTOS DE LOS METALES ALCALINOS

En la Tabla 15.7 se ha dado una lista de algunos compuestos importantes de los metales alcalinos, conjuntamente con sus nombres comunes y sus aplicaciones. Más adelante estudiaremos otros compuestos de los metales alcalinos, cuando se estudien los aniones que contienen.

El carbonato de sodio se fabrica por el método Solvay, en el que el dióxido de carbono reacciona con una disolución acuosa de amoníaco y cloruro sódico para formar bicarbonato sódico, de acuerdo con la ecuación



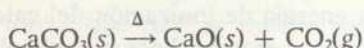
indicando Δ que la reacción se verifica calentando los reactivos.

TABLA 15.7

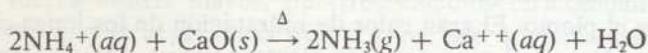
COMPUESTOS DE LOS METALES ALCALINOS: NOMBRES COMUNES Y USOS

LiClO_4 :	Componente oxidante en los combustibles sólidos de alta energía.
Li_2CO_3 :	Cerámica, vidrio, productos químicos intermedios, medicina.
Na_2CO_3 , sal sosa:	Productos químicos intermedios, vidrio, jabón.
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, sosa cristal:	
NaOH , sosa cáustica:	Fibras sintéticas, pulpa de madera y papel, industrias químicas.
Na_2SO_4 :	Pulpa de papel, vidrio.
NaCN :	Recubrimientos electrolíticos, metalurgia.
NaBr y KBr :	Fotografía y medicina.
NaNO_3 y KNO_3 , nitro:	Fertilizante.
NaCl :	Fuente original del sodio en muchos de sus compuestos.

El CO_2 usado originalmente procede usualmente de la descomposición térmica de la caliza representada por

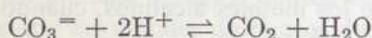


El amoníaco se recupera del $\text{NH}_4\text{Cl}(aq)$ mediante la reacción

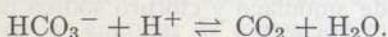


Las materias primas que se consumen en el proceso Solvay, la sal y la caliza son baratas. El amoníaco, relativamente caro, se usa una y otra vez.

Algunas de las aplicaciones químicas de los carbonatos y los bicarbonatos dependen de la reacción de los iones carbonato o bicarbonato con los iones hidrógeno tal como indica la reacción



y



Los iones sodio, presentes en grandes cantidades en nuestro cuerpo, regulan el flujo de los líquidos a través de las paredes de las células por ósmosis. El papel de los iones sodio es importantísimo y un cambio en la concentración de ion sodio en los fluidos vitales conduce a dificultades. Por ejemplo, algunos de los síntomas de la diarrea se encuentran relacionados con una pérdida de iones sodio sufrida por el organismo.

El potasio es el principal ion positivo de las células, de forma semejante a como el sodio es el ion positivo más importante en los líquidos celulares. Las concentraciones excesivas de iones potasio en los fluidos del cuerpo son venenosas y pueden conducir a la parálisis e incluso a la muerte. Los riñones sanos eliminan ordinariamente el exceso de iones potasio de los fluidos del cuerpo.

COMPUESTOS DE LOS METALES ALCALINOTÉRREOS

En la Tabla 15.8 damos algunos compuestos importantes de los metales alcalinotérreos conjuntamente con sus nombres comunes y sus aplicaciones.

El sulfato magnesio en forma de heptahidrato, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se utiliza en medicina como purgante. Los iones magnesio cuando se encuentran presentes en el tubo digestivo provocan el paso de agua de los fluidos del cuerpo al mismo.

La deficiencia de calcio (que se obtiene normalmente de la leche), va asociada al raquitismo y desarrollo no satisfactorio de los huesos. Al ser retenidos los iones calcio y los iones estroncio, químicamente semejantes, por el cuerpo, el Sr^{90} que

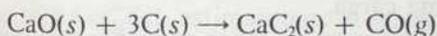
TABLA 15.8

**COMPUESTOS ALCALINOTÉRREOS :
NOMBRES COMUNES Y USOS**

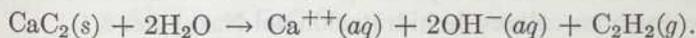
MgO, magnesia calcinada:	Refractarios en general, ladrillos refractarios.
MgCO ₃ :	Dentífricos, pulimentos para plata.
MgSO ₄ · 7H ₂ O, sal de Epsom:	Medicina.
CaC ₂ , carburo de calcio:	Fabricación de acetileno.
CaO, cal, cal viva:	Morteros, agricultura, productos químicos.
Ca(OH) ₂ , cal apagada:	Morteros.
BaSO ₄ :	Componente del pigmento litopón, medicina.

cae como lluvia radioactiva procedente de las explosiones nucleares es mucho más peligroso que otras fuentes de radioactividad.

La reacción de la cal, obtenida por calcinación de la caliza, con carbón en un horno eléctrico produce carburo de calcio y monóxido de carbono, tal como indica la ecuación



La ecuación correspondiente a la importante reacción del carburo cálcico con el agua para producir acetileno es



El carburo cálcico reacciona con el nitrógeno a alta temperatura para formar cianamida de calcio, según indica la ecuación



La cianamida de calcio reacciona con el agua para producir carbonato de calcio y amoníaco.

Los iones bario, como los iones de los elementos más pesados, son venenosos. La solubilidad del BaSO₄, sin embargo, es tan pequeña, que el sulfato de bario puede ser ingerido sin peligro en forma de papillas usadas para el examen del tubo digestivo mediante rayos X.

El poder para absorber los rayos X es proporcional a la densidad de electrones en el medio absorbente. Los iones Ba⁺⁺ tienen 56 - 2 = 54 electrones en un pequeño volumen y por tanto absorben los rayos X más que los iones de otros elementos.

El único estado de oxidación químicamente importante para los metales alcalinotérreos, como veremos al estudiar la estabilidad termoninámica de los iones Ca^{+(aq)}, es el +2. Para poder realizar los cálculos necesitaríamos conocer el calor de formación en condiciones normales del ion Ca(aq).

Como no se han podido realizar medidas en que intervengan los iones $\text{Ca}^+(\text{aq})$, el valor del ΔH^0 que necesitamos conocer no puede encontrarse en las tablas habituales. Más bien debemos estimar la cantidad deseada de la mejor forma posible. El calor de formación del ion $\text{Ca}^+(\text{g})$ se puede calcular a partir del calor de sublimación del $\text{Ca}(\text{s})$ y del primer potencial de ionización del $\text{Ca}(\text{g})$, de modo que lo único que nos falta para calcular el calor de formación deseado es el calor de hidratación del Ca^+ .

Primeramente debemos hacer una estimación del tamaño que debe poseer un ion Ca^+ . Pauling ha deducido como resultado de las investigaciones con rayos X de los cristales que el radio de un ion Ca^{++} es próximo a 0,99 Å ($0,99 \times 10^{-8}$ cm) y sabemos que un ion Ca^+ será mayor que un ion Ca^{++} puesto que contiene un electrón más. Pauling ha estimado que el radio del ion Ca^+ es 1,18 Å y además ha atribuido a los iones Na^+ y K^+ los tamaños 0,95 y 1,33 Å, respectivamente. Debemos esperar que el Ca^+ sea de tamaño intermedio entre el Na^+ y el K^+ .

Para los iones de igual carga los calores de hidratación varían en proporción inversa con el tamaño del ion. Es decir, cuando se disuelve un ion gaseoso de determinada carga, que sea pequeño, en el agua se desprende más calor que cuando se disuelve un ion mayor que tenga la misma carga.

Los calores de hidratación son más negativos para los iones pequeños que para los iones grandes, como consecuencia de la interacción electrostática de las cargas de los iones con los dipolos del agua, es mayor cuando los iones son pequeños que cuando son más grandes. Debemos esperar que el calor de hidratación del ion Ca^+ sea intermedio entre los calores de hidratación del Na^+ y del K^+ .

El ΔH^0 de hidratación del Na^+ es -203 kcal/mol según se indicó en la Tabla 15.5 y el valor de $\Delta^0 H_{\text{hydr}} = -183$ kcal/mol para el K^+ se puede calcular a partir de los datos contenidos en el Apéndice III. Así estimamos que $\Delta H^0_{\text{hydr}} = -193$ kcal/mol para el Ca^+ .

Usando el valor estimado para ΔH^0_{hydr} y el calor de formación del $\text{Ca}^+(\text{g})$ dado en el Apéndice III escribiremos



Consideremos ahora cuál pueda ser la suerte de los iones $\text{Ca}^+(\text{aq})$ que puedan encontrarse presentes en una disolución, calculando la constante de equilibrio para la reacción



Usando el calor de formación del ion $\text{Ca}^{++}(\text{aq})$ que se encuentra en el Apéndice III y el calor de formación estimado para el ion $\text{Ca}^+(\text{aq})$, obtendremos $\Delta H^0 = -130 - 2(-5) = -120$ kcal para la reacción (15.5). Como un valor nega-

tivo de ΔH^0 corresponde a una reacción exotérmica con una gran constante de equilibrio, llegamos a la conclusión de que la reacción (15.5) ocurrirá con una intensidad tal que no podrá persistir una concentración detectable de iones $\text{Ca}^+(\text{aq})$.

Suponiendo que $\Delta G^0 \cong \Delta H^0$ y usando $\Delta G^0 = -RT \ln K$, encontraremos que $K = 10^{88} = (\text{Ca}^{++})/(\text{Ca}^+)^2$ y vemos que la concentración de equilibrio del ion $\text{Ca}^+(\text{aq})$ debe ser demasiado pequeña para poder ser detectada. El lector puede comprobar que un cambio en el calor de formación estimado para el ion Ca^+ en 10 kcal/mol no modificaría nuestra conclusión de que los iones $\text{Ca}^+(\text{aq})$ son inestables.

La entropía del ion $\text{Ca}^+(\text{aq})$ puede estimarse que será intermedia entre las entropías del $\text{Na}^+(\text{aq})$ y del $\text{K}^+(\text{aq})$ y con ello se calcula que $\Delta S^0 \cong -40$ cal/grado mol para la reacción (15.5). Utilizando la ecuación $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ se comprueba que los efectos de la entropía no son suficientemente grandes para modificar nuestra conclusión de que los iones $\text{Ca}^+(\text{aq})$ son inestables.

La inexistencia de compuestos, tales como el $\text{CaCl}(\text{s})$, pueden explicarse también por medio de un cálculo termodinámico. Para calcular el calor de formación del $\text{CaCl}(\text{s})$, estimaremos la *energía reticular*. Entendemos como energía reticular la energía que se desprende cuando una mol de iones $\text{Ca}^+(\text{g})$ se combinan con una mol de iones $\text{Cl}^-(\text{g})$ para formar una mol de $\text{CaCl}(\text{s})$, tal como indica la ecuación

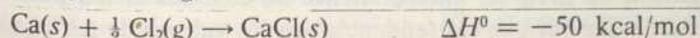


Ya hemos indicado que el ion Ca^+ tiene un radio intermedio entre los de los iones Na^+ y K^+ . Como la mayor parte de esta energía reticular procede de la interacción electrostática entre las cargas de los iones, debemos esperar que la energía reticular del CaCl sea intermedia entre las energías reticulares del NaCl y del KCl . Por ello usamos los datos de los calores de formación para calcular:



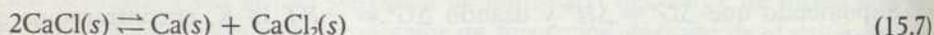
y así estimamos que el valor de ΔH^0 correspondiente a la reacción (15.6) es $\Delta H^0 = -180$.

Usamos los calores de formación de los iones $\text{Ca}^+(\text{g})$ y $\text{Cl}^-(\text{g})$ conjuntamente con la anterior energía reticular, escribiendo



Así encontramos que el calor de formación del $\text{CaCl}(s)$ es aproximadamente igual a -50 kcal/mol.

A partir de los calores de formación del $\text{CaCl}(s)$ (citado anteriormente) y del $\text{CaCl}_2(s)$ (Apéndice III) calculamos que $\Delta H^0 = -90$ kcal para la reacción

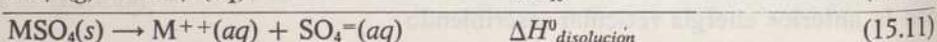
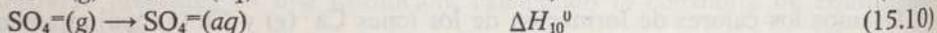


que indica que la descomposición del $\text{CaCl}(s)$ para formar $\text{Ca}(s)$ y $\text{CaCl}_2(s)$ debe proceder espontáneamente. La reacción inversa de (15.7) daría $\Delta H^0 = -90$ kcal, de modo que la formación del $\text{CaCl}(s)$ por reacción entre el $\text{Ca}(s)$ y el $\text{CaCl}_2(s)$ no puede producirse en extensión apreciable.

El gran calor de hidratación del Ca^{++} en comparación con el del Ca^+ y la gran energía reticular del CaCl_2 comparada con la del CaCl , hace que el calcio en el estado de oxidación $+1$ sea inestable tanto en disolución acuosa como en estado sólido. Pero las consideraciones basadas en las energías reticulares y en las energías de hidratación no tienen aplicación en los sistemas gaseosos, de modo que el $\text{CaCl}(g)$ puede ser suficientemente estable para que pueda formarse por reacción del metal gaseoso y el dicloruro gaseoso a altas temperaturas. Las investigaciones experimentales han permitido comprobar que las moléculas, tales como el $\text{MgCl}(g)$ y el $\text{CaCl}(g)$ existen a altas temperaturas, aunque son escasos los datos que se poseen acerca de sus estabilidades.

En la Fig. 15.1 se han comparado las solubilidades de los sulfatos e hidróxidos alcalinotérreos en agua a 25°C . Las solubilidades de los carbonatos siguen aproximadamente el mismo orden que las solubilidades de los sulfatos, mientras que las de los fluoruros son paralelas a las de los hidróxidos. Los productos de solubilidad pueden calcularse a partir de estas solubilidades y pueden utilizarse después para realizar otros cálculos. Debemos recordar, sin embargo, que las disoluciones de muchas de estas sustancias contienen varias especies complejas, tales como los iones $\text{MgF}^+(aq)$, $\text{CaOH}^+(aq)$, pares de iones como $\text{Mg}^{++}(aq)$ y $\text{SO}_4^-(aq)$, etc.

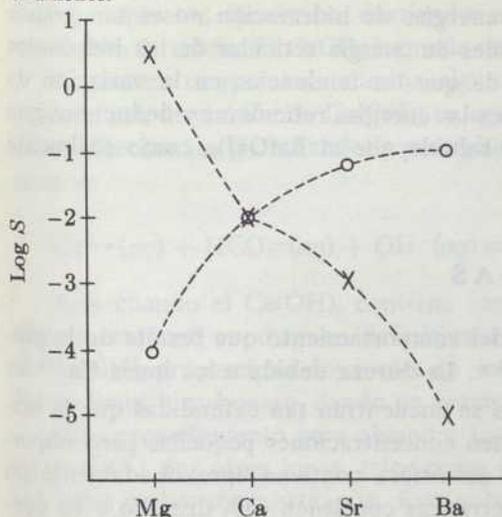
Las tendencias que se observan en las solubilidades de los sulfatos pueden comprenderse en función de las energías de hidratación y las energías reticulares. Las ecuaciones generales correspondientes a los procesos considerados son



Las tendencias que se observan en el calor de disolución, representadas por $\Delta H_{\text{disolución}}^0$ determinan en gran parte las tendencias correspondientes en la solubilidad. Como la magnitud de ΔH_{10}^0 es independiente de cual sea el ion positivo considerado, no tiene nada que ver con las tendencias en los valores de $\Delta H_{\text{disolución}}^0$

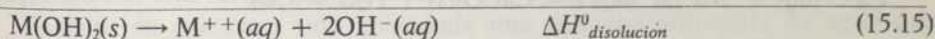
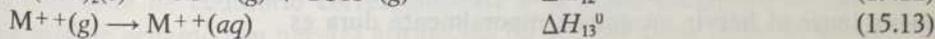
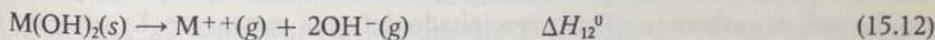
FIGURA 15.1

Comparación de las solubilidades (expresadas en moles/litro) de los sulfatos e hidróxidos alcalino-térreos. Los círculos y cruces indican los valores de los hidróxidos y sulfatos, respectivamente.



por lo que no es necesario que lo tengamos en cuenta ahora. Los calores de hidratación se hacen más exotérmicos, lo que corresponde a valores más negativos de ΔH^0_{hidr} , cuando pasamos desde el Ra^{++} relativamente grande al ion Mg^{++} más pequeño. Como los iones sulfato son considerablemente mayores que los iones alcalinotérreos, al cambio de Mg^{++} a Ra^{++} no le corresponde una gran diferencia en la tendencia de las energías de hidratación de los iones alcalinotérreos. Los valores más negativos de ΔH^0_{hidr} conducen a la aparición de valores más negativos de $\Delta H^0_{disolución}$ y con ello a mayores solubilidades.

También pueden comprenderse en función de las energías de hidratación y las energías reticulares las variaciones que se presentan en las solubilidades de los hidróxidos. Las ecuaciones generales que hay que considerar son las siguientes:

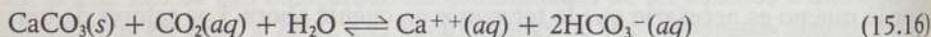


Las tendencias en las variaciones de $\Delta H^0_{disolución}$ deben proceder de las tendencias en ΔH^0_{12} y ΔH^0_{13} , ya que ΔH^0_{14} es independiente del metal alcalinotérreo considerado. La reacción representada por la ecuación (15.12) es endotérmica y corresponde a un valor positivo de ΔH^0_{12} ; ΔH^0_{12} es tanto más positivo cuanto menor es

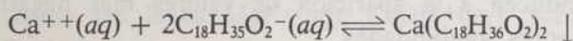
el ion alcalinotérreo. El proceso de hidratación es exotérmico, de acuerdo con el valor negativo de ΔH_{13}^0 , y es tanto más exotérmico cuanto menor sea el ion alcalinotérreo. Como la interacción entre el ion positivo y el dipolo agua es más débil que la interacción entre el ion positivo y el ion de carga opuesta existente en el retículo cristalino, la variación de las energías de hidratación no es tan grande como la que se observa en las variaciones de energía reticular de los hidróxidos sólidos. Llegamos así a la conclusión de que las tendencias en la variación de $\Delta H_{disolución}^0$ deben seguir las tendencias en las energías reticulares y deducimos que el $Mg(OH)_2(s)$ debe ser mucho menos soluble que el $Ba(OH)_2$, como realmente sucede.

DUREZA DE LAS AGUAS

El agua se llama dura a consecuencia del comportamiento que resulta de la presencia de los iones Ca^{++} , Fe^{++} o Mg^{++} . La dureza debida a los iones Ca^{++} es la más frecuente, puesto que las calizas se encuentran tan extendidas que la mayoría de las aguas subterráneas contienen concentraciones pequeñas pero importantes de iones Ca^{++} . Como nuestra atmósfera contiene aproximadamente un 0,04 por ciento de CO_2 , las aguas subterráneas contienen CO_2 disuelto y en consecuencia disuelven a las calizas según la reacción

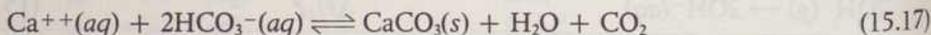


Cuando el jabón, formado fundamentalmente por estearato de sodio, se añade a un agua dura, los iones calcio reaccionan con los iones estearato para formar estearato de calcio poco soluble, que aparece en forma de precipitado indeseable. La ecuación correspondiente a esta reacción es



indicando el símbolo \downarrow que precipita el estearato de calcio.

Del agua que contiene simultáneamente iones bicarbonato e iones calcio se dice que posee *dureza temporal*, porque puede ablandarse hirviéndola y separando después el carbonato cálcico precipitado del agua remanente. La reacción que tiene lugar al hervir un agua temporalmente dura es



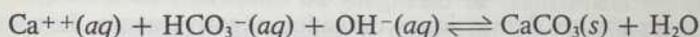
Aun cuando la ebullición suele ablandar al agua en cuanto a su dureza temporal, es demasiado cara cuando se ha de aplicar a grandes cantidades de agua.

La reacción (15.17) es la inversa de la reacción (15.16), que es la que permite que los iones Ca^{++} pasen primeramente al agua. A altas temperaturas, a las que la solubilidad del CO_2 en el agua es pequeña, la reacción avanza fácilmente con

producción de CaCO_3 y CO_2 ; sin embargo, a temperatura ordinaria el CaCO_3 se disuelve en el agua que contenga CO_2 .

La reacción (15.17) nos indica la razón de que las aguas duras presenten desventajas. Cuando un agua dura se calienta o se hierve en los aparatos industriales y en los aparatos domésticos destinados a la obtención de agua caliente, precipita carbonato de calcio. El CaCO_3 formado da origen a la formación de incrustaciones.

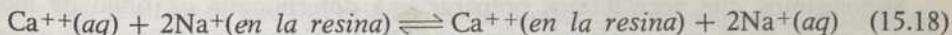
La dureza temporal se elimina algunas veces en gran escala por adición de agua de cal, disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en agua. Los iones hidróxido neutralizan a los iones bicarbonato provocando la precipitación de carbonato de calcio. La reacción neta es



Aun cuando el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contiene iones Ca^{++} , su adición al agua que posea dureza temporal conduce en definitiva a la eliminación de calcio, pues cada mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ proporciona dos moles de iones hidróxido que neutralizan a dos moles de iones bicarbonato, dando un precipitado formado por dos moles de CaCO_3 .

Otro procedimiento para ablandar las aguas duras consiste en reemplazar los iones Ca^{++} por otros iones, tales como el Na^{+} , que no formen precipitados con los iones carbonato o estearato. Esta substitución de iones de un metal por iones de otro recibe el nombre de *canje iónico* y se verifica mediante las llamadas *resinas de canje iónico*. Una resina de canje iónico está formada por moléculas gigantes, formadas cada una de ellas por un esqueleto orgánico que tiene grupos SO_3^{-} enlazados a algunos de los átomos de carbono. Los iones positivos quedan retenidos en la resina por acción de estas cargas negativas, de modo que la resina en su conjunto queda eléctricamente neutra.

Supongamos que se pasa agua dura a través de una resina de canje iónico que esté cargada de iones sodio. Como la resina retiene a los iones calcio con más fuerza que a los iones sodio, separará los iones calcio de la disolución y dejará en libertad iones sodio que pasarán a la disolución. La ecuación correspondiente a este proceso será



La constante de equilibrio correspondiente a la ecuación (15.18) es grande, lo que está de acuerdo con nuestra afirmación de que los iones calcio se encuentran enlazados con más fuerza que los iones sodio.

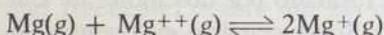
Después de que haya sido ablandada una cantidad suficiente de agua dura por la eliminación de iones calcio de acuerdo con la ecuación (15.18) la resina queda saturada por los iones calcio ligados y pierde su capacidad para liberar iones sodio. El agente de canje se ha de regenerar haciendo pasar un exceso de disolución concentrada de cloruro sódico a través del mismo. Manteniendo una gran concentración de iones sodio y una pequeña concentración de iones calcio en la

disolución que se quiere regenerar, se invierte la reacción (15.18) de modo que la resina vuelve a quedar cargada de iones sodio enlazados y puede utilizarse para ablandar más agua.

Se han sintetizado resinas de canje iónico en las que se encuentran enlazados a algunos átomos de carbono grupos $N(CH_3)_3^+$ (en lugar de grupos SO_3^-). Estas resinas cargadas positivamente enlazan a los iones negativos y pueden canjear aniones de una clase por aniones de otra. Combinando un agente de canje aniónico (ion negativo) con un agente de canje catiónico (ion positivo) es posible separar todos los iones del agua con formación de la llamada agua desionizada. El agente de canje catiónico cede H^+ a la disolución y retiene todos los demás iones cargados positivamente. Después el agente de canje aniónico cede iones hidróxido a la disolución y separa los demás iones cargados negativamente. Los iones hidrógeno e hidróxido reaccionan entre sí con formación de agua.

PROBLEMAS

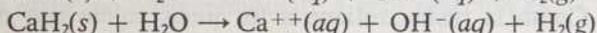
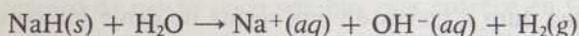
1. Calcular ΔH^0 para la reacción



(a) ¿Qué conclusión puede deducirse acerca de la estabilidad de los iones $Mg^+(g)$ con respecto a la auto oxidación-reducción para formar $Mg(g)$ y $Mg^{++}(g)$?

(b) ¿Qué relación existe entre esta estabilidad y la estabilidad del $MgCl(s)$ con respecto a su auto oxidación-reducción con formación de $Mg(s)$ y $MgCl_2(s)$?

2. Los hidruros de sodio y de calcio reaccionan con el agua para producir hidrógeno gaseoso y el hidróxido correspondiente, tal como expresan las siguientes ecuaciones (no ajustadas):



(a) ¿Cuánto hidrógeno podrá obtenerse a partir de 1 Kg de NaH?

(b) ¿Cuánto hidrógeno podrá obtenerse a partir de 1 Kg de CaH_2 ?

Supongamos que necesitamos preparar una determinada cantidad de hidrógeno a partir de la masa mínima total posible de hidruro metálico más el agua necesaria para la reacción.

(c) ¿Se utilizaría NaH o CaH_2 ?

(d) ¿Qué relación de masa de hidruro a masa de agua se usaría?

3. Muchos «flash» fotográficos contienen un hilo de magnesio en una atmósfera de oxígeno. Cuando se encienden, la corriente eléctrica calienta el filamento para iniciar la reacción con el oxígeno y formar MgO .

(a) ¿Cuántas cal/g de magnesio son producidas en esta reacción?

(b) ¿Cuánto magnesio se requiere para reaccionar con el oxígeno contenido en un bulbo de 25 cc lleno de oxígeno a $25^\circ C$ y 1,0 atm?

4. Las disoluciones de carbonato sódico tienen un pH mayor que 7. ¿Por qué?
 5. Escribir ecuaciones ajustadas que representen las reacciones que se producen cuando: (a) Se deja caer en agua una bolita de sodio, y (b), cuando se calienta caliza fuertemente, se deja enfriar y se añade sobre agua.

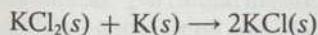
6. Supongamos que una tonelada de caliza se convierte eficientemente en carburo cálcico, que se deja que reaccione después con el agua. ¿Cuántos moles de acetileno se formarán?

7. Se ha prestado una cierta atención a la fabricación de amoníaco por la siguiente serie de ecuaciones. El magnesio con nitrógeno (del aire) da origen a nitruro de magnesio. El nitruro de magnesio con agua da amoníaco e hidróxido de magnesio. El hidróxido de magnesio se transforma en cloruro y, finalmente, el cloruro magnésico se reduce a magnesio que puede usarse de nuevo para la reacción con el nitrógeno.

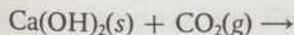
(a) Escribir todas las ecuaciones ajustadas que corresponden a estas reacciones.

(b) ¿Cuál es la causa de que este proceso resulte demasiado caro para que pueda resultar industrialmente atractivo?

8. Suponiendo que la energía reticular del KCl_2 hipotético sea la misma que la energía reticular del $MgCl_2$, calcular el valor de ΔH^0 para la reacción



9. Completar la siguiente ecuación:

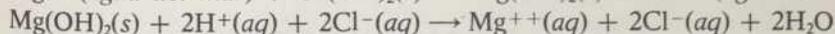


Demostrar que la ecuación corresponde a una reacción con ΔG^0 negativo.

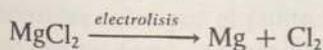
10. Los agentes de canje aniónico y catiónico podrían utilizarse combinados entre sí para quitar las sales de las aguas del mar. ¿Cómo podría regenerarse el agente de canje aniónico una vez saturado de iones Cl^- ?

11. ¿Cuánto carbonato cálcico puede separarse de un agua dotada de dureza temporal por adición de un mol de $Ca(OH)_2$?

12. Las reacciones que intervienen en la producción de magnesio a partir de agua del mar quedan resumidas mediante las ecuaciones



La concentración de la disolución de cloruro magnésico produce un precipitado de $MgCl_2 \cdot H_2O$ que se deshidrata y funde para realizar la electrólisis, tal como indica la ecuación



(a) ¿Cuánto HCl se usa en la obtención de 1 Kg de magnesio? ¿Cuánto cloro se produce como subproducto?

(b) ¿Cómo podría prepararse el hidróxido cálcico que se usa en la primera fase, partiendo de caliza?

(c) ¿Cuántos culombios se consumen en la producción de un mol de magnesio?

13. ¿Cuál es el producto de la desintegración del Fr^{223} por emisión de una partícula alfa?

14. Escribir una ecuación ajustada que represente la producción de amoníaco a partir de cianamida cálcica. ¿Cuánto carburo de calcio se necesita para la preparación de una cantidad de cianamida cálcica suficiente para obtener un mol de amoníaco?

ELECTROQUÍMICA

INTRODUCCIÓN

La electroquímica se dedica fundamentalmente al estudio de las reacciones químicas que dan origen a la producción de una corriente eléctrica o que son producidas por el paso de una corriente eléctrica. Por ejemplo, la corriente eléctrica es causa de que se produzcan reacciones químicas durante el depósito electrolítico de metales. Los acumuladores producen una corriente eléctrica como consecuencia de una reacción química.

La electroquímica estudia también la conductividad eléctrica de las distintas sustancias, particularmente de las disoluciones de electrolitos débiles y fuertes. Recientemente se ha manifestado un interés considerable por la conductividad de los sólidos y de las sales fundidas puras y de las mezclas de sales.

La investigación electroquímica es importante en química y en las demás ciencias, por varias razones. Frecuentemente los datos termodinámicos correspondientes a los compuestos e iones inorgánicos y las constantes de ionización de los ácidos orgánicos se deducen de los resultados de las investigaciones electroquímicas. Nuestros conocimientos de los mecanismos de los procesos electródicos, de la corrosión de los metales, de la transmisión de los impulsos nerviosos y de las interacciones de los iones acuosos entre sí y con las moléculas de agua que los rodean, se basan en gran parte en los resultados de la investigación electroquímica.

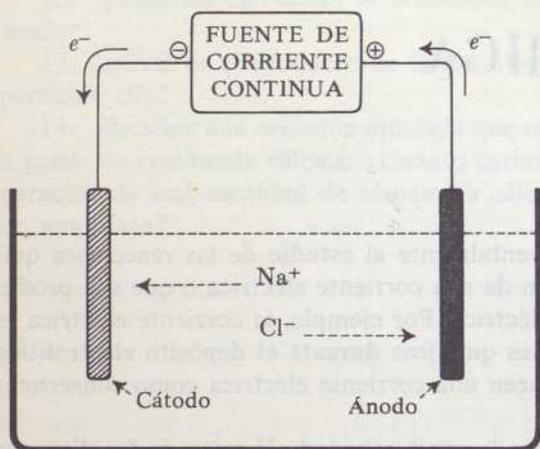
Los métodos electroquímicos y el lenguaje propio de la electroquímica se han usado con mucha utilidad en el estudio del comportamiento de muchos sistemas químicos durante la oxidación-reducción.

PILAS ELECTROQUÍMICAS

Cuando se pasa una corriente eléctrica a través de cloruro sódico fundido, tal como se ha indicado esquemáticamente en la Fig. 16.1, se producen cambios químicos en los puntos por los que entra y sale la corriente en la sal fundida. Los electrones salen por el punto terminal de la fuente de la corriente que se ha señalado con un signo \ominus y penetran a través del electrodo de la pila que se ha señalado

FIGURA 16.1

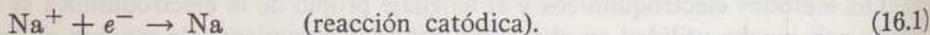
Representación esquemática de la electrolisis del NaCl fundido. El sentido del flujo de electrones que se indica es opuesto al «sentido de la corriente eléctrica» tradicional.



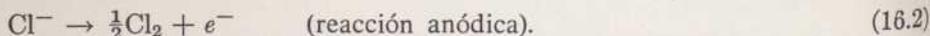
con el nombre de *cátodo*. Un número igual de electrones abandonan el electrodo llamado *ánodo* y van al polo de la fuente de corriente eléctrica que se ha señalado con un signo \oplus .

Para reducir a un mínimo la posibilidad de confusión que se produce frecuentemente en los problemas de electroquímica, usaremos los signos \oplus y \ominus para indicar positivo y negativo en sentido eléctrico. Los signos $+$ y $-$ no rodeados de círculos se usarán para indicar positivo y negativo en sentido matemático.

Los electrones que penetran en el cátodo son capturados por la reacción con los iones Na^+ , tal como se representa en la reacción

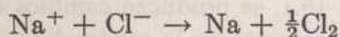


Los electrones que abandonan el ánodo quedan en libertad por la reacción



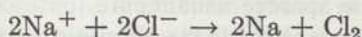
Los cationes son atraídos hacia el cátodo y los aniones son atraídos hacia el ánodo en esta pila. La oxidación tiene lugar en el ánodo y la reducción en el cátodo.

La combinación de las reacciones anódica y catódica da



como correspondiente a la reacción electroquímica total. Podemos multiplicar por dos las ecuaciones que representan las reacciones catódica y anódica, con lo que

obtendremos



para la reacción total de la pila. La ecuación que representa la reacción que tiene lugar en la pila debe estar ajustada, ya que el número de electrones que penetran en el cátodo es el mismo que el de electrones que abandonan el ánodo.

El paso de un mol de electrones a través de la pila conduce a la producción de un mol de sodio [tal como se representa en la ecuación (16.1)] y medio mol de cloro [representada por la ecuación (16.2)]. Un mol de electrones es el número de Avogadro de electrones y tiene una carga total de 96.489 culombios. Como un culombio es un amperio por segundo, los 96.489 culombios son la carga total que pasa cuando un conductor transporta una corriente de un amperio durante 96.489 segundos, o bien una corriente de 10 amperios durante 9.648,9 segundos, etc.

La carga total del número de Avogadro de electrones se llama Faraday y se representa mediante el símbolo \mathcal{F} para honrar la memoria del primer investigador que realizó estudios cuantitativos de los efectos químicos de las corrientes eléctricas.

Problema. Ejemplo 16.1

¿Cuánto sodio puede producirse por minuto al pasar una corriente de diez amperios a través de una cuba, tal como la representada en la Fig. 16.1?

Un minuto son sesenta segundos, de modo que pasarán a través de la cuba,

$$60 \text{ seg min}^{-1} \times 10 \text{ amp} = 600 \text{ culombios min}^{-1}$$

Como un Faraday de electricidad son 96.500 culombios (número que se usa en algunos cálculos en lugar de 96.489), pasarán

$$\frac{600 \text{ culombios min}^{-1}}{96.500 \text{ culombios faraday}^{-1}} = 6,22 \times 10^{-3} \text{ faraday min}^{-1}$$

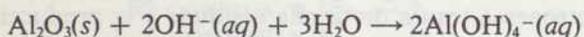
a través de la cuba. Recordando que un Faraday es un mol de electrones, vemos que cada minuto fluyen $6,22 \times 10^{-3}$ moles de electrones y partiendo de (16.1) llegamos a la conclusión de que se producirán cada minuto $6,22 \times 10^{-3}$ moles de sodio. De esta forma la producción de sodio por una corriente de diez amperios que pase por esta célula será solamente 0,143 g min^{-1} .

Las enormes intensidades que se necesitan para la producción industrial de productos químicos por electrolisis explican la localización de las fábricas electroquímicas en las proximidades de fuentes económicas de corriente eléctrica.

El aluminio se produce electroquímicamente en gran escala. El proceso que se usa actualmente fue descubierto en 1886 por Charles Hall en los Estados Unidos y por Paul Heroult en Francia, con independencia.

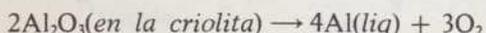
El proceso de Hall-Heroult supone la descomposición electroquímica del óxido de aluminio con formación de aluminio y oxígeno. El óxido de aluminio que se ha de hidrolizar se disuelve en criolita fundida, Na_3AlF_6 , a unos 1000°C .

El óxido de aluminio usado en este proceso se obtiene ordinariamente a partir de la bauxita, un óxido de aluminio hidratado que aparece usualmente junto con óxido férrico y con algunas otras sustancias. Como el óxido de aluminio es anfótero y el óxido férrico no lo es, la bauxita se purifica por tratamiento con disolución de hidróxido sódico concentrado que disuelve al óxido de aluminio, tal como indica la ecuación



dejando sin disolver al óxido férrico no anfótero. Después de separar el óxido férrico y la disolución, se hace ésta menos básica por tratamiento con CO_2 del aire, con lo que precipita el hidróxido de aluminio y se convierte después en el óxido puro desecado mediante un proceso de deshidratación por calefacción.

La Fig. 16.2 es un esquema que representa la producción electrolítica de aluminio. Aun cuando las reacciones que tienen lugar en los electrodos son complicadas y no se han comprendido aún por completo, la reacción global que se produce en la pila se puede representar por

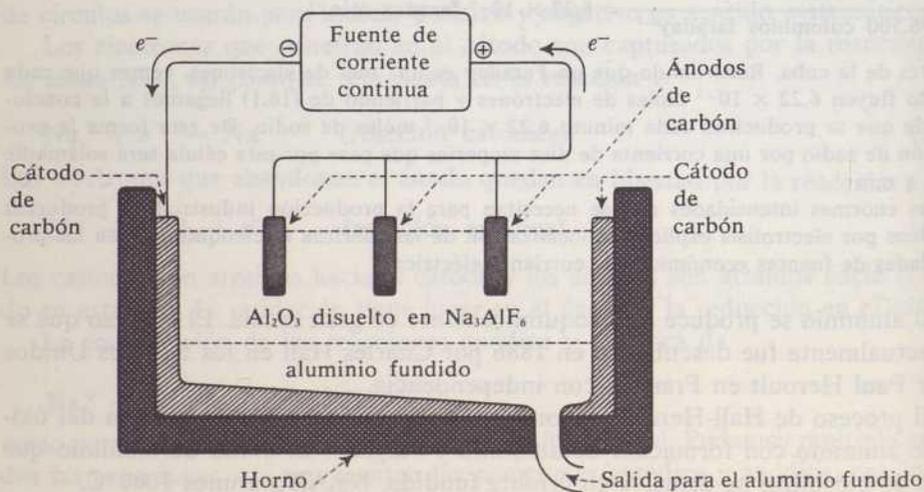


Parte del oxígeno que se produce durante esta reacción se combina con los ánodos de carbón formando dióxido de carbono, lo que desgasta los electrodos.

Consideremos ahora las reacciones que se producen cuando se pasa una corriente a través de agua que contenga iones disueltos. Los electrones penetran en el

FIGURA 16.2

Representación esquemática de la producción electrolítica de aluminio por el proceso de Hall.

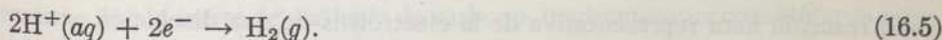


cátodo procedentes del polo \ominus de la fuente de corriente continua y son capturados durante la reacción que se produce en el cátodo. Los electrones son suministrados al ánodo como una consecuencia de una reacción de oxidación que se produce en el mismo. El circuito eléctrico se completa como consecuencia de un flujo de electrones desde el ánodo al polo \oplus de la fuente de corriente.

La reacción catódica puede consistir o en una reducción de los iones en la disolución o en la reducción del agua que actúa como disolvente con formación de hidrógeno gaseoso. La reacción anódica puede consistir o en una oxidación de los iones presentes en la disolución o en la oxidación del agua con formación de oxígeno acuoso. Nuestros esfuerzos para comprender y predecir los resultados de las experiencias de electrólisis deben basarse en consideraciones de la *facilidad* y la *velocidad* relativas de cada una de las reacciones electródicas. La termodinámica nos proporciona respuestas a las cuestiones de la facilidad (o dificultad) relativa de las distintas reacciones electródicas. A la inversa, los resultados de las experiencias electroquímicas nos proporcionan datos termodinámicos. Las velocidades de las reacciones electródicas se deberán considerar por separado.

La consideración de los valores de ΔG correspondientes a las diferentes reacciones electródicas posibles nos permite, usualmente, seleccionar las reacciones que realmente deben producirse en una cuba electrolítica o en una pila. Las reacciones electródicas que impliquen el desprendimiento de gases suelen proceder con gran lentitud, a menos que se suministre un exceso de energía libre llamada «sobretensión». La sobretensión es la diferencia entre el voltaje necesario para lograr que la reacción progrese a la velocidad deseada y el voltaje *reversible* correspondiente a la «velocidad cero».

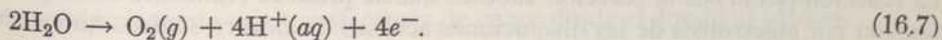
Cuando se somete a electrólisis una disolución acuosa de fluoruro de sodio son varias las reacciones que pueden producirse. Como los procesos electrolíticos se suelen verificar mediante electrodos inertes que ni se oxidan ni se reducen, debemos considerar primeramente este caso. En el cátodo en que debe producirse la reacción de reducción que captura los electrones que son suministrados al cátodo por la fuente de corriente, se pueden producir las siguientes reacciones:



En el ánodo debe producirse una reacción que libere electrones que fluyen hacia la fuente de corriente. Se pueden producir las siguientes reacciones anódicas

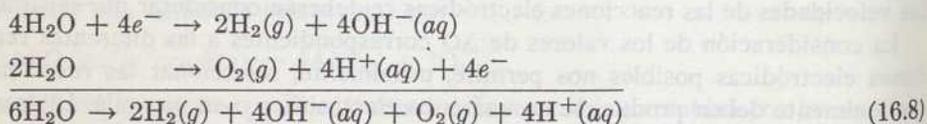


y

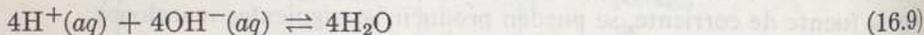


Como la electrólisis de las disoluciones acuosas de fluoruro sódico produce realmente hidrógeno en el cátodo, es necesario que la reacción catódica sea la (16.4) o (16.5). Como la concentración de iones hidrógeno en una disolución de fluoruro sódico es pequeña, escribiremos la reacción neta en el cátodo como en (16.4). En el ánodo se produce oxígeno de modo que la reacción (16.7) representa la reacción anódica. [Podríamos haber escrito una reacción anódica que representara la oxidación de iones OH^- a O_2 , pero en lugar de ésta hemos escrito la (16.7) ya que la concentración de iones OH^- es pequeña en una disolución de fluoruro de sodio.]

La ecuación de la reacción total que tiene lugar en la pila se obtiene sumando las ecuaciones de las reacciones que se producen en los electrodos. Tal como se ha escrito anteriormente, la reacción catódica (16.4) indica la captura de sólo la mitad de los electrones que quedan en libertad como consecuencia de la reacción anódica representada por la ecuación (16.7). Como a través del circuito circula un número determinado de electrones, el mismo para todos sus puntos, deberemos multiplicar (16.4) por dos antes de sumarla con (16.7). La reacción total que se obtiene es



Los iones hidrógeno e hidróxido aparecen en la ecuación que representa la reacción total que tiene lugar en la pila (16.8) como productos de la electrólisis. La neutralización no se produce fácilmente si el cátodo y ánodo se encuentran separados mediante algún mecanismo que permita el flujo de electricidad, pero que impida la difusión de las especies de soluto, de las especies que se producen en el compartimento anódico al catódico y *vice versa*. Esta inhibición de la difusión puede lograrse tal como se indica en la Fig. 16.3. Cuando se mezclan las disoluciones en los compartimentos anódico y catódico, se produce la reacción de neutralización

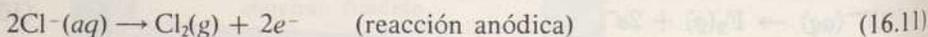


Combinando la reacción (16.8) con la (16.9), se obtiene



como reacción *neta* representativa de la electrólisis de una disolución acuosa de fluoruro de sodio.

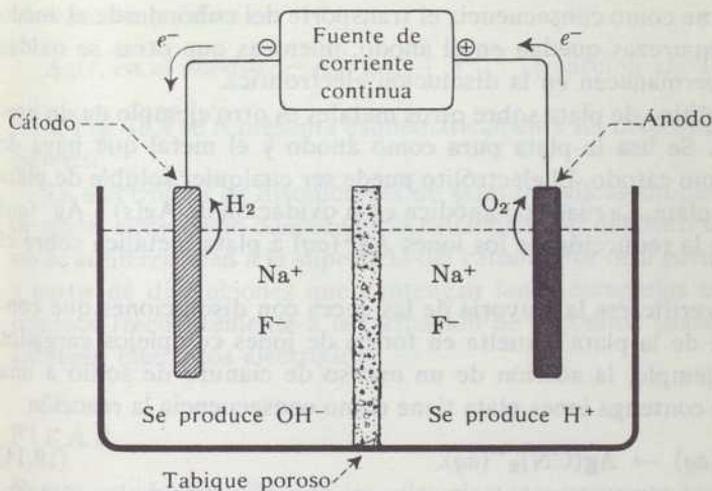
La electrólisis de una disolución acuosa de cloruro sódico da hidrógeno en el cátodo a través de la reacción (16.4). La reacción anódica puede ser la (16.7) o



La reacción (16.11) es la reacción anódica que se produce realmente en mayor extensión por electrólisis de las disoluciones acuosas de cloruro sódico. Aun cuando

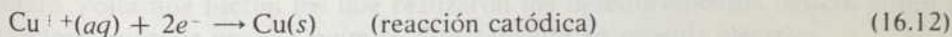
FIGURA 16.3

Representación de la electrólisis de NaF acuoso con electrodos inertes. La ecuación (16.8) representa la reacción que tiene lugar en la pila.



la reacción (16.7) sea termodinámicamente « más fácil » (requiere menos energía libre) que la reacción (16.11), es también más lenta que la (16.11), de modo que la oxidación de Cl^- a Cl_2 se produce realmente en el ánodo.

Consideremos ahora la electrólisis de una disolución acuosa que contenga iones Cu^{++} y SO_4^{--} . Las reacciones posibles en el cátodo son la (16.4) y



La reacción electródica (16.12) que produce un depósito de cobre electrolítico tiene lugar por ser la más fácil de las reacciones catódicas posibles. La reacción anódica es la (16.7) por ser la reacción de oxidación más « fácil » que puede tener lugar sobre un electrodo inerte en este sistema.

Si la electrólisis del sulfato de cobre se verifica usando un ánodo de cobre en lugar de un ánodo inerte de platino o de carbono, tendremos que considerar la posibilidad de que la reacción anódica sea

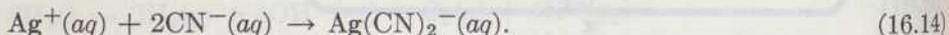


Como demuestra la experiencia y puede predecirse termodinámicamente, la reacción (16.13) es la que realmente se produce en lugar de la (16.7). El efecto neto de la electrólisis (con un ánodo de cobre) de una disolución acuosa que contenga iones Cu^{++} es simplemente una transferencia de cobre desde el ánodo al cátodo.

La mayor parte del cobre se produce actualmente, en escala industrial, a partir de diferentes minerales sulfurados. El metal que se obtiene a partir de dichos minerales suele contener sólo un 98 % de cobre y debe someterse a refinado. Se utiliza el cobre impuro como ánodo y el cobre puro se usa como cátodo en un proceso de purificación electrolítica normal. Controlando cuidadosamente el voltaje durante la electrólisis tiene como consecuencia el transporte del cobre desde el ánodo al cátodo. Algunas impurezas quedan en el ánodo, mientras que otras se oxidan formando iones que permanecen en la disolución electrolítica.

El depósito electrolítico de plata sobre otros metales es otro ejemplo de un proceso electrolítico útil. Se usa la plata pura como ánodo y el metal que haya de platearse se utiliza como cátodo. El electrolito puede ser cualquier soluble de plata tal como el nitrato de plata. La reacción anódica es la oxidación de $\text{Ag}(s)$ a $\text{Ag}^+(aq)$ y la reacción catódica la reducción de los iones $\text{Ag}^+(aq)$ a plata metálica sobre el objeto que se platea.

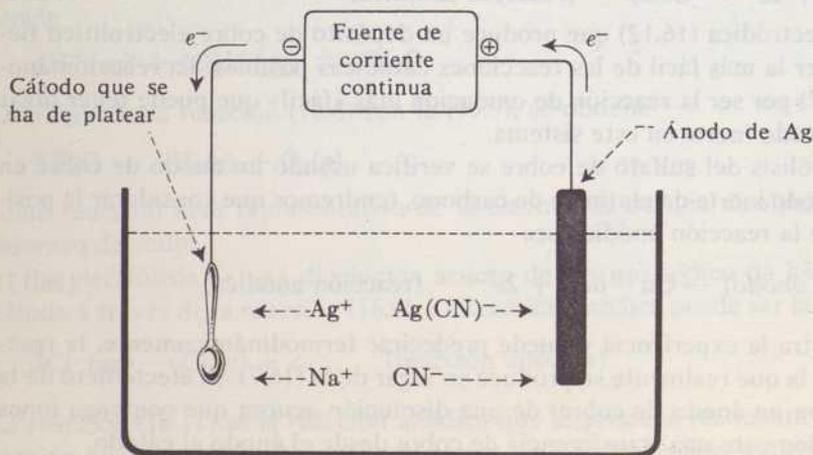
El plateado suele verificarse la mayoría de las veces con disoluciones que contienen la mayor parte de la plata disuelta en forma de iones complejos cargados negativamente. Por ejemplo, la adición de un exceso de cianuro de sodio a una disolución acuosa que contenga iones plata tiene como consecuencia la reacción



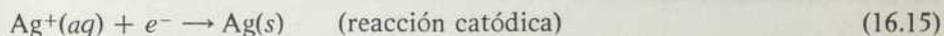
Como la constante de equilibrio correspondiente a la reacción (16.14) es grande, la mayoría de los iones $\text{Ag}^+(aq)$ se convierten en iones $\text{Ag}(\text{CN})_2^-(aq)$ en presencia

FIGURA 16.4

Representación esquemática de una cuba para platear a partir de una disolución de cianuro de plata preparada disolviendo AgCN en NaCN .



de iones cianuro, dejando pocos iones $\text{Ag}^+(\text{aq})$ en disolución. El cátodo solamente atrae a los iones $\text{Ag}^+(\text{aq})$ cargados positivamente y sobre él se produce la reacción de acuerdo con el esquema



La reacción anódica es



En la Fig. 16.4 se representa esquemáticamente un dispositivo de plateado electroquímico.

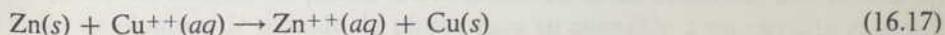
La electrólisis de disoluciones de sales metálicas simples, tales como el nitrato de plata, tiene como consecuencia usualmente el depósito de cristales grandes que no se adhieren bien a la superficie del cátodo. Por otra parte, el depósito más lento a partir de disoluciones que contengan iones complejos cargados negativamente conduce frecuentemente a la formación de depósitos suaves de grano fino que se adhieren bien a los electrodos.

PILAS

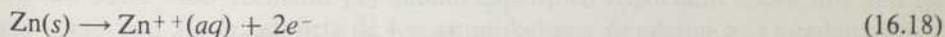
Hemos estado describiendo las pilas electroquímicas en las que una fuente de corriente externa fuerza a los electrones a pasar a través de la célula y provoca una reacción de oxidación en el ánodo y una reacción de reducción en el cátodo. Por otra parte, las pilas están formadas por productos químicos ordenados, de tal forma que una reacción de oxidación reducción puede forzar los electrones a través de un circuito externo y realizar un trabajo.

Las pilas se llaman *galvánicas* o *voltaicas* en honor de Luigi Galvani y Alessandro Volta que fueron los que realizaron los descubrimientos básicos sobre la transformación de energía química directamente en energía eléctrica.

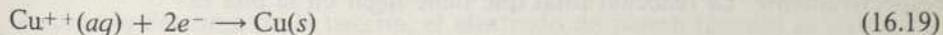
Cuando se introduce cinc metálico en una disolución que contenga iones $\text{Cu}^{++}(\text{aq})$ el cinc se oxida a iones $\text{Zn}^{++}(\text{aq})$ y los iones cúpricos se reducen a cobre metálico según la ecuación



Las semi-reacciones que componen la reacción total son



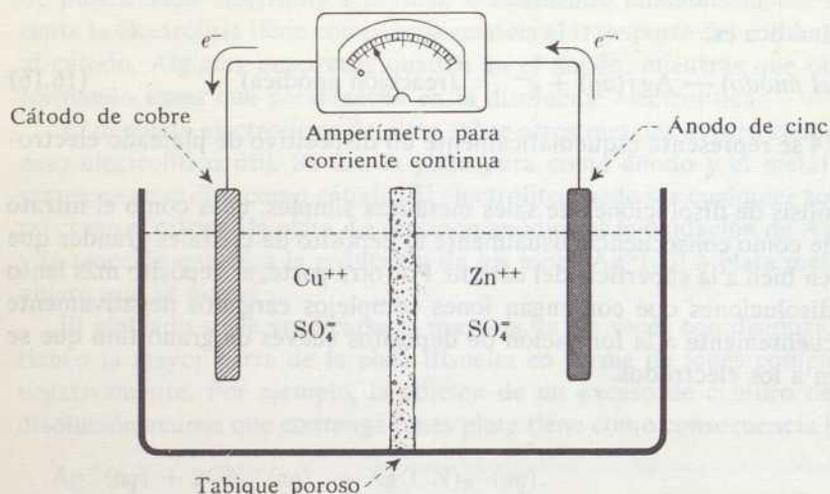
y



Separando los dos procesos parciales (16.18) y (16.19) de modo que los electrones no puedan ser transferidos directamente sino que deban pasar a través de

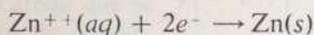
FIGURA 16.5

Ilustración esquemática de una pila Daniell cuando provoca el paso de una corriente a través de un circuito externo.

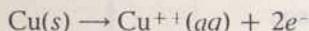


un circuito externo se obtiene una pila como la representada en la Fig. 16.5. Como se usan los términos ánodo y cátodo para indicar los electrodos en los que tiene lugar la oxidación-reducción, el electrodo de cinc se llama ánodo. El electrodo de cobre es el cátodo.

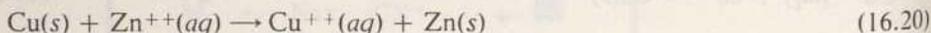
Si se conecta la pila cobre-cinc a una fuente de corriente externa, tal como la representada en la Fig. 16.6, se produce un flujo de electrones en sentido opuesto al representado en la Fig. 16.5. Las reacciones electrónicas que corresponden a la Fig. 16.6 son



y



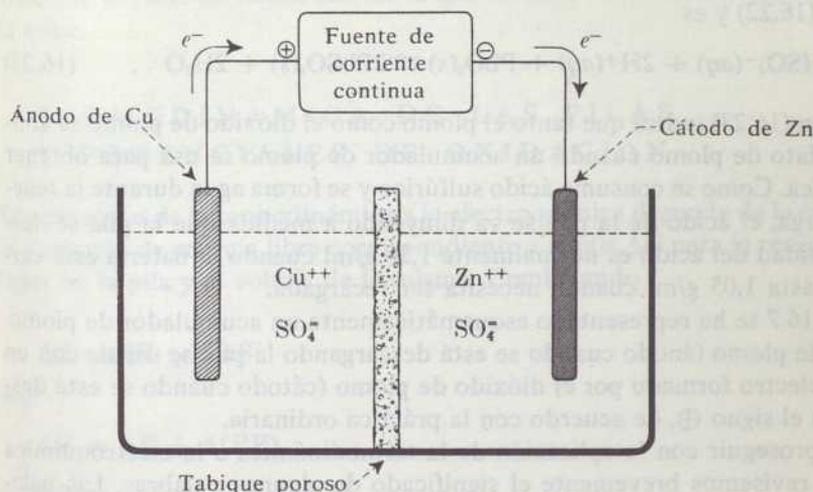
y decimos que la pila está siendo «cargada». Como el cobre se oxida, y los iones $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ se reducen, los electrodos de cobre y de cinc se llaman ánodo y cátodo respectivamente. La reacción total que tiene lugar en la pila es



que es la inversa de la (16.17).

FIGURA 16.6

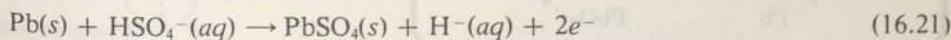
Representación esquemática de una pila Daniell en proceso de «carga». Nótese que la denominación de los electrodos es la inversa de la que aparece en la Figura 16.5.



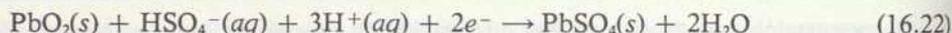
La constante de equilibrio correspondiente a la reacción (16.17) es grande. El cinc reduce espontáneamente los iones cúpricos a cobre metálico. La constante de equilibrio de la reacción inversa (16.20) es la recíproca de la constante de equilibrio correspondiente a (16.17) y es muy pequeña de acuerdo con la ir-capacidad del cobre para reducir los iones cinc acuosos a cinc metálico. La reacción espontánea (16.17) va asociada a una pila mediante la que obtenemos energía eléctrica. La (16.20) con una constante de equilibrio pequeña va asociada a una cuba en la que se consume energía eléctrica.

Una de las pilas más comunes es la denominada acumulador de plomo. En su forma más simple el acumulador de plomo está formado por una lámina de plomo y una lámina de dióxido de plomo introducidas en ácido sulfúrico, con bornes en las hojas de plomo y de dióxido de plomo para su conexión a un circuito externo. El dióxido de plomo suele estar soportado por un enrejado de plomo y el otro electrodo suele estar formado por plomo esponjoso soportado sobre una red de plomo ordinario. En la mayoría de los acumuladores de plomo que pueden adquirirse comercialmente hay varios electrodos de plomo y de dióxido de plomo conectados entre sí y mantenidos separados por separadores aisladores.

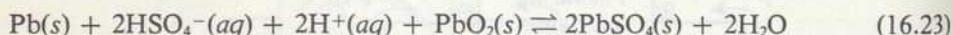
Durante la descarga de la batería, el electrodo de plomo (ánodo) se oxida, tal como indica



En el cátodo se produce una reducción representada por



La reacción total que se produce en la pila se obtiene sumando la ecuación (16.21) a la ecuación (16.22) y es



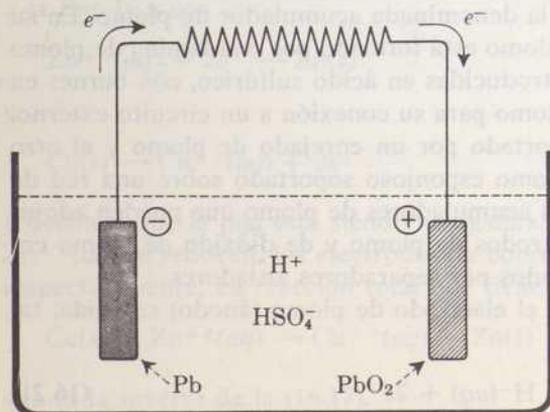
La ecuación (16.23) indica que tanto el plomo como el dióxido de plomo se convierten en sulfato de plomo cuando un acumulador de plomo se usa para obtener energía eléctrica. Como se consume ácido sulfúrico y se forma agua durante la reacción de descarga, el ácido de la pila se va diluyendo a medida que la pila se descarga. La densidad del ácido es normalmente 1,20 g/ml cuando la batería está cargada y baja hasta 1,05 g/ml cuando necesita ser recargada.

En la Fig. 16.7 se ha representado esquemáticamente un acumulador de plomo. El electrodo de plomo (ánodo cuando se está descargando la pila se señala con un signo \ominus y el electro formado por el dióxido de plomo (cátodo cuando se está descargando) con el signo \oplus , de acuerdo con la práctica ordinaria.

Antes de proseguir con la aplicación de la termodinámica a la electroquímica conviene que revisemos brevemente el significado de algunas palabras. Las palabras *cátodo* y *ánodo* van asociadas siempre a los procesos que tienen lugar en los electrodos. La oxidación va asociada al ánodo y la reducción al cátodo. Los electro-

FIGURA 16.7

Representación esquemática de un acumulador de plomo. El electrodo de plomo es el ánodo y el PbO_2 el cátodo cuando se está descargando. Cuando el acumulador está en carga, la denominación de los electrodos y el sentido de los electrones es el inverso del que indicamos.



nes fluyen a través del circuito externo desde el ánodo al cátodo. Un electrodo determinado puede funcionar como ánodo o como cátodo según que en dicho electrodo se produzca una oxidación o una reducción, lo que a su vez depende de que la pila se utilice para obligar a los electrones a fluir a través de un circuito externo o de que sea una corriente externa la que fuerza a los electrones a pasar a través de la celda.

TERMODINÁMICA DE LAS PILAS Y POTENCIALES DE OXIDACIÓN

La aplicación de la termodinámica a la electroquímica depende de la conexión entre la variación de energía libre correspondiente a la pila ΔG para la reacción que tiene lugar en la pila y el voltaje de la misma. Combinando

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11.22)$$

con

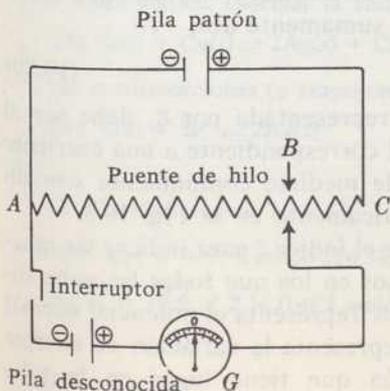
$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) \quad (10.28)$$

se obtiene

$$\Delta G = \Delta E + P\Delta V - T\Delta S \quad (16.24)$$

FIGURA 16.8

Representación esquemática de un potenciómetro simple en el que la resistencia de hilo de platino con un cursor se ajusta hasta que deje de pasar corriente por el galvanómetro G . Cuando no fluye corriente, $E_u = E_s(R_{AB}/R_{AC})$



en donde hemos escrito $P\Delta V$ en lugar de $\Delta(PV)$, porque en este caso nos ocupamos sólo de procesos que tienen lugar a presión constante. Hemos demostrado ya que

$$\Delta E = q - P\Delta V \quad (10.7)$$

en aquellos procesos que tienen lugar a presión constante, en los que únicamente se produzca trabajo PV y transferencia de calor.

En nuestro caso nos interesa tener en cuenta tanto el trabajo eléctrico como el debido a la variación de volumen PV , de modo que la ecuación que expresa el primer principio (10.7) debe escribirse

$$\Delta E = q - P\Delta V - w_{el} \quad (16.25)$$

en que w_{el} representa el trabajo eléctrico realizado por el sistema. Substituyendo la ecuación (16.25) en (16.24), se obtiene

$$\Delta G = q - T\Delta S - w_{el}. \quad (16.26)$$

Para un proceso reversible

$$q = T\Delta S \quad (11.15)$$

que se combina con (16.26), con lo que se obtiene

$$\Delta G = -w_{rev\ el}. \quad (16.27)$$

El trabajo eléctrico realizado por una pila viene dado por la cantidad de electricidad producida, multiplicada por la diferencia de potencial \mathcal{E} que provoca el desplazamiento de la corriente. La cantidad de electricidad viene dada por el producto del número de moles de electrones que participan en la reacción que se produce en la pila, multiplicado por el número de culombios por mol de electrones. Por tanto,

$$w_{el} = n\mathcal{F}\mathcal{E} \quad (16.28)$$

en que n y \mathcal{F} representan el número de moles de electrones y el faradio. Combinando (16.27) con (16.28) se obtiene la ecuación, sumamente útil,

$$\Delta G = -n\mathcal{F}\mathcal{E}. \quad (16.29)$$

expresión en la que la diferencia de potencial representada por \mathcal{E} , debe ser el potencial reversible de la pila, que es el potencial correspondiente a una corriente de intensidad cero. El potencial reversible suele medirse comúnmente con un potenciómetro que se ha representado esquemáticamente en la Fig. 16.8.

Siguiendo nuestra costumbre habitual usamos el índice ⁰ para indicar las magnitudes termodinámicas que se refieran a procesos en los que todas las sustancias se encuentren en condiciones normales. Así, \mathcal{E}^0 representa el potencial normal de la pila, llamado también fem patrón, y ΔG^0 representa la variación de energía libre en condiciones standard para la reacción que tiene lugar en la pila.

De acuerdo con (16.29),

$$\Delta G^0 = -n\mathcal{F}\mathcal{E}^0 \quad (16.30)$$

y combinando (16.30) con

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (12.39)$$

se obtiene una relación muy útil entre el potencial normal y la constante de equilibrio

$$-RT \ln K = -n\mathcal{F}\mathcal{E}^0 \quad (16.31)$$

Problema. Ejemplo 16.2

Deducir una relación numérica entre el potencial normal de una pila y la constante de equilibrio, ambas a 25°C.

La ecuación (16.31) se escribe

$$\log K = \frac{n\mathcal{F}\mathcal{E}^0}{2.303RT}$$

Los valores y las dimensiones de \mathcal{F} , R y T son: $\mathcal{F} = 23.060 \text{ cal volt}^{-1}$ (moles de electrones) $^{-1}$, $R = 1,987 \text{ cal grado}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ y $T = 298 \text{ g}$. Si se introducen estos valores en la ecuación anterior, se obtiene

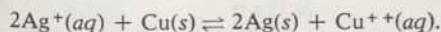
$$\log K = 16.9n\mathcal{E}^0 \quad (16.32)$$

que es la relación numérica pedida. Recordando que n es el número de moles de electrones transferidos por mol de reacción y que \mathcal{E}^0 se expresa en voltios, los lectores pueden comprobar que $\log K$ carece de dimensiones.

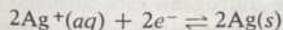
Cuando $\mathcal{E}^0 = 0$, $K = 1$; cuando \mathcal{E}^0 es positivo, K es mayor que uno y cuando \mathcal{E}^0 es negativo, K es menor que uno.

Problema. Ejemplo 16.3

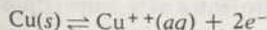
Las medidas realizadas sobre pilas construidas mediante electrodos de plata en contacto con iones $\text{Ag}^+(aq)$ y con electrodos de cobre en contacto con iones $\text{Cu}^{++}(aq)$ es $\mathcal{E}^0 = 0,462$ voltios. Calcular la constante de equilibrio correspondiente a la reacción



Las semirreacciones (o reacciones electródicas) son



y



y vemos que $n = 2$. Usando (16.32) encontramos

$$\log K = 16,9 \times 2 \times 0,462 = 15,6$$

y

$$K = 4 \times 10^{15}.$$

El elevado valor de K demuestra que los iones plata oxidarán el cobre metálico a iones cúpricos. También podemos decir que el cobre reduce los iones plata a plata metálica. El cobre es un agente reductor más fuerte que la plata y los iones plata son agentes oxidantes más fuertes que los iones cúpricos.

Al deducir la forma de la expresión de la constante de equilibrio y la ecuación termodinámica que relaciona ΔG^0 con K obtuvimos la ecuación (12.36), que podemos representar por

$$\Delta G^0 = \Delta G - RT \ln Q. \quad (16.33)$$

En la ecuación (16.33) Q es un símbolo que representa una relación de la forma de la constante de equilibrio apropiada, pero en la que intervienen *no las concentraciones de equilibrio sino las concentraciones reales o actuales en un momento dado*. Combinando (16.33) con (16.29) y (16.30), se obtiene

$$-n\mathcal{F}\varepsilon^0 = -n\mathcal{F}\varepsilon - RT \ln Q$$

que puede escribirse

$$\varepsilon^0 = \varepsilon + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln Q. \quad (16.34)$$

A 298°K, la ecuación de Nernst (16.34), se convierte en

$$\varepsilon^0 = \varepsilon + \frac{0.05916}{n} \log Q. \quad (16.35)$$

La ecuación de Nernst se utiliza en el cálculo de valores de ε^0 termodinámicamente importantes, a partir de los valores de ε medidos. Tales cálculos nos permiten medir también coeficientes de actividad. El cálculo inverso de valores de ε a partir de valores tabulados de ε^0 es importante para los químicos dedicados a la separación electrolítica de los metales de las disoluciones de sus iones.

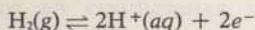
Problema. Ejemplo 16.4

Dos de los electrodos más usados en electroquímica son el electrodo de hidrógeno y el electrodo de plata-cloruro de plata, que pueden combinarse para formar la pila que hemos representado esquemáticamente en la Fig. 16.9. El electrodo de hidrógeno está formado por hidrógeno gaseoso que se hace burbujear alrededor de un conductor metálico, usualmente platino, sumergido en una disolución acuosa. El electrodo de plata-cloruro de plata está formado por plata metálica y cloruro de plata sólido en contacto entre sí y sumergidos en una disolución que contenga iones cloruro.

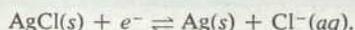
La pila representada en la Fig. 16.9 puede representarse por



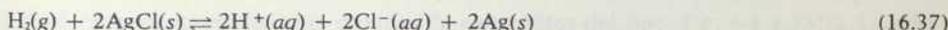
La reacción de oxidación en el ánodo es



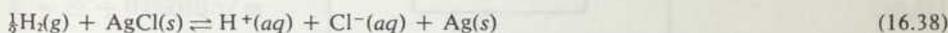
y la reacción de reducción en el cátodo es



Con lo cual la ecuación que representa el proceso que tiene lugar en la pila se podrá escribir



o



Los valores de \mathcal{E} a 25°C medidos frente a un electrodo de hidrógeno a presión de 1,0 atm son los que se incluyen en la Tabla 16.1. Evaluar \mathcal{E}^0 para la pila y calcular el coeficiente de actividad para el ácido clorhídrico 0,0539 molal.

Para la reacción (16.38), correspondiente a la pila, es $n = 1$ y

$$Q = \frac{(a_{\text{H}^+})(a_{\text{Cl}^-})}{(P_{\text{H}_2})^{1/2}}$$

representando a_{H^+} y a_{Cl^-} las actividades de los iones hidrógeno y los iones cloruro. La substitución en la ecuación de Nernst (16.35), nos da

$$\mathcal{E}^0 = \mathcal{E} + 0.05916 \log (a_{\text{H}^+})(a_{\text{Cl}^-})$$

por ser $P_{\text{H}_2} = 1$ atm. Las actividades se obtienen como productos de las concentraciones (expresada en este caso como molalidad m) y los coeficientes de actividad γ . Las concen-

TABLA 16.1

DATOS SOBRE LA FEM PARA LA PILA $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{HCl}(aq) | \text{AgCl}, \text{Ag}$
(Todos los datos se han obtenido a 25°C con $P_{\text{H}_2} = 1$ atm)

molalidad del HCl	\mathcal{E} (voltios)
0.003564	0.51527
0.004488	0.50384
0.006239	0.48747
0.008636	0.47135
0.011195	0.45861
0.02563	0.41824
0.05391	0.38222

traciones de $\text{H}^+(aq)$ y $\text{Cl}^-(aq)$ son iguales en la pila representada por (16.36). Recordando que el AgCl es sólo ligeramente soluble en disolución diluida de HCl, la ecuación de Nernst, mencionada anteriormente, adoptará la forma

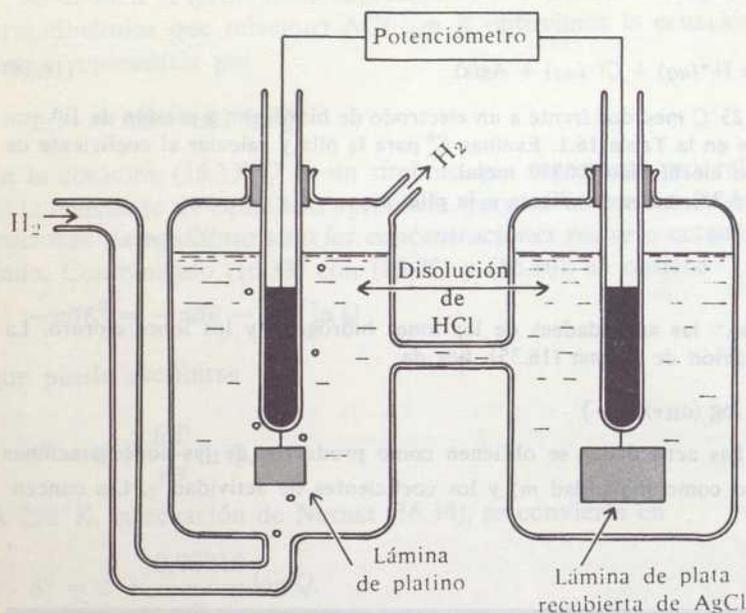
$$\mathcal{E}^0 = \mathcal{E} + 0.05916 \log m^2 \gamma^2$$

que también puede expresarse por

$$\mathcal{E} + 2 \times 0.05916 \log m = \mathcal{E}^0 - 2 \times 0.05916 \log \gamma.$$

FIGURA 16.9

Ilustración de una pila que contiene un electrodo de hidrógeno (H_2/H^+) y un electrodo de plata-cloruro de plata.



El miembro de la izquierda de esta ecuación puede representarse por \mathcal{E}' , de modo que tendremos

$$\mathcal{E}' = \mathcal{E}^0 - 0.11832 \log \gamma. \quad (16.39)$$

Si recordamos que los coeficientes de actividad se aproximan a la unidad cuando las concentraciones se aproximan a cero, deduciremos de (16.39) que extrapolando \mathcal{E}' para $m = 0$ obtendremos $\mathcal{E}' = \mathcal{E}^0$, pues $\log 1 = 0$. Por tanto, podremos representar gráficamente \mathcal{E}' en función de m y extrapolar para $m = 0$, con lo que obtendremos el valor deseado \mathcal{E}^0 . Desgraciadamente, la representación de \mathcal{E}' en función de m nos da una línea curvada que no puede extrapolarse con precisión para $m = 0$.

G. N. Lewis observó, hace ya muchos años, que $\log \gamma$ es proporcional a \sqrt{m} en el caso de que las disoluciones sean muy diluidas. Esta observación nos sugiere la posibilidad de substituir $\log \gamma$ en (16.39) por el producto de una constante multiplicada por \sqrt{m} . La gráfica lineal resultante cuando se representa \mathcal{E}' en función de \sqrt{m} puede extrapolarse con seguridad para $m = 0$, con lo que se obtendrá \mathcal{E}^0 . La constante de proporcionalidad entre $\log \gamma$ y \sqrt{m} puede calcularse a partir de la pendiente de la línea.

En 1923 Debye y Huckel, combinando ecuaciones derivadas del campo de la electrostática, de la mecánica estadística y de la termodinámica de las disoluciones, obtuvieron

$$\log \gamma = -0.511\sqrt{m} \quad (16.40)$$

para disoluciones extremadamente diluidas de electrólitos del tipo +1: -1 a 25°C. La sustitución de (16.40) en (16.39), nos da

$$\varepsilon' = \varepsilon^0 + 0.06046\sqrt{m} \quad (16.41)$$

que nos conduce a un método inspirado para extrapolar ε' y obtener ε^0 . El valor de ε' en (16.41) puede calcularse a partir de los valores medidos de ε y las molalidades correspondientes del HCl, dadas en la Tabla 16.1. Una representación gráfica de ε' en función de \sqrt{m} debe dar una línea recta de pendiente 0,06046 (en el límite de dilución extrema en que (16.40) es exactamente válida) y corta al eje de las X determinando el valor de ε^0 . La Figura 16.10 demuestra que la pendiente límite es 0,0605 y da $\varepsilon^0 = 0,2224$ voltios.

El coeficiente de actividad que se desea calcular para el HCl en una disolución 0,0539 molal se calcula a partir de la ecuación (16.39) en la forma

$$\log \gamma = \frac{\varepsilon^0 - \varepsilon'}{0.11832} = \frac{0.2224 - 0.2322}{0.11832} = -0.0828$$

y

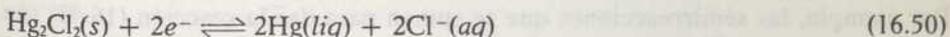
$$\gamma = 0.825.$$

Los resultados de muchas investigaciones electroquímicas se han usado en cálculos semejantes a los del problema ejemplo 16.4. Algunos de los valores calculados para ε^0 y las correspondientes reacciones en las pilas se han reunido en la Tabla 16.2.

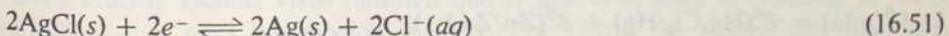
Cada una de las reacciones contenidas en la Tabla 16.2 es la suma de una reacción anódica y una reacción catódica. Las reacciones anódicas y catódicas son denominadas, en general, semirreacciones. Por ejemplo, las semirreacciones que conducen a (16.42) son



y



De forma semejante, las semirreacciones correspondientes a la pila del problema ejemplo 16.4 son la ecuación (16.49) y



Ha sido útil atribuir una parte del valor de ε^0 a cada una de las semirreacciones que sumadas dan la reacción total. Como no se ha logrado hasta la fecha medir sin ambigüedad ningún potencial electródico aislado (muchos científicos

mantiene que un potencial elctródico aislado no puede medirse), seguiremos la práctica usual de asignar arbitrariamente un valor de referencia a una semirreacción. De esta forma podrán determinarse después los potenciales relativos correspondientes a las demás semirreacciones.

Podemos definir arbitrariamente el potencial de la semirreacción



lo que está de acuerdo con las energías libres en condiciones normales que se han incluido en el Apéndice III.

La suma de los potenciales de las semirreacciones (16.49) y (16.50) debe darnos el valor de ε^0 correspondiente a la reacción (16.42), que vale 0,268 voltios. Como hemos aceptado $\varepsilon^0 = 0$ para la semirreacción H_2/H^+ escrita en (16.52), $\varepsilon^0 = 0,268$ voltios para la semirreacción $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ representada por la ecuación (16.50). De forma semejante vemos, a partir del valor de ε^0 para la pila que hemos visto en el problema ejemplo 16.4, que para la reacción (16.51) es $\varepsilon^0 = 0,222$ voltios.

TABLA 16.2

REACCIONES EN LAS PILAS Y VALORES DE ε^0 (a 25°C)		
<i>Reacciones en las pilas</i>	ε^0 (voltios)	
$\text{H}_2(g) + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) \rightleftharpoons 2\text{H}^+(aq) + 2\text{Cl}^-(aq) + 2\text{Hg}(liq)$	0.268	(16.42)
$\text{Zn}(s) + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) \rightleftharpoons \text{Zn}^{++}(aq) + 2\text{Cl}^-(aq) + 2\text{Hg}(liq)$	1.131	(16.43)
$\text{Zn}(s) + 2\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Zn}^{++}(aq) + 2\text{Cl}^-(aq) + 2\text{Ag}(s)$	0.985	(16.44)
$\text{Zn}(s) + \text{Cu}^{++}(aq) \rightleftharpoons \text{Zn}^{++}(aq) + \text{Cu}(s)$	1.100	(16.45)
$\text{Zn}(s) + 2\text{Ag}^+(aq) \rightleftharpoons \text{Zn}^{++}(aq) + 2\text{Ag}(s)$	1.562	(16.46)
$\text{Cu}(s) + 2\text{Ag}^+(aq) \rightleftharpoons \text{Cu}^{++}(aq) + 2\text{Ag}(s)$	0.462	(16.47)
$\text{Cu}^{++}(aq) + \text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{Cu}(s) + 2\text{H}^+(aq)$	0.337	(16.48)

Los potenciales normales correspondientes a las semirreacciones $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ y AgCl/Ag , dadas en la sección precedente, pueden utilizarse ahora conjuntamente con las reacciones de las pilas y los potenciales correspondientes dados en la Tabla 16.2, para evaluar los potenciales correspondientes a otras semirreacciones. Por ejemplo, las semirreacciones que se suman para dar la reacción (16.43) son la semirreacción $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$, que ya hemos escrito como ecuación (16.50), y la semirreacción Zn/Zn^{++} , que ya hemos escrito como ecuación (16.18). Como la suma de los potenciales de las semirreacciones debe ser igual al potencial de la pila,

$$\varepsilon^0(\text{pila}) = \varepsilon^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) + \varepsilon^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{++})$$

y el potencial de la semirreacción Zn/Zn^{++} será

$$\varepsilon^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{++}) = 1,131 - 0,268 = 0,763 \text{ voltios.}$$

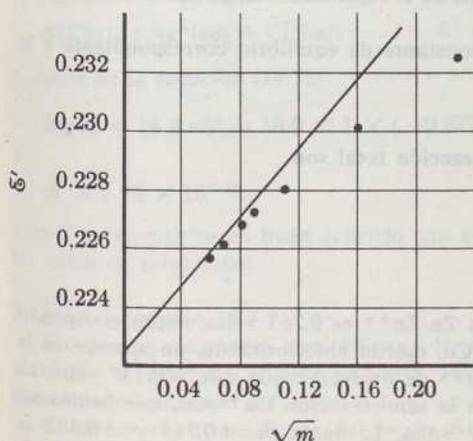
Este mismo valor correspondiente al potencial de la semirreacción Zn/Zn^{++} puede deducirse del potencial correspondiente a la reacción de la pila (16.44) y el potencial de la semirreacción $AgCl/Ag$. Además, este mismo valor es el que se obtiene a través de medidas realizadas en una pila cuya reacción es



Después, el potencial de la semirreacción Zn/Zn^{++} puede combinarse con los potenciales de las reacciones (16.45) y (16.46), con obtención de los potenciales correspondientes a las semirreacciones Cu^{++}/Cu y Ag^+/Ag . Estos dos nuevos potenciales de semirreacción pueden confirmarse al comprobar que conducen al potencial correcto para la reacción (16.47). El potencial de la semirreacción Cu^{++}/Cu puede confirmarse, además, mediante el potencial para la reacción que tiene lugar en la pila (16.48).

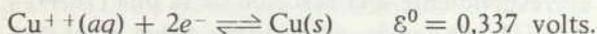
FIGURA 16.10

Representación gráfica de ϵ' en función de \sqrt{m} , tal como es sugerida por la ecuación (16.41). La línea representa la pendiente límite requerida por la ecuación de Debye-Huckel (16.40).

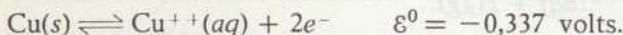


La relación entre la energía libre y el potencial ha sido dada por las ecuaciones (16.29) y (16.30). Hemos visto también que si $\Delta G^0 = X$ para la reacción $A \rightarrow B$, será $\Delta G^0 = -X$ para la reacción $B \rightarrow A$. Por tanto, los potenciales normales correspondientes a las semirreacciones que sean las inversas de las ya consideradas, serán los que se obtengan cambiando el signo a los correspondientes a las semirreacciones ya obtenidas. A partir de (16.45) y el potencial correspondiente a

la semirreacción Zn/Zn^{++} , tenemos



A partir de (16.47) y el potencial de la semirreacción Ag^{+}/Ag , obtenemos



Cualquiera de los potenciales de las semirreacciones anteriores podría haberse obtenido a partir del otro, simplemente cambiando el signo del potencial al invertir la semirreacción.

Lewis y Latimer crearon la costumbre de tabular los potenciales de las semirreacciones para las semirreacciones escritas con los electrones a la derecha, de modo que la semirreacción sea una oxidación. Tales potenciales se llaman *potenciales de oxidación*. En el Apéndice V damos una lista de semirreacciones de oxidación con sus correspondientes potenciales. Estos potenciales de oxidación tabulados pueden utilizarse de varias formas, como se apreciará en los siguientes ejemplos. Los potenciales de oxidación constituyen uno de los métodos más útiles y convenientes para sistematizar la química de las reacciones inorgánicas.

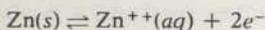
Problema. Ejemplo 16.5

Deducir de los potenciales de oxidación dados en el Apéndice V si el cinc reducirá o no a los iones cúpricos a cobre metálico.

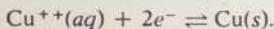
El problema puede resolverse mediante la constante de equilibrio correspondiente a la reacción



Las semirreacciones que se suman dando esta reacción total son



y



El potencial de oxidación para la semirreacción Zn/Zn^{++} es 0,763 volts, según el Apéndice V. El potencial para la semirreacción Cu^{++}/Cu , escrita anteriormente, no aparece en la lista del Apéndice V, pero sí el potencial Cu/Cu^{++} de oxidación que vale $-0,337$ volts. La reacción inversa de la de oxidación indicada es la semirreacción Cu^{++}/Cu , que hemos escrito anteriormente, cuyo potencial es $+0,337$ volts. La suma de $+0,763$ y $+0,337$ es $+1,100$ voltios, que es el valor correspondiente al \mathcal{E}^0 para la reacción dada en la Tabla 16.2.

A partir de la ecuación (16.32), se deduce

$$\log K = 16.9n\mathcal{E}^0 = 16.9 \times 2 \times 1.100 = 37.2$$

y

$$K = 1.6 \times 10^{37}.$$

Este valor tan grande para K indica que el Zn puede reducir a los iones Cu^{++} a cobre metálico, de acuerdo con la experiencia química ordinaria.

En general, la ecuación (16.32) indica que los valores grandes de \mathcal{E}^0 conducen a constantes de equilibrio grandes, mientras que los valores negativos de \mathcal{E}^0 conducen a constantes de equilibrio pequeñas.

Si el problema hubiese consistido en deducir si el Cu podría reducir los iones Zn^{++} a cinc metálico, la reacción hubiera sido

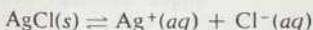


y habríamos calculado $\mathcal{E}^0 = -1.100$ voltios, como potencial de reacción a partir de los potenciales que hemos indicado. La ecuación (16.32) nos hubiera llevado a $K = 6.3 \times 10^{-16}$, lo que indica que la reducción de los iones Zn^{++} por el cobre metálico es despreciable.

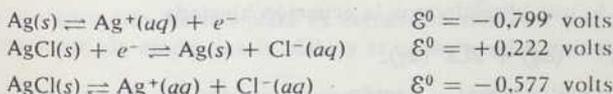
Problema. Ejemplo 16.6

Utilizando los potenciales de oxidación del Apéndice V, calcular el producto de solubilidad del cloruro de plata en agua a 25°C.

El producto de solubilidad deseado es la constante de equilibrio correspondiente a la reacción



y puede calcularse a partir del valor de \mathcal{E}^0 correspondiente a esta reacción. El potencial standard correspondiente a la semirreacción Ag/Ag^+ es -0.799 volts y el potencial standard para la semirreacción Ag/AgCl es -0.222 volts. Estos potenciales, correspondientes a las semirreacciones se combinan de la forma siguiente:



A partir de la ecuación (16.32)

$$\log K = 16.9 n \mathcal{E}^0 = 16.9 \times 1 \times (-0.577) = -9.75 = 0.25 - 10$$

y

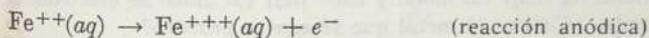
$$K = 1.78 \times 10^{-10}$$

Esta K se encuentra en buen acuerdo con el valor calculado en el Capítulo 14 a partir de los datos de solubilidad.

Problema. Ejemplo 16.7

Escribir las reacciones electródicas y la reacción de la pila representada en la Fig. 16.11 y calcular el valor de \mathcal{E}^0 para esta pila. ¿Qué efecto tendrá sobre el voltaje de la pila un aumento de la presión del cloro?

Como los electrones fluyen del ánodo al cátodo y la oxidación siempre tiene lugar en el electrodo llamado ánodo, sabemos que las reacciones en los electrodos serán



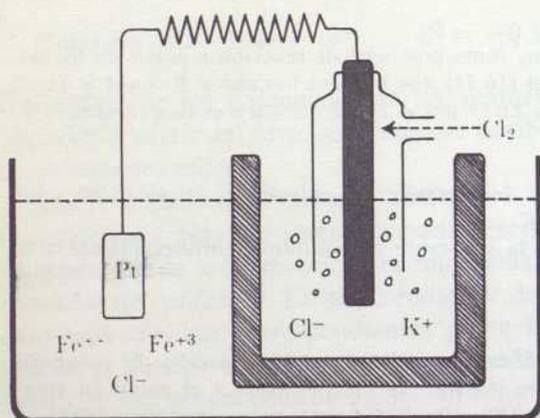
y



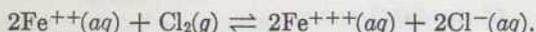
Es necesario que el número de electrones que fluyen a través del cátodo y del ánodo sea el mismo, de modo que multiplicaremos por dos la ecuación anódica anterior y la sumare-

FIGURA 16.11

Representación de una pila que hace uso de la reacción $2\text{Fe}^{++}(\text{aq}) + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{+++}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^{-}(\text{aq})$.



mos a la reacción catódica, con lo que obtendremos la ecuación ajustada



Los potenciales de oxidación son $-0,771$ y $-1,359$ volts para las semirreacciones de oxidación $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ y $\text{Cl}^{-}/\text{Cl}_2$. El valor de \mathcal{E}^0 de la reacción que necesitamos es la suma de los valores correspondientes a las semirreacciones $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ y $\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-}$, $-0,771 + 1,359 = +0,518$ volts.

La ecuación de Nernst adopta la forma

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{(\text{Fe}^{+++})^2(\text{Cl}^{-})}{(\text{Fe}^{++})^2(P_{\text{Cl}_2})}$$

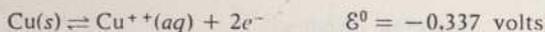
en la que los paréntesis indican actividades, que algunas veces se pueden reemplazar con suficiente aproximación por las concentraciones. El aumento de P_{Cl_2} hace decrecer el valor de Q y hace que $\log Q$ sea más negativo, con lo que aumenta \mathcal{E} .

El principio de Le Chatelier indica también que un aumento del P_{Cl_2} hace que el equilibrio de la pila se desplace hacia la derecha y que aumente el valor de \mathcal{E} .

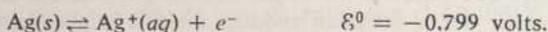
Problema. Ejemplo 16.8

Cuando una pila que contiene $\text{Ag}^{+}(\text{aq})$ 1.0 molal y $\text{Cu}^{++}(\text{aq})$ 1.0 molal se electroliza, se depositará un metal en el cátodo. ¿Cuál es el metal que se separa primero?

Los potenciales de oxidación correspondientes a las semirreacciones que tienen relación con el problema son



y



Estos potenciales indican que los iones plata son agentes oxidantes más fuertes que los iones cúpricos, o dicho de otra forma, que los iones plata se reducen más fácilmente que los iones cobre. Como los iones plata se reducen más fácilmente que los iones cúpricos, la plata se depositará antes que el cobre. El depósito de la plata sobre el cátodo continuará hasta que la concentración de iones plata sea tan pequeña que el potencial necesario para depositarlos sea mayor que el necesario para que se deposite cobre.

Problema. Ejemplo 16.9

Refiriéndonos a la electrólisis descrita en el Problema 16.8, ¿cuál será la concentración de iones $\text{Ag}^+(\text{aq})$ cuando empiece a depositarse cobre?

Aplicaremos la ecuación de Nernst para calcular la concentración de iones plata que hagan el potencial $\mathcal{E} = -0,337$ voltios para la semirreacción $\text{Ag}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + e^-$.

La ecuación de Nernst se escribe

$$-0,799 = -0,337 + 0,05916 \log (\text{Ag}^+)$$

que se resuelve dando

$$\log (\text{Ag}^+) = -7,8 = 0,2 - 8$$

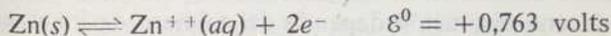
y, por tanto,

$$(\text{Ag}^+) = 1,6 \times 10^{-8} \text{ molal.}$$

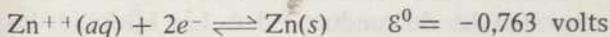
La concentración de ion plata es extraordinariamente pequeña cuando el cobre empieza a depositarse, de modo que la plata y el cobre pueden separarse eficazmente por electrólisis.

Gran parte del estudio precedente sobre electroquímica ha supuesto el manejo de potenciales de las pilas y potenciales de semirreacciones. Los potenciales de las semirreacciones se han definido de una forma particular, de modo que puedan utilizarse fácilmente para relacionar los valores de \mathcal{E}^0 tabulados con las constantes de equilibrio y los potenciales de las pilas. Estos potenciales de las semirreacciones pueden deducirse partiendo de los potenciales medidos para las pilas, a partir de las constantes de equilibrio, de las energías libres de formación o a partir de datos combinados de ΔH^0 e ΔS^0 .

Algunos científicos, particularmente en Europa, utilizan *potenciales electródicos* en lugar de *potenciales de semirreacción*. El convenio de signos llamado europeo se refiere a los *potenciales electródicos*, mientras que el convenio americano o de Latimer se refiere a potenciales de semirreacción. Hemos escrito



y



porque hemos estado hablando de *potenciales de semirreacción*. Por otra parte, el *potencial electródico standard* de un electrodo formado por cinc introducido en una disolución acuosa de iones cinc es $\ominus 0,763$ volts, con independencia de la

forma en que escribamos la semirreacción. El potencial del electrodo de cinc ha sido representado por $\ominus 0,763$ volts para subrayar que el potencial es negativo en sentido eléctrico. El potencial para la semirreacción Zn^{+2}/Zn ha sido representado por $-0,763$ volts, porque es negativo en sentido algebraico.

CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

La conductividad eléctrica del agua pura es baja y no es afectada prácticamente por la adición de no-electrólitos, tales como el metanol, el etanol, la acetona o la sacarosa. Las disoluciones de ácidos, bases y sales son mejores conductoras que el agua pura, ya que estos solutos suministran iones que pueden actuar como agentes de transporte de la corriente. La conductividad de una disolución electro-lítica depende de la naturaleza y la concentración de las especies que aparecen como solutos en la disolución.

La conductividad depende de la concentración de los electrólitos, en gran parte porque la concentración de electrólito determina el número de iones en un volumen determinado de la disolución contenida entre los electrodos. La conductividad depende también de la concentración, porque los iones ejercen interacciones unos sobre otros. De acuerdo con la ley de Coulomb, la interacción eléctrica entre los iones es grande cuando los iones son portadores de cargas altas, cuando se encuentran cerca y cuando el disolvente tiene una constante dieléctrica baja.

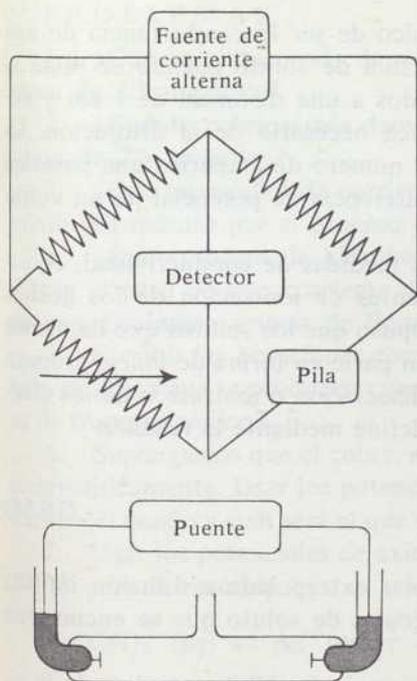
Las interacciones eléctricas entre los iones son la causa primaria del comportamiento no ideal de las disoluciones de electrólitos. Esta desviación del comportamiento no ideal es a su vez causante de las desviaciones observadas con respecto a la ecuación ideal (7.19) de los descensos de los puntos de congelación. Expresado de otra forma, el comportamiento no ideal causado por las interacciones eléctricas es en gran parte causante de las desviaciones de los coeficientes de actividad de los solutos iónicos con respecto a la unidad. Por tanto, los datos de conductividad pueden utilizarse para calcular los coeficientes de actividad de los electrólitos. Los coeficientes de actividad calculados a partir de datos de conductividad se encuentran en un excelente acuerdo con los coeficientes de actividad determinados a partir de las depresiones de los puntos de congelación, de los datos procedentes de las medidas en las pilas y de las medidas de equilibrios químicos.

Como la conductividad de una disolución depende del número de iones presentes en una determinada cantidad en dicha disolución, las constantes de equilibrio correspondientes a la ionización de los ácidos débiles pueden ser evaluadas a partir de los resultados de las medidas de conductividad. Las solubilidades de las sales poco solubles, tales como el AgCl y el BaSO_4 , han sido determinadas a partir de los resultados de medidas de conductividad.

Los investigadores de las conductividades eléctricas de las disoluciones suelen utilizar aparatos como los representados esquemáticamente en la Fig. 16.12. Se

FIGURA 16.12

Aparato básico para las medidas de conductividad. El diagrama representa un puente de Wheatstone y una célula de conductividades.



mide la resistencia eléctrica de la disolución contenida en la pila que se utiliza para calcular la *conductancia*, recíproca de la resistencia. La conductancia se expresa en ohm^{-1} , algunas veces indicados como *mho*. La resistencia y la conductancia obtenidas a partir de las medidas realizadas en una disolución determinada dependen tanto de la naturaleza de la disolución como de la geometría de la pila y de los electrodos. Por ello, resulta útil definir la *resistencia específica* y la *conductancia específica*. La resistencia específica es la resistencia de un cubo de electrolito que tenga un centímetro de arista. La conductancia específica es el recíproco de la resistencia específica y tiene las dimensiones $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Las pilas de conductividad se calibran realizando medidas con disoluciones patrón de conductividad específica conocida. Las células usadas originalmente para determinar la conductividad de las disoluciones standard fueron calibradas por G. Jones y otros, utilizando mercurio como líquido conductor.

La conductancia molar Λ (letra griega lambda mayúscula), se define en función de la conductancia específica L y la molaridad, según la ecuación

$$\Lambda = 1000 \frac{L}{M} \quad (16.53)$$

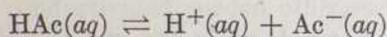
La conductancia molar tiene el significado físico de ser la conductancia de una cantidad de disolución tal que contenga una mol de soluto cuando se mida la conductancia entre electrodos paralelos, situados a una distancia de 1 cm y suficientemente grande para contener el volumen necesario de la disolución. La conductancia molar es numéricamente igual al número de amperios que pasarían a través de tal célula cuando se aplique una diferencia de potencial de un voltio entre los electrodos.

Entre las muchas aplicaciones útiles de las medidas de conductividad, consideraremos solamente el cálculo de las constantes de ionización de los ácidos. En 1887 Arrhenius, que fue el primero que propuso que los solutos que llamamos electrólitos se encuentran en disolución en gran parte en forma de iones, propuso también un método para calcular el grado de disociación o ionización de los electrólitos débiles. El grado de disociación α se define mediante la relación

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad (16.54)$$

en que Λ_0 es el valor de la conductancia molar extrapolada a dilución infinita (concentración cero). α es la fracción de moléculas de soluto que se encuentran disociadas.

El cálculo de la constante de ionización de un ácido débil se realiza de la siguiente forma en el caso del ácido acético



y

$$K = \frac{(\text{H}^+)(\text{Ac}^-)}{(\text{HAc})}$$

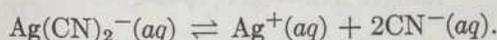
Si se disuelven M moles de ácido acético en una cantidad suficiente de agua para obtener un litro de disolución, y llamamos α al grado de disociación de esta disolución, la concentración de iones hidrógeno es αM . La concentración de iones acetato es también αM y la de moléculas de ácido acético no disociadas $(1 - \alpha)M$. La substitución de estos valores en la expresión de la constante de equilibrio anterior nos da

$$K = \frac{(\alpha M)(\alpha M)}{(1 - \alpha)M} = \frac{\alpha^2 M}{1 - \alpha} \quad (16.55)$$

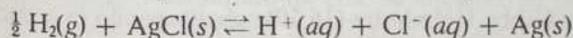
Aplicando (16.55) a los datos de conductividad correspondientes a las disoluciones diluidas de ácido acético en agua se obtiene un valor para K que se encuentra en excelente acuerdo con el que se obtiene a partir de medidas de f.e.m. y conduce a la determinación de la actividad de los iones hidrógeno.

PROBLEMAS

1. ¿Cuánta plata puede depositarse en diez minutos por una corriente continua de 2,5 amperios?
2. ¿Cuánto cobre puede depositarse en diez minutos por una corriente continua de 2,5 amperios?
3. ¿Qué intensidad de corriente será necesaria para producir 10 Kgs de aluminio por minuto por el proceso de Hall?
4. ¿Qué volumen de hidrógeno medido a 298°K y 1,5 atm se produce mediante el paso de una corriente de 2,3 amperios durante cinco metros a través de una disolución acuosa de fluoruro sódico?
5. Escribir las ecuaciones correspondientes a la reacción anódica y a la reacción catódica que se producen cuando se somete a electrólisis una disolución acuosa de fluoruro sódico?
6. Supongamos que el cobre, mezclado con plata y con cinc, se ha de purificar electrolíticamente. Usar los potenciales de oxidación para predecir qué metal quedará en el ánodo y cuál será el que se disolverá, pero no será reducido en el cátodo.
7. Usar los potenciales de oxidación para calcular la constante de equilibrio a 298°K para la reacción



8. Escribir las ecuaciones correspondientes a las reacciones electródicas y a la reacción que tiene lugar en una pila para el acumulador de plomo, en función de los iones SO_4^{2-} en lugar de los HSO_4^- . Sugerir pruebas que indiquen que es más realista escribir estas ecuaciones en función de HSO_4^- que en función de SO_4^{2-} .
9. Hemos encontrado en el problema ejemplo 16.4 que $\mathcal{E}^0 = 0,2224$ volt a 298°K para una pila en la que la reacción que tiene lugar es



Realizando investigaciones semejantes a otras temperaturas se demuestra que \mathcal{E}^0 para esta pila decrece 0,000645 volt/grado. Calcular ΔH^0 para la reacción que tiene lugar en la pila y compararla con ΔH^0 calculado a partir de los calores de formación en el Apéndice III.

Diferenciando la ecuación (16.30) con respecto a la temperatura a presión constante, obtendremos

$$\frac{d\Delta G^0}{dT} = -n\mathcal{F} \frac{d\mathcal{E}^0}{dT} \quad (16.56)$$

La ecuación (12.64) puede escribirse

$$\frac{d\Delta G^0}{dT} = -\Delta S^0$$

y combinarse con la ecuación (16.56), dando

$$-\Delta S^0 = -n\mathcal{F} \frac{d\varepsilon^0}{dT}. \quad (16.57)$$

La ecuación (11.22) puede resolverse con respecto a ΔS^0 obteniendo

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}$$

que combinada con la ecuación (16.57) nos da

$$\frac{\Delta H^0}{T} - \frac{\Delta G^0}{T} = n\mathcal{F} \frac{d\varepsilon^0}{dT}. \quad (16.58)$$

Reemplazando ΔG^0 por $-n\mathcal{F}\varepsilon^0$ en (16.58) se obtendrá

$$\frac{\Delta H^0}{T} + \frac{n\mathcal{F}\varepsilon^0}{T} = n\mathcal{F} \frac{d\varepsilon^0}{dT}$$

que puede transformarse en

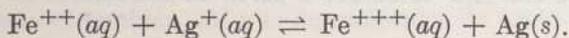
$$\Delta H^0 = n\mathcal{F} \left(T \frac{d\varepsilon^0}{dT} - \varepsilon^0 \right). \quad (16.59)$$

La ecuación (16.59) se llama ecuación de Gibbs-Helmholtz.

10. Usar la ecuación (16.57) para calcular el valor de ΔS^0 para la reacción que tiene lugar en la pila del problema 9. Después, calcular ΔG^0 a partir del valor dado de ε^0 y finalmente usar ΔS^0 y ΔG^0 en la expresión $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ para calcular el valor de ΔH^0 para la reacción que tiene lugar en la pila.

11. Derivar la ecuación de Gibbs-Helmholtz (16.59) substituyendo la ecuación (16.57) en $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$.

12. Usar los potenciales de oxidación para calcular la constante de equilibrio a 25°C de la reacción



13. Usando la constante de equilibrio del problema 12 y suponiendo que todos los coeficientes de actividad sean la unidad, calcular las concentraciones de $\text{Ag}^+(\text{aq})$, $\text{Fe}^{++}(\text{aq})$ y $\text{Fe}^{+++}(\text{aq})$ después de haber añadido un exceso de plata metálica a una disolución que originalmente contenía $\text{Fe}^{+++}(\text{aq})$ 0,05 molar.

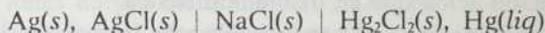
14. Usar los potenciales de oxidación para calcular la constante de equilibrio a 25°C para la reacción



Explicar la relación entre la constante de equilibrio para esta reacción y la de la reacción estudiada en el problema ejemplo 16.3.

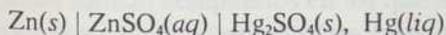
15. Un electrodo de una pila está formado por una mezcla de mercurio y cloruro mercurioso, Hg_2Cl_2 , en contacto con ácido clorhídrico acuoso. Recordemos que el Hg_2Cl_2 es solo poco soluble en agua. El otro electrodo está formado por un hilo de aleación platino-iridio introducido en la misma disolución de ácido clorhídrico, a través del cual se burbujea cloro en torno al filamento. (a) Dibujar un esquema de esta célula. Indicar el sentido de la corriente de electrones, cuando la pila actúa generando una corriente. (b) Escribir las reacciones anódica y catódica y la reacción que tiene lugar en la pila. (c) Usar los potenciales de oxidación, calcular el potencial normal de la pila y la energía libre de formación del cloruro mercurioso.

16. ¿Cuál es el potencial de la pila representada por:



independiente de la concentración del cloruro sódico acuoso?

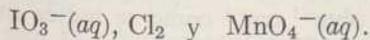
17. Usar los datos referentes a las energías libres de formación del Apéndice III para calcular el valor de \mathcal{E}^0 a 298°K para la pila representada por el diagrama



18. Cuando la concentración del sulfato de cinc acuoso de la pila descrita en el problema 17 es 1,0 molar, el valor de \mathcal{E} medido a 25°C es 1,456 volts. Calcular el coeficiente de actividad correspondiente al sulfato de cinc 1,0 molar.

19. Un electrodo de una pila está formado por una lámina de cinc introducida en una disolución de sulfato de cinc. El otro electrodo está formado por una lámina de hierro introducida en una disolución de sulfato ferroso. Las disoluciones de sulfato ferroso y de sulfato de cinc se encuentran separadas por un tabique poroso. (a) Escribir la reacción anódica, la reacción catódica y la reacción de la pila cuando ésta se encuentra suministrando corriente. (b) Indicar el sentido de la corriente de electrones en el circuito externo de un diagrama esquemático que represente a esta pila.

20. Usando las ecuaciones de las semi-reacciones adecuadas y el principio de Le Chatelier, predecir el efecto que tendrá un aumento de la acidez sobre el poder oxidante de los siguientes reactivos



21. ¿Cuáles de entre las siguientes reacciones pueden utilizarse como fuentes de energía eléctrica?

- (a) $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{Br}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{Br}_2(\text{liq})$
- (b) $2\text{Ag}(\text{s}) + \text{Zn}^{++}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s})$
- (c) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- (d) $\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{Br}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq}) + \text{Br}_2(\text{liq})$

22. Indicar, mediante diagramas en que se representen los electrodos y las disoluciones, su disposición en pilas en las que puedan verificarse las siguientes reacciones:

- (a) $\text{Cu}(\text{s}) + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{++}(\text{aq}) + 2\text{Ag}(\text{s})$
- (b) $\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{Fe}^{+++}(\text{aq}) \rightarrow 3\text{Fe}^{++}(\text{aq})$

Indicar en los diagramas el sentido del flujo de electrones cuando las pilas suministran corriente. Escribir las reacciones anódica y catódica para estas pilas cuando están siendo cargadas.

23. Explicar las causas de que el ion $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ sea un agente oxidante más poderoso en disolución ácida que en disolución básica.

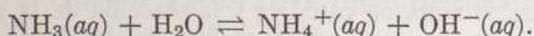
24. Latimer ha estimado que la energía libre de formación del ion $\text{Pu}^{+++}(\text{aq})$ es $-140,5$ kcal/mol.

- (a) Calcular el potencial normal para la semi-reacción



- (b) ¿Se disolverá el plutonio metálico en $\text{H}^+(\text{aq})$ 1,0M?
- (c) Describir con detalle cómo puede medirse el potencial $\text{Pu}/\text{Pu}^{+++}$.
- (d) ¿Qué medidas podrían proporcionarnos datos termodinámicos que puedan utilizarse para calcular con confianza la energía libre de formación del $\text{Pu}^{+++}(\text{aq})$?

25. La conductancia molar del amoníaco 0,001 molar en agua, a 25°C es 34,0 y el valor de la conductancia molar extrapolada en dilución infinita es 271,4. Calcular la constante de equilibrio correspondiente a la reacción



26. La resistencia eléctrica R de un conductor uniforme se expresa por

$$R = \frac{\rho \ell}{A}$$

siendo ρ , ℓ y A la resistencia específica, la longitud y la sección del conductor. Recordando que la conductancia específica L es el recíproco de la resistencia específica, demostrar que las dimensiones de L son $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ como se indica en el texto.

QUÍMICA DE ALGUNOS NO METALES

INTRODUCCIÓN

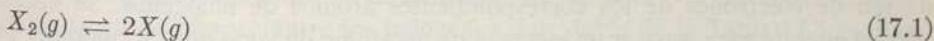
Este capítulo se ocupará de parte de la química de cinco no-metales: flúor, cloro, bromo, yodo y nitrógeno. Como se hace notar, dada la distribución de los elementos del Sistema Periódico, los átomos de los halógenos tienen la propiedad de alcanzar la configuración electrónica s^2p^6 del gas noble que les sigue, capturando un electrón. Los iones haluro resultantes F^- , Cl^- , Br^- y I^- son componentes de muchos compuestos iónicos. De forma semejante los átomos de nitrógeno adquieren la configuración electrónica del gas noble que le sigue, neón, capturando tres electrones y transformándose en ion nitruro N^{3-} .

Excepto por lo que respecta al flúor, todos los no metales estudiados en este capítulo forman compuestos en los que les es asignado un estado de oxidación positivo. Son ejemplos, compuestos, tales como el $NaOCl$, $KBrO_3$, I_2O_5 y $NaNO_2$. En algunos casos es posible comprender la química de éstos y de otros compuestos en función de las configuraciones electrónicas, electroafinidades, etc. Más frecuentemente sus propiedades se interpretan en función de las potenciales de oxidación, las energías libres de formación y las constantes de equilibrio.

Los halógenos y el nitrógeno forman muchos compuestos importantes con el carbono. Las fórmulas electrónicas (de orbitales atómicas o de teoría de pares localizados) combinadas con la teoría de la resonancia nos permiten comprender buena parte de la química de estos compuestos dotados de enlaces covalentes.

HALÓGENOS

El flúor, cloro, bromo y yodo existen normalmente en forma de moléculas diatómicas. A altas temperaturas se produce su disociación, tal como indica



en que X_2 y X representan una molécula de halógeno y el correspondiente átomo de halógeno. Los resultados de las medidas espectroscópicas y de PVT se han usado

para el cálculo de las constantes de equilibrio de las reacciones de tipo (17.1). Se han representado los valores de $\log K$ a varias temperaturas en función de $1/T$. Las pendientes de las líneas resultantes dan los valores del ΔH^0 de disociación de los halógenos.

Todos los halógenos son agentes oxidantes, pues pueden ser reducidos a iones haluro en estado de oxidación -1 , representados en general por X^- . Ordinariamente los halógenos se preparan por oxidación de los iones haluro, electroquímicamente en el caso del flúor o química o electroquímicamente en el caso de los demás. El yodo se produce también por reducción de los compuestos que contengan al yodo en un estado de oxidación positivo.

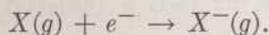
TABLA 17.1

ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS HALÓGENOS

Halógeno	P.F. (°C)	P.Eb (°C)	ΔH^0_{dis} (Kcal/mol)	Electroaf. de los átomos (Kcal/mol)	Color
flúor	-223	-188	+37.7	-83.5	amarillo pálido
cloro	-102	-35	+58.0	-87.3	verde amarillo
bromo	-7	+58	+46.1	-82.0	rojo pardo
yodo	+113	+183	+36.1	-75.7	violeta

Los puntos de fusión y de ebullición de los halógenos aumentan al pasar del F_2 al I_2 como puede predecirse dado el aumento de las fuerzas intermoleculares de van der Waals, a consecuencia del aumento del número de electrones por molécula. Además, y como consecuencia de que la parte externa de la nube electrónica queda retenida con menos fuerza (como se manifiesta por la disminución de las energías de ionización), cuando pasamos del flúor al yodo, el aumento resultante de polarizabilidad contribuye también al aumento de las fuerzas intermoleculares de van der Waals.

Las electroafinidades de los halógenos son los valores de ΔH^0 para procesos del tipo



Los colores de los halógenos nacen como consecuencia de la absorción de la luz visible que excita uno o más electrones hasta niveles energéticos más altos. Las energías necesarias para la excitación de los electrones en las moléculas de halógeno siguen una marcha paralela a la de las energías necesarias para la eliminación de electrones de los correspondientes átomos de halógenos. Se necesita menos energía para separar un electrón de un átomo de yodo que de cualquier otro átomo de halógeno y también se necesita menos energía para excitar un electrón desde un estado de energía a otro superior en una molécula de yodo que en cual-

quier otra molécula de halógeno. El yodo, por tanto, absorbe una energía relativamente baja (baja frecuencia, larga longitud de onda) luz de color amarillo-verde y presenta color violeta. El flúor absorbe en un campo de energía más alta (frecuencia más alta, longitud de onda más corta), luz de color violeta y aparece con color amarillo.

El valor del ΔH^0 correspondiente a la disociación del flúor es considerablemente más bajo que el de los demás halógenos. Se ha sugerido que el enlace F—F es más débil que los enlaces Cl—Cl, Br—Br o I—I como consecuencia de la considerable repulsión que existe entre los electrones no enlazantes en la molécula F_2 y posiblemente también a causa de que los enlaces en las moléculas de Cl_2 , Br_2 e I_2 se encuentran robustecidos por poseer un cierto carácter de doble enlace debido al uso de orbitales d (véase en el capítulo 18 un estudio más detallado referente a estas orbitales d). En cualquier caso la gran reactividad del F_2 puede atribuirse parcialmente a la debilidad relativa del enlace F—F.

El cloro, bromo y yodo son agentes oxidantes de uso frecuente, muchas veces en disolución acuosa. Como el flúor oxida al agua, no se usa mucho en química en disoluciones acuosas. En la Tabla 17.2 se dan los valores correspondientes a sus potenciales de oxidación

TABLA 17.2

POTENCIALES DE OXIDACIÓN STANDARD
O NORMALES DE LOS HALÓGENOS (25°C)

$F^-(aq) \rightleftharpoons \frac{1}{2}F_2(g) + e^-$	$\mathcal{E}^0 = -2.87 V$	(17.2)
$Cl^-(aq) \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2(g) + e^-$	$\mathcal{E}^0 = -1.36 V$	(17.3)
$Br^-(aq) \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2(l) + e^-$	$\mathcal{E}^0 = -1.07 V$	(17.4)
$I^-(aq) \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + e^-$	$\mathcal{E}^0 = -0.54 V$	(17.5)

Los potenciales de oxidación correspondientes a las semi-reacciones entre (17.2) y (17.5) indican que el flúor es el agente oxidante más fuerte entre los halógenos y que los iones fluoruro son más difíciles de oxidar que los demás iones haluro. El yodo es el agente de oxidación más débil de los halógenos y los iones yoduro son más fáciles de oxidar que los demás iones haluro. El flúor es capaz de oxidar a los iones $Cl^-(aq)$, $Br^-(aq)$ y $I^-(aq)$. El cloro puede oxidar a los iones $Br^-(aq)$ e $I^-(aq)$, pero no puede oxidar a los iones $F^-(aq)$.

Las tendencias en los potenciales de oxidación de los halógenos pueden comprenderse en función de ciclos termodinámicos como los examinados en el Capítulo 15. Consideraremos los valores de ΔH^0 que damos en la Tabla 17.3.

De acuerdo con los potenciales de oxidación de la Tabla 17.2 el flúor es el agente oxidante más poderoso entre los halógenos. Los datos de la Tabla 17.3 indican que la reacción $F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$ es más exotérmica que las reacciones correspondientes de los demás halógenos. Los potenciales de oxidación indican que el

yodo es el agente oxidante más débil entre halógenos y los datos de la Tabla 17.3 indican que la semi-reacción I_2/I^- es la menos exotérmica entre las semi-reacciones X_2/X^- . Recordando que $\Delta G^0 = -n\mathcal{F}\mathcal{E}^0$ y que ΔG^0 se puede a veces substituir aproximadamente por ΔH^0 , vemos que los datos termoquímicos de la Tabla 17.3 explican las tendencias en los potenciales de oxidación de los halógenos. (Nótese que al usar la relación $\Delta G^0 = -n\mathcal{F}\mathcal{E}^0 \cong \Delta H^0$, las reacciones consideradas en la Tabla 17.3 son las inversas de las consideradas en la Tabla 17.2).

Los valores dados en la Tabla 17.3 para $2X^-(g) \rightleftharpoons 2X^-(aq)$ son el doble de los valores de los calores de hidratación de los correspondientes iones haluro. Estos calores de hidratación se calculan como el calor de formación en condiciones normales del ion $X^-(aq)$ menos el calor de formación en condiciones normales del ion $X^-(g)$. Los demás valores de la Tabla 17.3 pueden calcularse a partir de los calores de disociación, sublimación, etc.

TABLA 17.3

DATOS DE ΔH^0 para los procesos $X_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2X^-(aq)$ (a 25°C)				
(Todos los datos se expresan en kcal/mol.)				
	F	Cl	Br	I
$X_2(s) \rightleftharpoons X_2(g)$	—	—	—	+14.9
$X_2(liq) \rightleftharpoons X_2(g)$	—	—	+7.3	—
$X_2(g) \rightleftharpoons 2X(g)$	+37.7	+58.0	+46.1	+36.1
$2X(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2X^-(g)$	-167.0	-174.6	-164.0	-151.4
$2X^-(g) \rightleftharpoons 2X^-(aq)$	-28.0	+36.6	+52.8	+73.7
$X_2(\text{cond. normales}) + 2e^- \rightleftharpoons 2X^-(aq)$	-157.3	-80.0	-57.8	-26.7

Los datos de la Tabla 17.3 demuestran que en gran parte la tendencia en los calores de hidratación es lo que explica la tendencia en los valores de ΔH^0 para los valores correspondientes a las semi-reacciones X_2/X^- . Los calores de hidratación aumentan algebraicamente al pasar del F^- al I^- . Es decir, la hidratación del F^- es la más exotérmica ($-\Delta H$) y la hidratación del I^- la menos exotérmica. Esta tendencia es la que se deduce del tamaño de los iones, que aumenta al pasar de F^- a I^- . La carga negativa más concentrada del ion F^- entra en interacciones más intensas con los dipolos del agua que la carga menos concentrada en los iones I^- , con lo que se produce un calor de hidratación más exotérmico para el F^- que para los iones haluro mayores.

En la Tabla 17.3 se dan los calores de hidratación calculados a partir de los calores de formación, que son endotérmicos para los iones Cl^- , Br^- y I^- , mientras que deberíamos haber esperado que fueran exotérmicos como consecuencia del hecho de que todos los ca-

lores de hidratación de los iones que hemos considerado en el Capítulo 15 son exotérmicos. Esta aparente anomalía es causada por nuestra elección arbitraria de $\Delta H_f = 0$ para el ion $H^+(aq)$ y la consecuencia inmediata de que el valor de $\Delta H_{hid}^0 = -367,1$ kcal/mol para la hidratación de H^+ . La elección arbitraria de los calores de formación e hidratación del ion halógeno se tuvo que realizar a causa de que no se han realizado experimentos que permitan determinar los calores de formación o hidratación de los iones aislados. Las experiencias solamente nos proporcionan sumas de los calores de formación e hidratación para pares de iones de cargas opuestas y diferencias entre los calores de formación e hidratación para pares de iones de la misma carga.

Sabemos que los calores de hidratación dados en la Tabla 17.3 son incorrectos como valores absolutos, pero nos permiten calcular correctamente las diferencias en los calores de hidratación entre cualquier par de iones haluro. Como en termodinámica es más frecuente el manejo de diferencias que el de valores absolutos, la ausencia de conocimientos de confianza acerca de los calores absolutos de hidratación no siempre tienen importancia.

Sobre 1920 Fajans, Born y Haber reconocieron por vez primera cómo el conocimiento de las energías de hidratación podía resultar útil en la comprensión de la termodinámica de las reacciones en disolución, para lo que no es necesario el conocimiento de los valores absolutos de las energías de hidratación. Después, estos mismos autores, seguidos por Latimer, Pitzer, Franck, Stokes y otros, reconocieron que el conocimiento de los calores de hidratación absolutos (también de las energías libres y las entropías de hidratación) podía arrojar considerable luz acerca de la naturaleza de la interacción de los iones con el disolvente que los rodea.

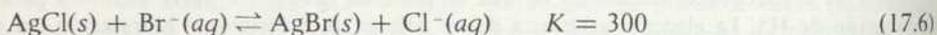
Uno de los métodos para obtener los valores absolutos de las energías de hidratación se ha basado en el cálculo teórico del valor de ΔH de hidratación de un ion, seguido del cálculo termodinámico de los calores de hidratación deseados de los demás iones. La dificultad con que tropieza este método es que el agua es un líquido complicado y en consecuencia las interacciones entre los iones y las moléculas de agua no se acaban de comprender bien. Otro procedimiento consiste en desdoblar los calores de hidratación conocidos con confianza para pares de iones, de modo que las energías de hidratación aisladas que resulten sean exotérmicas y de magnitud razonable como debe esperarse dadas las consideraciones de tamaño y carga de los iones. La dificultad de este procedimiento radica en que aun cuando sepamos qué es lo que debemos esperar cualitativamente son pocos los conocimientos cuantitativos correspondientes.

HALUROS

Las propiedades químicas y físicas de los haluros varían enormemente. Muchos haluros son muy solubles en agua; para otros se presentan solubilidades inferiores a 10^{-5} molales. Muchos haluros tienen puntos de fusión elevados. Otros tienen puntos de fusión próximos a la temperatura ambiente. La mayoría de los haluros que tienen puntos de ebullición altos son buenos conductores de la electricidad en estado fundido; la mayoría de los haluros que tienen puntos de fusión bajos son malos conductores en estado fundido.

El cloruro, bromuro y yoduro de plata son compuestos poco solubles en agua. El amoníaco acuoso disuelve fácilmente al $AgCl$ formando el ion complejo $Ag(NH_3)_2^+(aq)$. El bromuro de plata es menos soluble en amoníaco acuoso que el

AgCl y el AgI es aún menos soluble. El tratamiento del AgCl con $\text{Br}^-(aq)$ produce AgBr y $\text{Cl}^-(aq)$, tal como indica



La adición de $\text{I}^-(aq)$ a AgCl(s) o a AgBr(s) produce AgI(s). Estas observaciones demuestran que las solubilidades y productos de solubilidad varían en el orden $\text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$.

Los productos de solubilidad de los haluros de plata han sido evaluados a partir de los datos de solubilidad y de potenciales de oxidación para las semirreacciones AgX/Ag . Los calores de disolución se han calculado a partir de la relación $d \ln K/dT = \Delta H^0/RT$ y se han evaluado también a partir de los calores de precipitación determinados calorimétricamente. Los productos de solubilidad del AgCl, AgBr y AgI tienen los valores que se dan en la Tabla 17.4, conjuntamente con los valores de ΔG^0 y ΔH^0 para la reacción de disolución representada por



Los datos de K_{ps} que se dan en la Tabla 17.4 se encuentran de acuerdo con la afirmación establecida anteriormente acerca de las solubilidades relativas de los haluros de plata. Las energías libres de disolución calculadas a partir de $\Delta G^0 = -RT \ln K_{ps}$, se encuentran, como es natural, en el mismo orden que las solubilidades y los productos de solubilidad. Los valores de $\Delta H^0_{17.7}$ son también del mismo orden y explican las tendencias que se observan en las energías libres de disolución, productos de solubilidad y solubilidades.

TABLA 17.4

DATOS DE SOLUBILIDAD REFERENTES A LOS HALUROS DE PLATA (25 °C)

Haluro de plata	K_{ps}	$\Delta G^0_{17.7}$ (kcal/mol)	$\Delta H^0_{17.7}$ (kcal/mol)
AgCl	1.8×10^{-10}	+13.3	+15.6
AgBr	4.1×10^{-13}	+16.8	+20.2
AgI	5.2×10^{-17}	+21.9	+26.8

En la Tabla 17.5 se dan las energías reticulares y los calores de hidratación calculados a partir de los calores de formación.

El lector debe realizar los cálculos correspondientes para un haluro alcalino (p. ej., NaCl) y compararlos con los datos de la Tabla 17.5.

Los datos de esta tabla indican que las energías reticulares y los calores de hidratación varían con signo opuesto al pasar del AgCl al AgI. Como debe esperarse, a partir de los tamaños de los iones haluro, se necesita más energía para convertir el AgCl(s) en iones gaseosos que la que se necesita en el caso del AgI(s).

lo que tiende a hacer que el cloruro de plata sea la menos soluble y el yoduro de plata la más soluble de las sales que estamos considerando. Pero la hidratación de los iones cloruro es más exotérmica que la hidratación de los iones yoduro, que son más grandes, lo que explica que el AgCl sea más soluble que el AgI. Como la diferencia entre las energías reticulares es sólo de 7 Kcal/mol en comparación con

TABLA 17.5

DATOS TERMOQUÍMICOS PARA LOS HALUROS DE PLATA

Reacción	ΔH° (kcal/mol)		
	AgCl	AgBr	AgI
$\text{AgX}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^{+}(g) + \text{X}^{-}(g)$	+217.3	+213.8	+210.0
$\text{Ag}^{+}(g) \rightleftharpoons \text{Ag}^{+}(aq)$	-220.0	-220.0	-220.0
$\text{X}^{-}(g) \rightleftharpoons \text{X}^{-}(aq)$	+18.3	+26.4	+36.8
$\text{AgX}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^{+}(aq) + \text{X}^{-}(aq)$	+15.6	+20.2	+26.8

una diferencia de 18 Kcal/mol entre los calores de hidratación de los iones cloruro y yoduro, la tendencia en los calores de hidratación determina las tendencias en los calores de disolución y en las solubilidades de los haluros de plata.

Por el presente es imposible explicar cuantitativamente las diferencias en las energías reticulares y calores de hidratación. Sin embargo, las tendencias en ambos valores varían en el sentido que debe esperarse de acuerdo con las consideraciones de tamaño de los iones haluro.

Los electrones externos de los iones yoduro quedan retenidos con menos fuerza que los correspondientes electrones de los iones cloruro, tal como indican los valores de las electroafinidades de los átomos. La nube electrónica de un ion yoduro es más fácilmente deformable que la nube electrónica de un ion cloruro. Decimos que el ion yoduro es más polarizable que el ion cloruro. Como la polarizabilidad constituye una medida aproximada de la tendencia a formar enlaces covalentes, debemos esperar que en el AgI se presente un carácter covalente mayor que en el AgCl, de modo que la disminución en la atracción electrostática al pasar de AgCl a AgI queda compensada en parte por el aumento de atracción causado por la compartición de electrones, lo que hace que las diferencias en energías reticulares sean pequeñas. La tendencia mucho más acusada en los calores de hidratación explica las diferencias en los calores de disolución y, por tanto, explica las tendencias en ΔG° de disolución, en K_{ps} y en la solubilidad.

La comparación de las energías reticulares de los haluros de plata con las energías reticulares de los haluros alcalinos, ilustra la importancia del enlace covalente en los haluros de plata y explica las grandes diferencias entre las solubilidades de los haluros de plata y de los haluros de los metales alcalinos. Si única-

mente interviniesen fuerzas iónicas deberíamos esperar que las energías reticulares de los haluros de plata fueran un poco mayores que las de los correspondientes haluros de potasio, ya que el ion plata es ligeramente menor que el ion potasio. Sin embargo, en realidad, las energías reticulares de los haluros de plata son unas treinta kcal/mol mayores que las que se predecirían a partir de las fuerzas iónicas solamente. Esta energía reticular «extra» se debe a la acción de fuerzas covalentes.

Teniendo en cuenta el estudio precedente sobre los haluros de plata, debemos predecir que el fluoruro de plata debe ser más soluble que el cloruro de plata. Aun cuando la predicción cualitativa es correcta, no somos capaces de hacer cálculos cuantitativos relevantes, como en la Tabla 17.5, a causa de que es el dihidrato $\text{AgF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ más que el $\text{AgF}(\text{s})$ el que se encuentra en equilibrio con una disolución acuosa saturada del fluoruro de plata.

Problema. Ejemplo 17.1

¿Cuánto bromuro de plata se disolverá en un litro de disolución de NH_3 , 0,5 molar en agua a 25°C ?

Para la reacción



tendremos

$$K = 1.7 \times 10^7 = \frac{(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)}{(\text{Ag}^+)(\text{NH}_3)^2} \quad (17.9)$$

a partir de la Tabla 17.4, tendremos

$$K_{sp} = 4.1 \times 10^{-13} = (\text{Ag}^+)(\text{Br}^-) \quad (17.10)$$

para la reacción



Un método general para resolver los problemas de las constantes de equilibrio, es establecer un grupo de ecuaciones simultáneas en número igual al número de incógnitas. Después, en general, es posible establecer simplificaciones al introducir las aproximaciones que sugieren los conocimientos químicos.

En este problema las incógnitas son las concentraciones de Ag^+ , $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, Br^- y NH_3 . Dos de las cuatro ecuaciones que se necesitan son las ecuaciones (17.9) y (17.10) que hemos establecido anteriormente. Haciendo un balance correspondiente a todo el amoníaco presente en la disolución, obtendremos

$$0.5 = 2(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) + (\text{NH}_3) \quad (17.12)$$

en la que hemos multiplicado por dos la concentración del complejo de plata amoniacal porque el complejo contiene dos moléculas de amoníaco. La condición de electroneutralidad nos permite escribir

$$(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) + (\text{Ag}^+) = (\text{Br}^-) \quad (17.13)$$

como última ecuación que necesitamos. Las cuatro ecuaciones (17.9), (17.10), (17.12) y (17.13) pueden resolverse laboriosamente por métodos puramente matemáticos para obtener las cuatro incógnitas y la suma $(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) + (\text{Ag}^+)$ será la solubilidad deseada. Sin embargo, es mucho más fácil hacer una serie de aproximaciones sugeridas por el conocimiento de que el bromuro de plata es poco soluble en plata.

Como el ion complejo plata-amoniaco es muy estable [como demuestra el elevado valor de K para la reacción (17.8)] y puesto que el bromuro de plata es ligeramente soluble en agua, debemos esperar que la mayor parte de la plata debe encontrarse en la disolución saturada en forma de iones $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ complejos. Por tanto, llegamos a la conclusión de que el valor de $(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)$ será suficientemente grande con respecto a (Ag^+) de forma que la ecuación (17.13) puede simplificarse y convertirse en

$$(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = (\text{Br}^-). \quad (17.14)$$

Podemos expresar (17.10) de modo que

$$(\text{Ag}^+) = (4.1 \times 10^{-13})/(\text{Br}^-)$$

y sustituirla en la ecuación (17.9) para obtener

$$1.7 \times 10^7 = \frac{(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)}{\frac{4.1 \times 10^{-13}}{(\text{Br}^-)} (\text{NH}_3)^2}$$

y

$$7.0 \times 10^{-6} = \frac{(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)(\text{Br}^-)}{(\text{NH}_3)^2}. \quad (17.15)$$

Representamos la concentración de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ por S y vemos que según (17.14) $(\text{Br}^-) = S$. La concentración del amoniaco vendrá dada por $0.5 - 2S$. Es decir, la concentración final de amoniaco es igual a la concentración inicial menos la concentración en moles/litro de moléculas de amoniaco que existen en forma de complejos amoniacales de plata. La substitución en (17.15) nos da

$$7.0 \times 10^{-6} = \frac{(S)(S)}{(0.5 - 2S)^2}. \quad (17.16)$$

Extrayendo la raíz cuadrada de los dos miembros de la ecuación (17.16) se obtiene

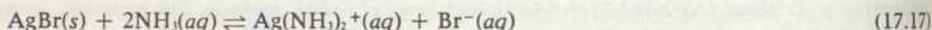
$$2.65 \times 10^{-3} = \frac{S}{0.5 - 2S}$$

que nos permite calcular $S = 0.0013$ moles de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ por litro.

Ahora es necesario que comprobemos que la hipótesis que nos ha llevado a la ecuación aproximada (17.14). De acuerdo con esta ecuación y con el valor de S que hemos dado anteriormente $(\text{Br}^-) = 0.0013M$. La substitución de este valor en (17.10) nos conduce a $(\text{Ag}^+) = 3 \times 10^{-10}M$ y vemos que la concentración de iones Ag^+ es mucho menor que la concentración de los iones complejos $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, con lo cual queda verificada la aproximación que nos condujo a la ecuación (17.14).

Los lectores encontrarán instructivo evaluar las cuatro incógnitas y demostrar que los valores que se encuentran están de acuerdo con las cuatro ecuaciones (17.9), (17.10), (17.12), y (17.13).

Podríamos haber resuelto este problema partiendo de la ecuación correspondiente a la reacción principal



La constante de equilibrio correspondiente a esta reacción es

$$K = 7.0 \times 10^{-6} = \frac{(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)(\text{Br}^-)}{(\text{NH}_3)^2} \quad (17.18)$$

en que el valor de la constante $K_{17.18}$ ha sido calculado como producto de $K_{17.9} \times K_{17.10}$. Puede verse, por cualquiera de los dos caminos que mencionaremos a continuación que el valor de $K_{17.18}$ puede obtenerse como el producto que hemos mencionado. (a) La reacción (17.17) es la suma de las reacciones (17.8) y (17.11), de modo que el valor de ΔG° para (17.17) es la suma de los valores de ΔG° para las reacciones (17.8) y (17.11). Como $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, la adición de las energías es equivalente a la multiplicación de las constantes de equilibrio. (b) La expresión de la constante de equilibrio dada en (17.18) para la reacción (17.17) se obtiene como producto de las constantes de equilibrio (17.9) y (17.10). Por tanto, el valor de $K_{17.18}$ debe venir dado por $K_{17.9} \times K_{17.10}$.

Como las ecuaciones (17.18) y (17.15) son idénticas, podemos resolver (17.18) para la concentración de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ de la misma forma que hemos resuelto (17.15).

Después de resuelta la ecuación (17.15) demostramos que la aproximación admitida estaba justificada. De forma semejante, después de haber resuelto la ecuación (17.18) es necesario demostrar que la ecuación (17.17) representa la reacción fundamental correspondiente a este problema. Usando $(\text{Br}^-) = 0,0013M$, calculamos a partir de (17.10) que $(\text{Ag}^+) = 3,2 \times 10^{-10}M$ y vemos que la extensión de la reacción (17.11) es realmente despreciable en comparación con la reacción (17.17).

Los haluros de hidrógeno se disuelven en agua para formar disoluciones ácidas. El cloruro de hidrógeno, el bromuro de hidrógeno y el yoduro de hidrógeno son ácidos fuertes en el agua. Por otra parte, $K = 6,7 \times 10^{-4}$ para el equilibrio



La debilidad del $\text{HF}(aq)$ como ácido puede atribuirse en gran parte a la mayor fuerza del enlace H—F (ver Tabla 10.1).

El cloruro de hidrógeno es un ácido tan fuerte en el agua que no disponemos de un conocimiento cuantitativo de la magnitud de K para el equilibrio



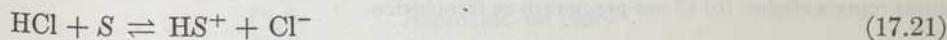
Para que se aprecie la dificultad que entraña la determinación de las constantes de ionización para los ácidos fuertes, supondremos que $K = 100$ para la ionización del $\text{HCl}(aq)$ según la ecuación (17.20) y escribiremos

$$K = 100 = \frac{(\text{H}^+)(\text{Cl}^-)}{(\text{HCl})} = \frac{(\text{H}^+)(\text{H}^+)}{0.1000 - (\text{H}^+)}$$

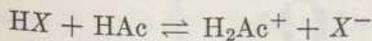
para la ionización del ácido clorhídrico 0,1000 M. Esta ecuación puede resolverse, conduciendo a $(H^+) = 0,0999$ M. Realizando el mismo cálculo suponiendo que $K = 10$, se obtendría $(H^+) = 0,0990$. Estos cálculos y otros análogos nos demostrarían que las medidas de la concentración o de la actividad de los iones hidrógeno no pueden conducir a la evaluación exacta de las concentraciones excesivamente pequeñas de ácido no ionizado presentes en las disoluciones diluidas de ácidos caracterizados por tener K mayor que la unidad. Recientemente se han aplicado las medidas espectroscópicas a la determinación de la concentración del ácido no ionizado y en combinación con la determinación de las concentraciones o actividades de iones hidrógeno, han permitido la evaluación de las constantes de ionización de algunos ácidos moderadamente fuertes con K aproximada a la unidad.

El cloruro, bromuro y yoduro de hidrógeno se encuentran todos tan próximos a estar completamente ionizados en disolución acuosa que no podríamos determinar cual de ellos es el ácido más fuerte. Sin embargo, es posible estudiar la magnitud de la ionización de estos ácidos usando disolventes distintos del agua. Uno de los caminos utilizados es el consistente en usar disolventes con constante dieléctrica menor que la del agua. Al ser menor la constante dieléctrica se produce un aumento de las fuerzas atractivas entre los iones de cargas opuestas y, por tanto, disminuye la extensión de la ionización.

Otro camino es el que sugiere la ecuación



en que S representa una molécula de un disolvente que acepta un protón del HCl. Si el disolvente es el agua, el equilibrio (17.21) se encuentra tan desplazado hacia la derecha que resulta imposible una evaluación exacta de la constante de equilibrio. Pero cuando se utilice un disolvente que posea mayor resistencia que el agua a aceptar un protón, es posible realizar algunas medidas de equilibrio que tengan sentido. Recordando las definiciones de Bronsted-Lowry de un ácido como dador de protones y de una base como receptora de protones, vemos que un disolvente que sea menos básico (más ácido) que el agua puede permitirnos establecer una diferencia entre las fuerzas ácidas del HCl, HBr y HI. El ácido acético puro, llamado ácido acético glacial, es más ácido que el agua y tiene además una constante dieléctrica menor. Las medidas realizadas en las disoluciones de HCl, HBr y HI en ácido acético han demostrado que las constantes de equilibrio se encuentran en el orden $K_{HCl} < K_{HBr} < K_{HI}$ para el equilibrio



en que HX y X^- representan un haluro de hidrógeno y el correspondiente ion haluro.

COMPUESTOS E IONES HALÓGENO-OXÍGENO

Los compuestos del oxígeno con el flúor reciben el nombre de fluoruros de oxígeno más que el de óxidos de flúor, por ser el flúor más electronegativo que el oxígeno. Cuando se pasa flúor a través de una disolución acuosa diluida de hidróxido sódico, se forma un compuesto de fórmula OF_2 . Otros fluoruros de oxígeno han sido preparados pasando una descarga eléctrica a través de mezclas de O_2 y de F_2 a bajas presiones y temperaturas.

En la Tabla 17.6 se dan las fórmulas y nombres de algunos compuestos e iones importantes que contienen cloro, bromo o yodo en combinación con el oxígeno. En la Fig. 17.1 se han indicado las estructuras de algunas de estas especies por medio de fórmulas electrónicas.

El monóxido de cloro se ha preparado por la reacción

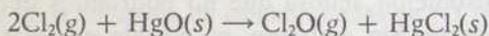


FIGURA 17.1

Ilustraciones mediante fórmulas electrónicas de algunos compuestos e iones que contienen cloro. (a) El enlace en el ClO_2 se representa como híbrido de resonancia entre las estructuras representadas. (b) El ion perclorato es tetraédrico.

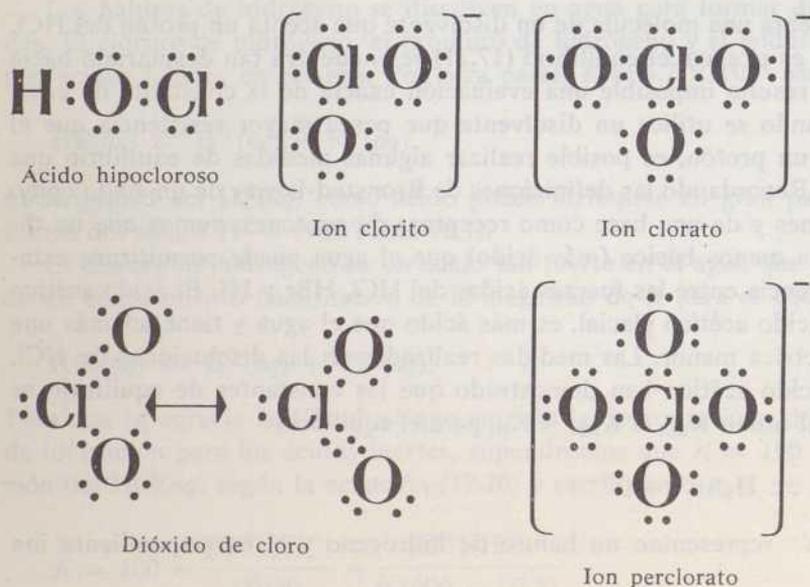
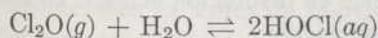


TABLA 17.6

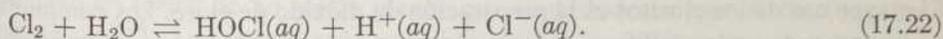
ALGUNOS COMPUESTOS E IONES HALÓGENO-OXÍGENO

<i>Estado de oxidación de los halógenos</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Nombre</i>
+1	Cl ₂ O	Monóxido de cloro
	HOCl	Ácido hipocloroso
	OCl ⁻	Ion hipoclorito
	HOBr	Ácido hipobromoso
	OBr ⁻	Ion hipobromito
+3	HClO ₂	Ácido cloroso
	ClO ₂ ⁻	Ion clorito
+4	ClO ₂	Dióxido de cloro
	ClO ₃ ⁻	Ion clorato
+5	BrO ₃ ⁻	Ion bromato
	I ₂ O ₅	Pentóxido de yodo
	HIO ₃	Ácido yódico
	IO ₃ ⁻	Ion yodato
	+6	Cl ₂ O ₆
Cl ₂ O ₇		Heptóxido de cloro
HClO ₄		Ácido perclórico
+7	ClO ₄ ⁻	Ion perclorato
	HIO ₄	Ácido metaperyódico
	H ₅ IO ₆	Ácido paraperyódico

en la cual el cloruro está oxidado al estado +1 y reducido al estado -1. Disolviendo el monóxido de cloro en agua se obtiene ácido hipocloroso acuoso, como se ve en



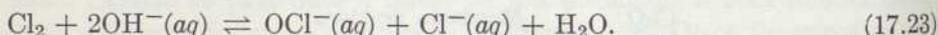
También se obtienen concentraciones pequeñas de cloro en el estado de oxidación +1, disolviendo cloro en agua, de acuerdo con la ecuación



Como el ácido hipocloroso es un ácido débil, con $K = 3 \times 10^{-8}$ a 25°C, hemos escrito HOCl(aq) en lugar de OCl⁻(aq) + H⁺(aq).

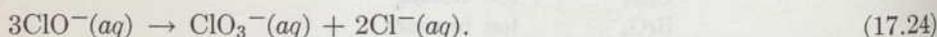
Como la constante de equilibrio para la reacción (17.22) es pequeña, no es mucho el cloro que sufre la auto oxidación-reducción en disolución neutra o áci-

da, pero aplicando el principio de Le Chatelier a los cálculos de las constantes de equilibrio, la reacción (17.22) se desplaza hacia la derecha disminuyendo la concentración $H^+(aq)$. El cloro se disuelve fácilmente en disoluciones de hidróxido acuoso con formación de iones cloruro e hipoclorito, tal como indica

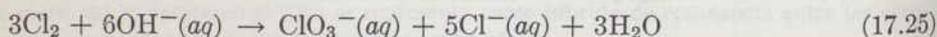


La ecuación (17.23) se escribe en función de los iones hipoclorito, en lugar de hacerlo expresando la presencia de ácido hipocloroso, ya que en medio alcalino el ácido hipocloroso se neutraliza apareciendo los iones $OCl^-(aq)$, que son las especies fundamentales presentes.

Tanto el ácido hipocloroso como el ion hipoclorito son inestables en disolución acuosa con respecto a la autooxidación con formación de un estado de oxidación +5 y -1. La ecuación correspondiente a la desproporción de oxidación-reducción del hipoclorito en disolución básica es



La constante de equilibrio correspondiente a la reacción (17.24) es grande, pero la reacción es lenta a menos que se caliente. La combinación de las ecuaciones (17.23) y (17.24), nos da

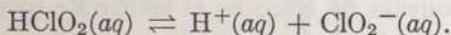


como ecuación neta correspondiente a la reacción neta que se produce cuando el cloro se disuelve en una base acuosa caliente.

Las propiedades químicas del $HOBr$ y del OBr^- son semejantes a las propiedades del $HOCl$ y del OCl^- . Las disoluciones alcalinas de los iones hipoclorito o hipobromito suelen usarse comúnmente como agentes oxidantes.

El ácido hipoyodoso y el ion hipoyodito, HOI y OI^- , son tan inestables con respecto a su autooxidación con formación de IO_3^- e I^- , que carecen de importancia química.

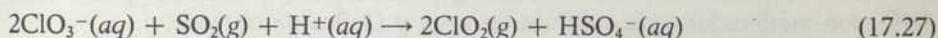
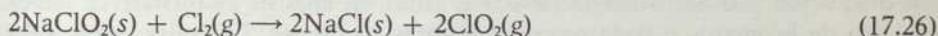
El ácido cloroso, $HClO_2$, es casi un ácido fuerte en disolución acuosa. La constante de equilibrio es 1×10^{-2} a $25^\circ C$ para la ionización



El mayor uso de los cloritos es la preparación de dióxido de cloro. Los compuestos de bromo y de yodo análogos al ácido cloroso y a los cloritos, son desconocidos.

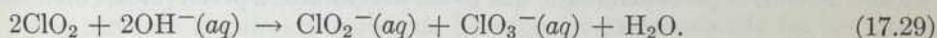
El dióxido de cloro es un agente oxidante fuerte y rápido que se usa mucho para oxidar harinas, papel y tejidos. El dióxido de cloro, por su carácter explosivo, solamente se prepara en la cantidad que se consume y no se transporta. Las ecuaciones que representan las reacciones de algunos procesos de preparación del

ClO_2 , son las siguientes:



La ecuación (17.28) se expresa en función de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en lugar de HC_2O_4^- o $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, porque el ácido oxálico es un ácido débil.

El dióxido de cloro experimenta reacciones de auto-oxidación-reducción en disolución alcalina para formar iones clorito y clorato, según la ecuación



Los cloratos se preparan comúnmente por descomposición de los hipocloritos correspondientes, como en la ecuación (17.24), o disolviendo cloro en una disolución de base caliente, como indica la ecuación (17.25). Los esfuerzos para aislar el HClO_3 de las disoluciones que contienen ClO_3^- y H^+ no han tenido éxito a causa de las violentas explosiones que se producen; una de las reacciones que se producen puede ser

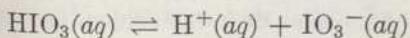


La descomposición ulterior del ClO_2 contribuye también a la destrucción general que acompaña a la explosión de las disoluciones de ácido clórico.

Las medidas realizadas sobre disoluciones diluidas de cloratos han demostrado que el ácido clórico hipotético, HClO_3 , se encuentra en el agua completamente disociado en ion clorato e iones hidrógeno en el seno del agua. Por eso hemos escrito las ecuaciones (17.27), (17.28) y (17.30) en función de los iones $\text{H}^+(aq)$ y $\text{ClO}_3^-(aq)$ en lugar del ácido $\text{HClO}_3(aq)$.

El poder oxidante de los cloratos hace que sean útiles en la fabricación de cerillas y explosivos. Las mezclas de cloratos con productos combustibles, como azúcar, carbón o azufre, pueden explotar por accidentes.

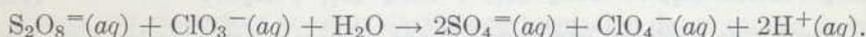
Los bromatos y los yodatos se preparan por reacción del bromo y del yodo con disoluciones calientes de hidróxidos y también por oxidación de los elementos con agentes oxidantes poderosos, como el peróxido de ácido nítrico concentrado. El ácido bromico, HBrO_3 , no ha sido aislado y no hay evidencia de la existencia de HBrO_3 no ionizado en disolución acuosa. El ácido yódico, HIO_3 , ha sido aislado en forma de un sólido blanco que se deshidrata por calefacción, con formación de I_2O_5 . La constante de equilibrio vale 0,2 a 25°C para el proceso



de modo que el ácido yódico, $\text{HIO}_3(aq)$ es un ácido ligeramente más fuerte que el $\text{HSO}_4^-(aq)$.

Tanto el $\text{BrO}_3^-(aq)$ como el $\text{IO}_3^-(aq)$ son agentes oxidantes fuertes y rápidos en disolución acuosa. Muchos procesos útiles en análisis cuantitativos dependen del uso de bromatos o yodatos como agentes oxidantes. Las sales puras KBrO_3 y KIO_3 son moderadamente solubles en agua y fáciles de obtener.

Como los compuestos que contienen al bromo en un estado de oxidación superior a +5 son desconocidos, es imposible oxidar el bromo con formación de bromatos. Por otra parte, el cloro y el yodo pueden oxidarse hasta el estado de oxidación +7 a partir de los cloratos y los yodatos. Por ejemplo, los iones clorato en disolución concentrada pueden oxidarse electrolíticamente hasta iones perclorato. Son pocos los agentes oxidantes capaces de oxidar el $\text{ClO}_3^-(aq)$ a ClO_4^- , siendo uno de ellos el peroxidisulfato, que oxida los cloratos a percloratos, como indica



El KClO_3 en caliente puede formar KCl y O_2 o KClO_4 y KCl , como indica la ecuación



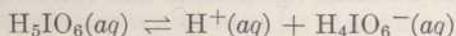
y



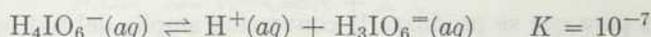
La reacción (17.31) es catalizada por el MnO_2 y constituye un método usual en el laboratorio para la preparación de pequeñas cantidades de oxígeno. En ausencia de catalizadores de la reacción (17.31) queda favorecida la reacción (17.32) y es la reacción predominante, salvo en el caso de que la temperatura sea demasiado alta.

Los percloratos son agentes oxidantes poderosos. Tanto el perclorato de litio como el perclorato de amonio se utilizan como componentes de combustibles de alta energía. El ion perclorato acuoso es un poderoso agente oxidante en disolución ácida, pero en general reaccionan lentamente con los agentes reductores, a menos que se caliente la disolución. Como el ácido perclórico es un ácido fuerte y los iones ClO_4^- tienen menos tendencia a formar pares iónicos o iones complejos con los cationes que la mayoría de los demás iones de carga -1, las disoluciones de percloratos suelen usarse con frecuencia en la investigación de las disoluciones acuosas.

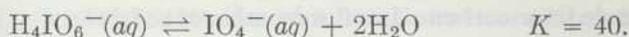
La oxidación de los yodatos electrolíticamente o mediante cloro en disolución alcalina, produce especies que contienen yodo en estado de oxidación +7. Entre los sólidos obtenidos a partir de tales disoluciones se encuentran el H_5IO_6 (ácido paraperyódico), HIO_4 (ácido metaperyódico) y las sales de estos ácidos. La constante de equilibrio correspondiente a



es aproximadamente 5×10^{-4} a 25°C . El ion $\text{H}_4\text{IO}_6^-(aq)$ se encuentra en equilibrio con el $\text{H}_3\text{IO}_6^-(aq)$ y también con el ion metaperyodato $\text{IO}_4^-(aq)$, tal como indica



y



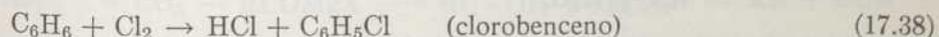
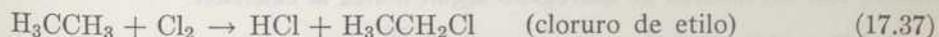
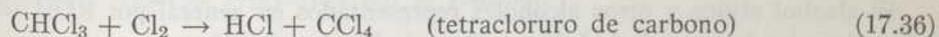
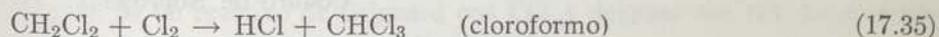
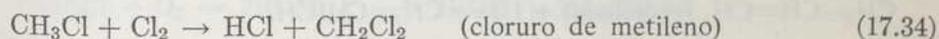
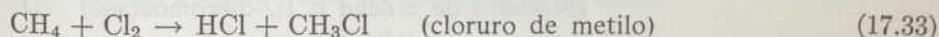
Los peryodatos son agentes oxidantes poderosos y rápidos. Por ejemplo, el ácido peryódico oxida cuantitativamente al Mn^{++} o MnO_2 a MnO_4^- .

Gran parte de la química acuosa de las especies oxigenadas de los halógenos, estudiada en las páginas precedentes, se puede resumir concisamente por medio de los potenciales de oxidación que se incluyen en el Apéndice V. Muchos de los problemas que aparecen al final de este capítulo exigen el manejo de los potenciales de oxidación y se han propuesto para desarrollar la habilidad en la aplicación de este instrumento tan poderoso para la sistematización y la comprensión de las reacciones químicas.

El lector debe construir diagramas de potenciales de oxidación para los halógenos, análogos a los de la Fig. 17.1, pág. 374, para el nitrógeno (ver Problema 19).

COMPUESTOS CARBONO-HALÓGENO

Los halógenos dan origen a reacciones de *substitución* con los hidrocarburos del tipo indicado por las siguientes ecuaciones:



Las substituciones del hidrógeno por cloro, como en las reacciones anteriores, son catalizadas por acción de la luz. La reacción (17.38) es catalizada eficazmente por el AlCl_3 y por otras sustancias.

Las reacciones de substitución por acción del flúor suelen proceder tan vigorosamente que tales reacciones son peligrosas. Las reacciones de substitución por

el yodo son frecuentemente difíciles de realizar, porque las constantes de equilibrio para las reacciones del tipo

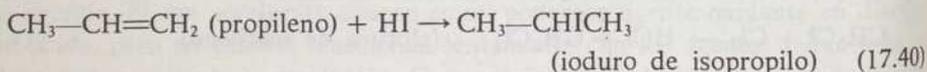
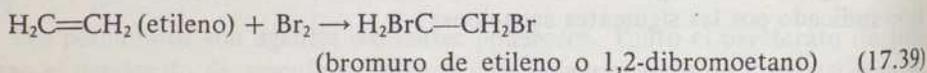


son demasiado pequeñas para que se produzca la conversión amplia del hidrocarburo representado por RH en el derivado del yodo representado por RI.

Desde 1940, aproximadamente, se han realizado progresos considerables en la preparación de compuestos de flúor-carbono. Los fluorocarburos se fabrican actualmente por reacción del flúor diluido con nitrógeno con los hidrocarburos a 150-300°C, en presencia de rejillas de cobre plateadas. Varios fluorocarburos son útiles como consecuencia de sus propiedades eléctricas y en particular por su inercia química. Ha sido sugerido que los hidrocarburos son tan inertes a causa de que los átomos de flúor encajan de forma perfecta en torno al esqueleto carbonado y aíslan los enlaces carbono-carbono frente a los ataques químicos.

Un importante compuesto carbono-flúor es el teflón, que es un polímero de C_2F_4 . Otro es el CF_2Cl_2 , uno entre los numerosos compuestos llamados freones, que son importantes como líquidos frigoríficos a causa de sus bajos puntos de ebullición, su carencia de inflamabilidad y su inercia fisiológica.

Los compuestos orgánicos con enlaces dobles o triples entre los átomos de carbono sufren reacciones de *adición* con los halógenos y con los haluros de hidrógeno. (Los compuestos orgánicos que solamente contienen enlaces simples entre los átomos de carbono se llaman *saturados*. Los compuestos que contienen enlaces dobles o triples entre los átomos de carbono son capaces de experimentar reacciones de adición y se llaman *no saturados*.) Las ecuaciones para dos de las reacciones llamadas de adición, serían:



El alcohol etílico y otros alcoholes representados en general por ROH reaccionan con los haluros de hidrógeno según indica la ecuación



La presencia de ácido sulfúrico o de cualquier otro agente deshidratante favorece la formación de RX de acuerdo con el principio de Le Chatelier. La adición de una base fuerte como NaOH a un haluro de alcohol (como son llamados los compuestos RX) conduce a la formación de un alcohol como consecuencia de la reacción inversa de la (17.41), tal como indica la ecuación

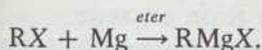


Las reacciones de los haluros de alcoholo con los iones cianuro dan origen a la formación de cianuros de alcoholo como indica la ecuación

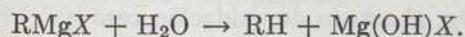


En torno a 1900, Víctor Grignard, en Francia, observó que los compuestos halógeno-orgánicos reaccionan con magnesio en disolución etérea seca con formación de compuestos llamados actualmente reactivos de Grignard, que son compuestos muy utilizados en química orgánica.

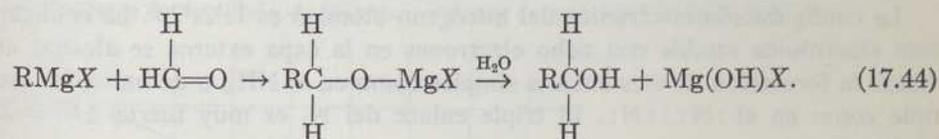
La ecuación general para la preparación de un reactivo de Grignard a partir de un haluro de alcoholo es



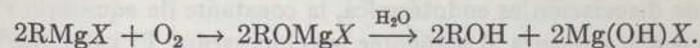
El tratamiento de un reactivo de Grignard con agua da un hidrocarburo, de acuerdo con la ecuación



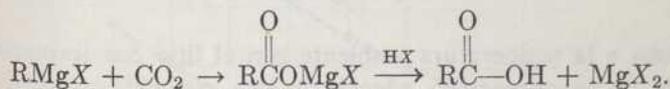
La reacción de un reactivo de Grignard con formaldehído, seguida por reacción con agua da un alcohol según puede apreciarse



También se obtiene un alcohol como consecuencia de la reacción de un reactivo de Grignard con oxígeno y después con agua como indica



La reacción de un reactivo de Grignard con CO_2 y después con HX da un ácido carboxílico según se representa por la ecuación



NITRÓGENO

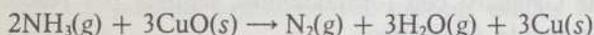
El nitrógeno constituye unas cuatro quintas partes de la atmósfera y se separa del oxígeno por licuación y destilación fraccionada del aire líquido. El nitrógeno procedente del aire líquido contiene cantidades de argón que alcanzan hasta un

tres por ciento, pero este nitrógeno es suficientemente puro para la mayoría de sus aplicaciones. En 1894 Lord Rayleigh apreció por vez primera que el nitrógeno obtenido a partir del aire es aproximadamente un 0,1 % más denso que el nitrógeno preparado por descomposición térmica del nitrito amónico. Después, Rayleigh y Sir William Ramsay hicieron que reaccionase con magnesio caliente el nitrógeno preparado a partir del aire, obteniendo nitruro de magnesio Mg_3N_2 , quedando un residuo gaseoso no reactivo y desconocido en aquella época. Este gas inerte fue denominado *argón*, palabra derivada de la palabra griega que significa perezoso.

El nitrógeno puro se prepara químicamente calentando nitrito amónico como indica la ecuación



La ecuación (17.45) representa una reacción de oxidación-reducción en la que el nitrógeno se oxida desde el estado de oxidación -3 que posee en el ion NH_4^- y se reduce desde el estado $+3$ en el NO_2^- al estado de oxidación cero en el N_2 . El nitrógeno puro se prepara también mediante la reacción



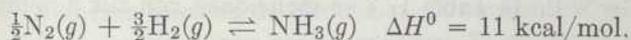
La configuración electrónica del nitrógeno atómico es $1s^2 2s^2 2p^3$. La configuración electrónica estable con ocho electrones en la capa externa se alcanza mediante la formación de tres enlaces simples como en el NH_3 , o de un enlace múltiple como en el $:N:::N:$. El triple enlace del N_2 es muy fuerte $\Delta H^0 = 226$ kcal/mol para



Como esta reacción de disociación es endotérmica, la constante de equilibrio y la extensión de la disociación aumenta al aumentar la temperatura. El valor fuertemente positivo de ΔH^0 para la reacción de disociación hace que ΔF^0 sea positivo también y K pequeña incluso a altas temperaturas. Por ejemplo, $K = 10^{-19}$ a 2000° , lo que indica que el N_2 no se encuentra más que ligeramente disociado a esta elevada temperatura.

El nitrógeno reacciona a la temperatura ambiente con el litio con formación del nitruro de litio, Li_3N . La única reacción, además de ésta, conocida como reacción a la temperatura ambiente del nitrógeno, es debida a la intervención de ciertas bacterias asociadas con las raíces de las leguminosas. Hasta el momento no se comprende bien cómo estas bacterias fijan al nitrógeno y ni se conoce la forma final en que queda retenido el nitrógeno. A consecuencia de la gran importancia de los compuestos del nitrógeno en las industrias químicas y en la agricultura, la comprensión de los diferentes métodos de aprovechamiento del nitrógeno atmosférico es de considerable valor e interés científico.

El amoníaco se produce industrialmente por reacción del nitrógeno atmosférico y el hidrógeno mediante el proceso de Haber representado por la ecuación

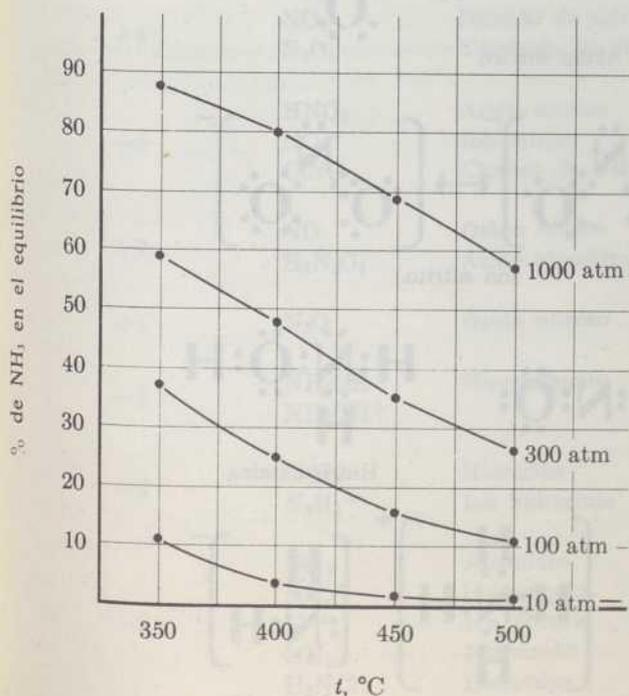


De acuerdo con el principio de Le Chatelier, la formación de amoníaco a partir de nitrógeno y de hidrógeno queda favorecida por las temperaturas bajas y altas presiones. Desgraciadamente esta reacción es demasiado lenta a temperaturas bajas para resultar utilizable. A altas temperaturas la constante de equilibrio es demasiado pequeña para que pueda obtenerse un buen rendimiento de amoníaco. En Alemania, Haber encontró que un catalizador formado por óxidos de hierro con trazas de otros metales, tales como cobalto y molibdeno hacen que la velocidad de reacción sea suficientemente grande a 500°C para que la producción de amoníaco a partir de los elementos sea económicamente factible.

La Fig. 17.2 contiene una gráfica que indica el rendimiento de amoníaco a diferentes presiones y temperaturas.

FIGURA 17.2

Rendimientos de equilibrio de amoníaco a partir de mezclas 3:1 de H₂ y N₂.

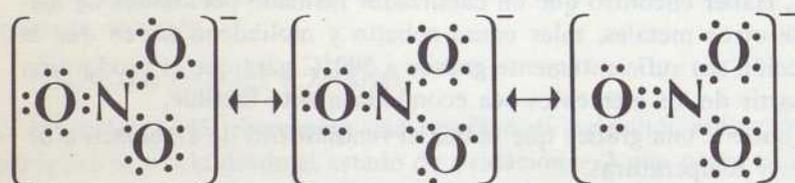


COMPUESTOS DE NITRÓGENO

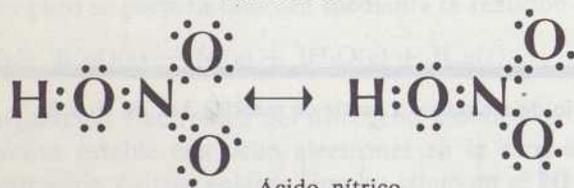
Se conocen compuestos o iones que contienen al nitrógeno en estados de oxidación que cambian de -3 a $+5$. En la Tabla 17.7 se mencionan con sus nombres y sus estados de oxidación.

FIGURA 17.3

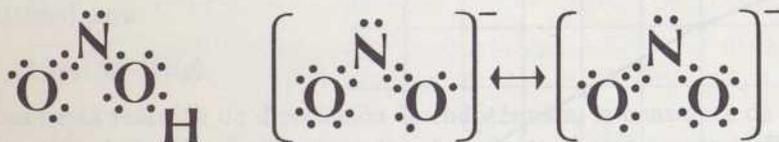
Estructuras de algunos de los iones y moléculas que contienen nitrógeno. Las flechas con doble punta indican que la estructura electrónica corresponde a un híbrido entre las estructuras electrónicas representadas.



Ion nitrato

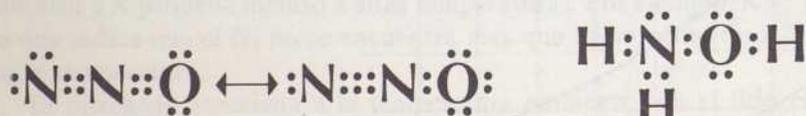


Acido nítrico



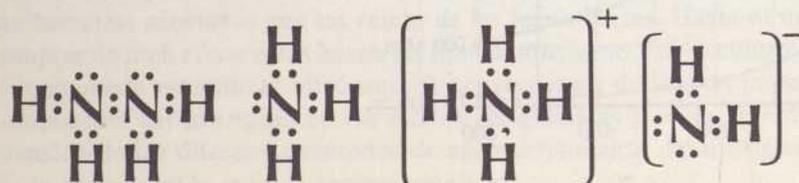
Acido nitroso

Ion nitrito



Óxido nitroso

Hidroxilamina



Hidracina

Amoníaco

Ion amonio

Ion amida

En la Fig. 17.3 se mencionan las estructuras correspondientes a diferentes especies.

Tanto las moléculas de óxido nítrico como las de dióxido de nitrógeno contienen números impares de electrones, de modo que necesariamente tienen electrones desapareados y son paramagnéticos. El estado de los enlaces en estas sustancias se descubre mejor por el método de las orbitales moleculares, en el que se considera que los electrones pertenecen a toda la molécula. El dióxido de nitrógeno (pardo y paramagnético) se encuentra en equilibrio con el tetróxido de dinitrógeno (incolore y diamagnético). El estado sólido está integrado casi exclu-

TABLA 17.7

ALGUNOS COMPUESTOS E IONES QUE CONTIENEN NITRÓGENO

<i>Estado de oxidación del nitrógeno</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Nombre</i>
+5	HNO ₃	Ácido nítrico
	NO ₃ ⁻	Ion nitrato
	NO ₂ ⁺	Ion nitronio
	N ₂ O ₅	Anhídrido nítrico o pentóxido de dinitrógeno
	NO ₂ Cl	Cloruro de nitrilo
+4	NO ₂	Dióxido de nitrógeno
	N ₂ O ₄	Tetróxido de dinitrógeno
+3	HNO ₂	Ácido nitroso
	NO ₂ ⁻	Ion nitrito
	ClNO	Cloruro de nitrosilo
+2	NO	Óxido nítrico
	H ₂ N ₂ O ₂	Ácido hiponitroso
+1	N ₂ O	Óxido nitroso
-1	NH ₂ OH	Hidroxilamina
	NH ₃ OH ⁺	
-2	N ₂ H ₄	Hidracina
	N ₂ H ₅ ⁺	Ion hidracinio
-3	NH ₃	Amoníaco
	NH ₄ ⁺	Ion amonio
	N ⁻³	Ion nitruro
	NH ₂ ⁻	Ion amida
	H ₂ NCl	Cloramina

TABLA 17.8

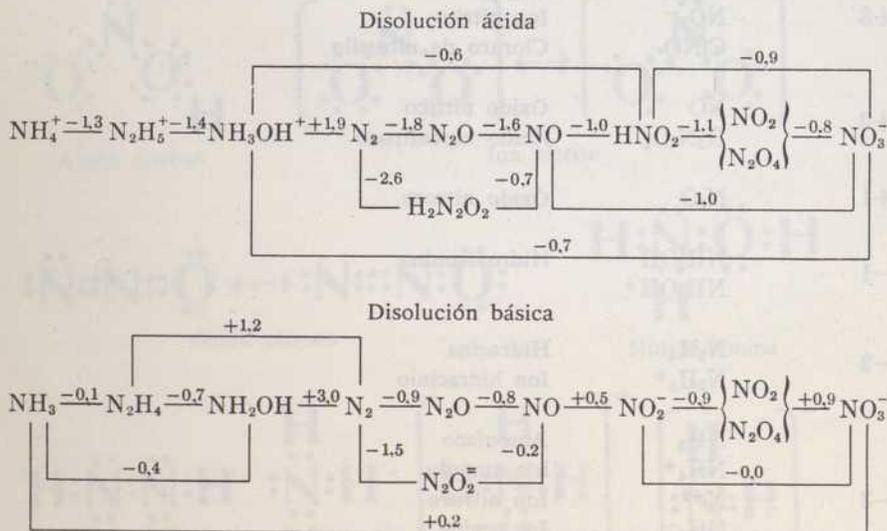
ALGUNOS POTENCIALES DE OXIDACIÓN CORRESPONDIENTES
A ESPECIES NITROGENADAS EN DISOLUCIONES ACUOSAS A 25°C

<i>Disolución ácida</i>	
$2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2e^-$	$\mathcal{E}^0 = -0.80$
$\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^-$	$\mathcal{E}^0 = -0.94$
$2\text{H}_2\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^-$	$\mathcal{E}^0 = -0.96$
$2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3\text{OH}^+ \rightarrow \text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ + 6e^-$	$\mathcal{E}^0 = -0.73$
$6\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{H}_5^+ \rightarrow 2\text{NO}_3^- + 17\text{H}^+ + 14e^-$	$\mathcal{E}^0 = -0.83$
$3\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e^-$	$\mathcal{E}^0 = -0.88$
$2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	$\mathcal{E}^0 = -0.86$
$3\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	$\mathcal{E}^0 = -1.29$
$\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3\text{OH}^+ + 2\text{H}^+ + 2e^-$	$\mathcal{E}^0 = -1.35$
$2\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+ + 3\text{H}^+ + 2e^-$	$\mathcal{E}^0 = -1.28$

<i>Disolución básica</i>	
$2\text{OH}^- + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	$\mathcal{E}^0 = -0.01$
$9\text{OH}^- + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8e^-$	$\mathcal{E}^0 = +0.19$
$2\text{OH}^- + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{NH}_2\text{OH} + 2e^-$	$\mathcal{E}^0 = -0.73$

FIGURA 17.4

Diagramas de potenciales de oxidación normales correspondientes al nitrógeno en disolución acuosa a 25°C.



sivamente por N_2O_4 . También el estado líquido está formado predominantemente por N_2O_4 , pudiendo considerarse como una disolución diluída de NO_2 en N_2O_4 . Como se deduce del principio de Le Chatelier, un aumento de la temperatura y una disminución de la presión favorece la presencia de NO_2 en fase gaseosa.

En la Fig. 17.4 damos los valores de los potenciales de oxidación que resumen buena parte de la química acuosa de los compuestos de nitrógeno y sus iones que también se reflejan en los diagramas de la Fig. 17.4.

Nuestro estudio de la química acuosa de los compuestos e iones del nitrógeno comenzará con el estado de oxidación más alto +5 y proseguiremos hacia el estado de oxidación más bajo -3. Los nitratos sólidos y los iones nitrato en disolución ácida son agentes oxidantes poderosos. El nitrato potásico sólido ha sido utilizado desde hace muchos años como agente de oxidación en la pólvora. El ácido acuoso es un agente oxidante comúnmente usado.

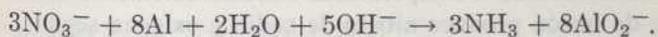
La reducción del ácido nítrico puede conducir concebiblemente a la formación de especies nitrogenadas con el nitrógeno en cualquier estado de oxidación desde +4 a -3. Los productos reales de la reacción con el ácido nítrico dependen de la naturaleza del agente reductor de la concentración del ácido nítrico y de la temperatura.

Por ejemplo, la reducción del ácido nítrico diluído con cobre da fundamentalmente óxido nítrico como se representa por la ecuación

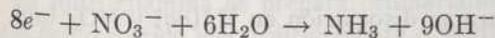


Una reacción semejante del cobre con ácido nítrico concentrado produce fundamentalmente dióxido de nitrógeno.

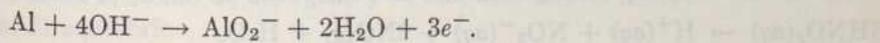
La reducción de los iones nitrato en disolución alcalina con aluminio (o con aleación Devarda, en la que el metal activo es el aluminio) da amoníaco, como indica la ecuación



Esta ecuación equilibrada ha sido obtenida combinando dos ecuaciones de semi-reacción



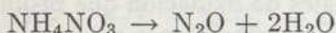
y



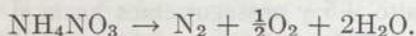
La reducción de los iones nitrato en disolución ácida por acción de los agentes reductores más débiles que el aluminio, tales como el cinc y el estaño, producen hidroxilamina. La reducción electrolítica del ácido nítrico sobre la mayoría de

los cátodos produce amoníaco, pero sobre un cátodo de mercurio se obtiene hidroxilamina o ácido nitroso.

Una calefacción suave de nitrato amónico produce óxido nitroso (gas hilarante) mediante la reacción

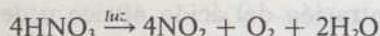


mientras que una calefacción más intensa proporciona también nitrógeno y oxígeno como indica la ecuación

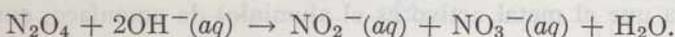


Ambas reacciones suponen la reducción del nitrógeno contenido en el nitrato y la oxidación del nitrógeno del ion amonio. El oxígeno se oxida en la segunda reacción desde el estado -2 al estado de oxidación cero.

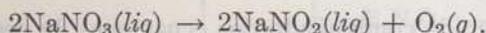
El ácido nítrico y las disoluciones acuosas de ácido nítrico son incoloras pero frecuentemente amarillean o pardean como resultado de la descomposición fotoquímica



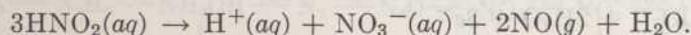
En disolución alcalina el N_2O_4 es inestable con respecto a la formación de nitritos y nitratos como puede predecirse a partir de los potenciales de oxidación en la Fig. 17.4. (Si el potencial de oxidación situado a la izquierda de una especie en un diagrama de potenciales de oxidación es más negativo que el potencial situado a la derecha, esta especie es inestable con respecto a su auto oxidación-reducción, como puede verificarse combinando los potenciales y las semi-reacciones referentes a la descomposición del N_2O_4 en disolución alcalina). La ecuación que representa la descomposición del N_2O_4 en disolución básica es



La calefacción del nitrato sódico a temperaturas considerablemente elevadas por encima de su punto de fusión produce nitrito de sodio y oxígeno según

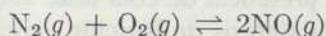


La adición de un ácido a una disolución de un nitrito deja en libertad ácido nitroso que tiene una $K = 5 \times 10^{-4}$ para su disociación en $\text{H}^+(aq)$ y $\text{NO}_2^-(aq)$. El ácido nitroso es inestable y se descompone dando fundamentalmente ácido nítrico y óxido nítrico de acuerdo con la reacción

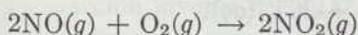


El ácido nitroso es un agente oxidante rápido y bastante poderoso y se reduce a los estados de oxidación $+2$, $+1$, 0 , -1 o -3 según las condiciones y el agente de oxidación utilizado.

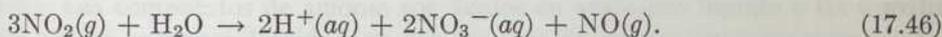
El óxido nítrico se prepara por reducción del ácido nítrico diluido como ya ha sido mencionado y también mediante la reacción a alta temperatura



que es la base del proceso del arco para la fijación del nitrógeno. Después de que se ha enfriado el óxido nítrico caliente reacciona con el oxígeno para formar NO_2 que se disuelve en agua para formar ácido nítrico. Las ecuaciones que corresponden a estas reacciones son

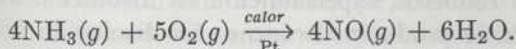


y



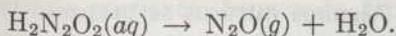
El óxido nítrico producido en (17.46) es oxidado por acción del aire con producción de NO_2 que se recicla.

El óxido nítrico se produce también como el primer producto del proceso de Ostwald para la fabricación del ácido nítrico. El amoníaco, preparado ordinariamente por el proceso de Haber se oxida por acción del aire caliente en presencia de un catalizador de platino como indica la ecuación



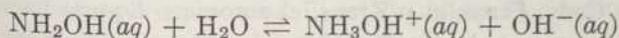
Después el óxido nítrico producido se oxida con más aire para formar NO_2 que se disuelve en el agua con formación de ácido nítrico y de óxido nítrico como en la ecuación (17.46).

El óxido nitroso se prepara industrialmente por la descomposición térmica cuidadosa del nitrato amónico. La descomposición lenta del ácido hiponitroso da origen también a óxido nitroso según



Esta reacción no es reversible y el ácido hiponitroso no ha sido obtenido por hidratación del óxido nitroso.

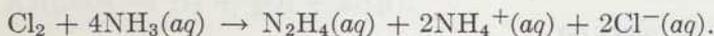
La hidroxilamina se prepara ordinariamente por reducción del ácido nitroso o del ácido nítrico electrolíticamente o mediante SO_2 acuoso (ácido sulfuroso). Lo mismo que el amoníaco la hidroxilamina tiene un par de electrones no compartido sobre el átomo de nitrógeno y es una base puesto que puede aceptar un protón. El equilibrio



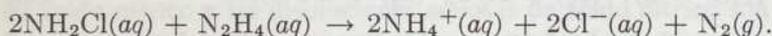
tiene una $K = 7 \times 10^{-9}$ a 25°C . La hidroxilamina es menos básica que el amoníaco ya que el grupo OH del compuesto NH_2OH es más electronegativo que el hi-

drógeno correspondiente del NH_3 . La hidroxilamina puede utilizarse como agente oxidante o reductor.

La oxidación electrolítica de sales de amonio en presencia de cola o de almidón produce hidracina. La preparación más útil es la síntesis de Raschig, descubierta poco después de 1900, en la que se hace burbujear cloro a través de una disolución acuosa de amoníaco que contenga cola o gelatina. El primer paso de la reacción es la producción rápida de cloramina, NH_2Cl , que después reacciona lentamente con más amoníaco para formar más hidracina. La reacción neta es



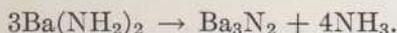
Cuando se ha formado algo de hidracina, se produce también la reacción competitiva



La cola o gelatina, que es una parte esencial del proceso de Raschig, favorece la reacción de la cloramina con el amoníaco frente a la reacción indeseable de la cloramina con la hidracina formando complejos con las trazas de iones $\text{Cu}^{++}(\text{aq})$, que impedirían la formación de hidracina si no fueren eficazmente ligados por especies capaces de formar complejos.

La hidracina es un buen agente reductor, especialmente en disolución alcalina. La oxidación de la hidracina suele producir nitrógeno. En disolución ácida la hidracina es un agente oxidante poderoso, pero reacciona lentamente con la mayoría de los agentes reductores. Como el amoníaco, la hidracina es una base que puede aceptar un protón para formar N_2H_5^+ . También puede aceptar dos protones para formar el ion $\text{N}_2\text{H}_6^{++}$.

Además del amoníaco y de las sales amónicas que contienen el nitrógeno en estado de oxidación -3 , se conocen varios nitruros que contienen iones N^{-3} . Los nitruros iónicos de metales electropositivos, tales como el sodio y el magnesio, se forman calentando el metal en nitrógeno. Algunos nitruros se preparan también calentando la amida correspondiente como indica

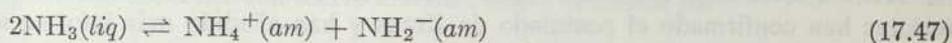


Los nitruros iónicos reaccionan con el agua con formación de amoníaco.

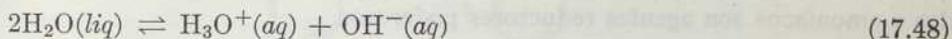
QUÍMICA DEL AMONIACO LÍQUIDO

A partir de los trabajos de Cady, Franklin y Kraus, el amoníaco líquido ha sido el disolvente más investigado entre todos los líquidos salvo el agua. El amoníaco líquido experimenta una autodisociación con formación de iones amonio y amida, de la misma forma que el agua se ioniza para formar iones hidrónio e hidróxido.

Las ecuaciones correspondientes a estos equilibrios de ionización son



y

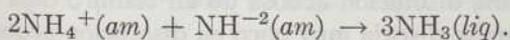


en las que hemos escrito (*am*) y (*aq*) para indicar que los iones se encuentran en el seno de amoníaco líquido o del agua.

La reacción inversa de la (17.48) es la reacción de neutralización de un ácido con una base en el seno del agua. De forma semejante la reacción inversa de la (17.47) es la ecuación de neutralización de un ácido con una base en amoníaco líquido. Los compuestos de amonio son ácidos en amoníaco líquido y las amidas son bases en amoníaco líquido. Las disoluciones de cloruro amónico y de amida de sodio en amoníaco líquido pueden valorarse en presencia de un indicador de la misma forma que se valoran las disoluciones acuosas de ácido clorhídrico y de hidróxido sódico.

Como el amoníaco posee una mayor afinidad por los protones que el agua, el amoníaco será un disolvente más básico que el agua. Los ácidos que son moderadamente fuertes en el seno del agua (tales como el ácido acético, el ácido fluorhídrico, etc.) son ácidos fuertes en amoníaco líquido.

De la misma forma que el ion amida, NH_2^- , corresponde en el amoníaco líquido al ion hidróxido en el agua, el ion imida NH^- corresponde en el seno de amoníaco líquido al ion óxido en el agua. La reacción de neutralización para una imida en amoníaco líquido es



Los metales alcalinos se disuelven en amoníaco líquido (sin desprendimiento de hidrógeno) dando disoluciones diluidas que son azules y disoluciones concentradas de apariencia bronceada. Las conductividades eléctricas de estas disoluciones son mayores que las conductividades eléctricas de las disoluciones acuosas de concentraciones de electrólito comparables. Las disoluciones concentradas conducen casi tan bien como el mercurio y otros metales. La evaporación del amoníaco deja el metal alcalino original. Los espectros de las disoluciones azules de los distintos metales alcalinos son todos iguales, lo que indica que contienen un componente común responsable del color azul de todas las disoluciones.

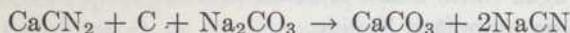
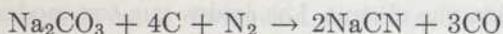
Las pruebas magnéticas indican que la especie causante del color azul tiene un solo electrón desapareado y que la especie causante del color bronce carece de electrones desapareados. El estado de equilibrio entre estas dos especies depende de la concentración y de la temperatura.

Las propiedades eléctricas desusadas de los metales alcalinos en amoníaco líquido condujeron a Kraus a proponer ya en 1907 que estas disoluciones contienen

iones de los metales alcalinos positivamente cargados y electrones asociados de forma suelta o solvatados con una o varias moléculas de amoníaco. Los trabajos posteriores han confirmado el postulado de Kraus y han añadido más información acerca del estado de los electrones disueltos en las disoluciones de amoníaco líquido. Como era de esperar, estas disoluciones que contienen «electrones enlazados a amoníaco» son agentes reductores poderosos.

COMPUESTOS DE CARBONO-NITRÓGENO

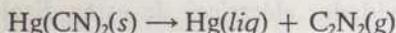
Los compuestos e iones que contienen carbono y nitrógeno son importantes tanto en química orgánica como en química inorgánica. Consideraremos primero el ion cianuro y algunos compuestos que contengan uno o varios grupos cianuro. Los cianuros alcalinos se preparan mediante alguna de las siguientes reacciones a altas temperaturas



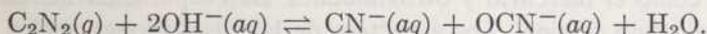
La amida sódica que se utiliza en la primera reacción se produce por la reacción a alta temperatura de sodio con amoníaco gaseoso. La cianamida cálcica de la tercera reacción se prepara calentando carbono de calcio con nitrógeno.

La adición de un ácido fuerte a una disolución acuosa de un cianuro deja en libertad el ácido cianhídrico HCN, que se disocia muy poco en disolución acuosa. Se conocen muchas sales simples y complejas del ACN.

La calefacción de algunos cianuros produce cianógeno como indica la ecuación

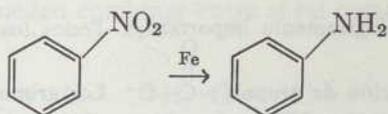


En algunos aspectos el cianógeno se comporta como un halógeno, por ejemplo,

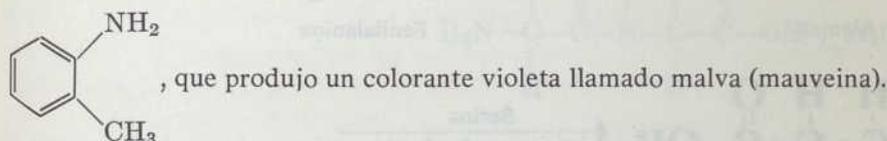


Los compuestos orgánicos llamados aminas pueden ser considerados como derivados del amoníaco en los que uno o más de los átomos de hidrógeno del NH_3 se reemplaza por un grupo orgánico. Las aminas son básicas como consecuencia del par de electrones no compartido que existen sobre el átomo de nitrógeno y que les permiten aceptar un protón. Son muchas las aminas que poseen considerable importancia industrial y científica. Por ejemplo, las industrias del cuero, caucho e insecticidas consumen grandes cantidades de dimetilamina.

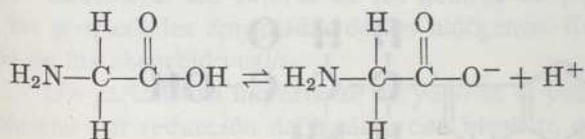
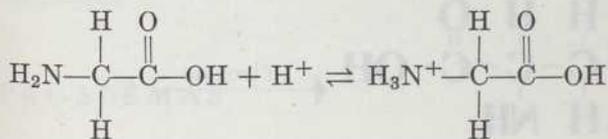
Una amina particularmente importante es la anilina, que se prepara por reducción del nitrobenceno con hierro metálico según se indica por



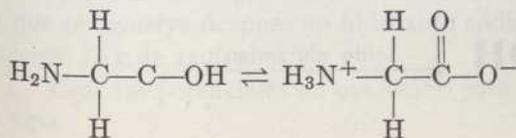
La anilina es una base, como las demás aminas y forma el ion anilinio, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$, por captura de un protón. Muchos de nuestros colorantes más importantes se preparan a partir de la anilina. La industria de los colorantes sintéticos empezó en 1856 cuando William Perkin sometió a oxidación una mezcla de anilina y toluidina,



Los aminoácidos son compuestos orgánicos que contienen tanto el grupo $-\text{NH}_2$ como $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$. En la Fig. 17.5 se ilustran las estructuras de varios aminoácidos biológicamente importantes. Los aminoácidos pueden ganar o perder un protón, tal como indican las siguientes ecuaciones que corresponden a la glicina



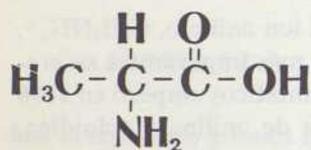
Los aminoácidos pueden existir también en disolución acuosa en otra forma como resultado de la transferencia de un protón del grupo $-\text{COOH}$ al $-\text{NH}_2$



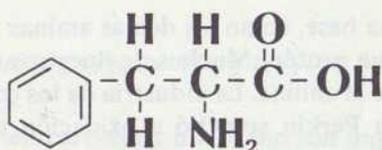
La forma del aminoácido que aparece a la derecha en el equilibrio anterior recibe el nombre de *zwitterion*. La carga resultante es cero sobre un *zwitterion*, pero

FIGURA 17.5

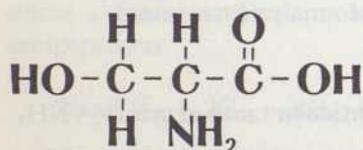
Algunos aminoácidos biológicamente importantes. Todos los grupos $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—OH} \end{array}$ pueden perder un protón con formación de grupos $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—O}^- \end{array}$. Los grupos —NH_2 pueden ganar un protón con formación de grupos —NH_3^+ .



Alanina

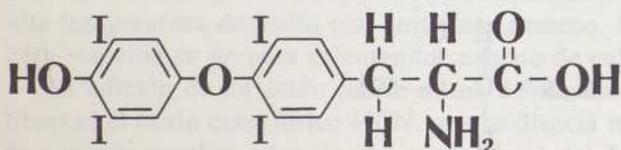
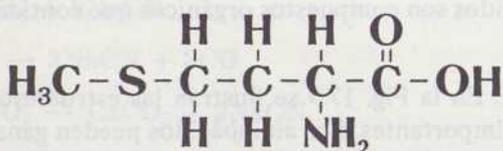


Fenilalanina



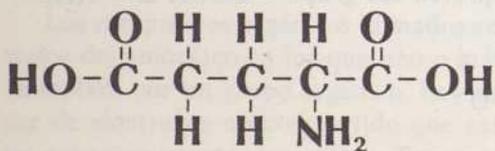
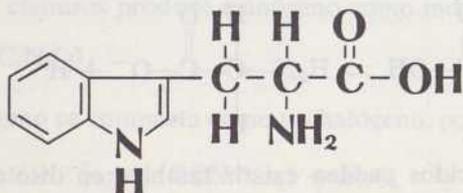
Serina

Metionina



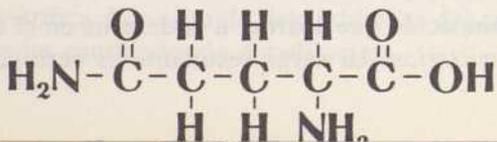
Tiroxina

Triptofano



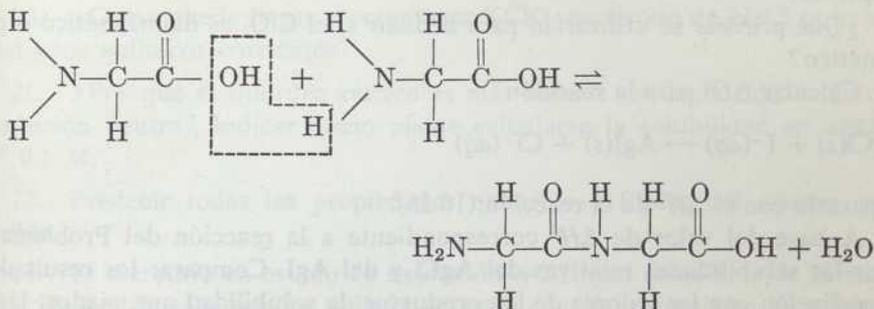
Ácido glutámico

Glutamina

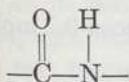


pose naturaleza fuertemente polar como consecuencia de la presencia de los dos grupos de cargas opuestas.

Los aminoácidos se pueden combinar entre sí tal como indica la ecuación

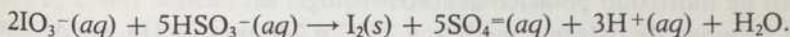


El compuesto formado por la unión de dos aminoácidos es un *dipéptido* y las sustancias que se forman mediante enlaces semejantes de muchos aminoácidos reciben el nombre de *polipéptidos*. Las proteínas están formadas por muchos aminoácidos enlazados entre sí por puentes peptídicos



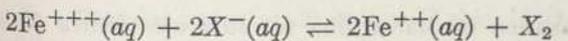
PROBLEMAS

1. Considerar los colores de los haluros de plata. Relacionar estos colores con las propiedades apropiadas de los halógenos. Recordar que la energía de un fotón de luz absorbido es $h\nu$.
2. Un yacimiento importante de yodo es el yodato sódico de Chile. El yodo se obtiene por reducción del yodato con bisulfito de sodio, tal como indica



El bisulfito necesario para esta reacción se prepara por oxidación del azufre a SO_2 que se disuelve después en hidróxido sódico. ¿Cuánto yodo podrá producirse mediante 32 g de azufre?

3. Usar los potenciales de oxidación para predecir la extensión de reacciones del tipo



en que X^- y X_2 representan los iones haluro y los halógenos correspondientes.

4. Usar los potenciales de oxidación como ayuda para escoger tres reactivos que sean capaces de oxidar al ion $\text{Cl}^-(aq)$ a Cl_2 en disolución ácida.

5. ¿Cuánto flúor puede obtenerse por electrólisis del bifluoruro de potasio, KHF_2 , durante diez horas, mediante una corriente de intensidad constante de 10 amperios?

6. ¿Qué pruebas se utilizarían para deducir si el ClO_2 es diamagnético o paramagnético?

7. Calcular ΔH^0 para la reacción



y compararlo con el ΔH^0 de la reacción (10.26).

8. A base del valor de ΔH^0 correspondiente a la reacción del Problema 7 predecir las solubilidades relativas del AgCl y del AgI . Comparar los resultados de la predicción con los valores de los productos de solubilidad apropiados. Usar estos productos de solubilidad para calcular el valor de K correspondiente a la reacción del Problema 7.

9. ¿Cuánto amoníaco debe añadirse a un litro de agua para que la disolución resultante pueda contener disueltas 0,002 moles de AgBr a 25°C ?

10. ¿Cuánto AgI se disolverá en un litro de una disolución acuosa 1,0 molar de amoníaco acuoso a 25°C ?

11. ¿Cuánto AgCl se disolverá en un litro de una disolución acuosa 0,2 molar de amoníaco a 25°C ?

12. Supóngase que se añade nitrato de plata lentamente a una disolución que contenga Cl^- 0,0006 M y Br^- 0,001 M. ¿Qué precipitado aparecerá antes? ¿Cuál será la concentración del primero de los haluros que precipita cuando empieza a precipitar el segundo haluro?

13. Escribir una ecuación ajustada que represente la reacción del flúor con disolución diluida de hidróxido sódico con formación de OF_2 .

14. Sabiendo que $K = 4,7 \times 10^{-4}$ para la reacción (17.22) y $K = 3 \times 10^{-4}$ para la ionización del ácido hipocloroso acuoso, calcular K para la reacción (17.23).

15. ¿Cuánto clorato potásico puede obtenerse por disolución de un mol de cloro en exceso de hidróxido potásico acuoso?

16. ¿Qué volumen de oxígeno, medido a 25°C y 740 mm de Hg, puede obtenerse por descomposición térmica de 25 g de KClO_3 ?

17. Una lejía casera ordinaria se prepara disolviendo cloro en una disolución de hidróxido sódico para formar iones hipoclorito y cloruro, tal como representa la ecuación (17.23). El dependiente de una droguería utilizó esta lejía para lavar los restos de algo de vinagre (ácido acético diluido); los clientes salieron corriendo de la tienda. ¿Por qué?

18. Representar el ácido oxálico mediante una fórmula electrónica [ácido usado para preparar ClO_2 mediante la reacción (17.28)].

19. Usar los potenciales de oxidación del Apéndice V para deducir cuáles de las especies halogenadas son inestables con respecto a su auto-oxidación-reducción en disolución alcalina. Una forma de resolver este problema es trazar un diagrama de potenciales de oxidación como el de la Fig. 17.4. Ver el proceso del N_2O_4 en disolución alcalina.

20. ¿Cómo puede llegar a prepararse $KClO_3$ partiendo de $NaCl$ puro y otros productos químicos corrientes?

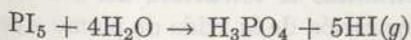
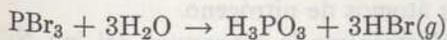
21. ¿Por qué el fluoruro cálcico es más soluble en disolución ácida que en disolución neutra? Indicar cómo puede calcularse la solubilidad en agua y en H^+ 0,1 M.

22. Predecir todas las propiedades químicas y físicas del astacio que sea posible.

23. El mercurio en estado de oxidación +2 forma complejos de fórmula general HgX_4^{2-} . Se sabe que los enlaces en estos complejos implican la intervención de electrones compartidos, en parte a base de las configuraciones electrónicas que se verán en el capítulo siguiente. El aluminio forma un gran número de complejos con los distintos iones haluro. Como el ion Al^{+++} tiene la configuración electrónica del neón, debemos esperar que las fuerzas que mantienen enlazados los iones Al^{+++} positivos a los iones negativos X^- sean enteramente coulombianas. A base de los hechos y teorías anteriores, predecir: (a) Cuál de los haluros formará los complejos más fuertes con el Hg^{++} y (b) Cuál de los haluros formará los complejos más fuertes con el Al^{+++} .

24. El HF y el HCl gaseosos se preparan usualmente en el laboratorio calentando un haluro con ácido sulfúrico. Escribir las ecuaciones que representan las reacciones del $CaCl_2$ y del BaF_2 con una disolución caliente de ácido sulfúrico.

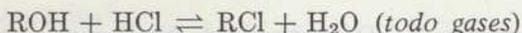
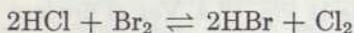
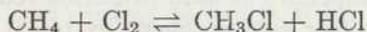
25. Las disoluciones concentradas y calientes de ácido sulfúrico son agentes oxidantes poderosos y no pueden utilizarse para la preparación de HBr y HI porque los iones Br^- y I^- se oxidan con excesiva facilidad. Por tanto, el HBr y el HI se suelen preparar tratando un haluro metálico con un ácido no oxidante, tal como el ácido fosfórico, H_3PO_4 , o por hidrólisis de un haluro covalente, tal como el PBr_3 o el PI_3 , como indican las siguientes ecuaciones:



¿Qué volumen de HBr , medido a $65^\circ C$ y 0,5 atm, podría obtenerse por hidrólisis completa de todo el PBr_3 que puede prepararse a partir de 100 g de fósforo?

26. Usar las energías de enlace (Tabla 10.1) para estimar las constantes de equilibrio (como grandes, pequeñas o próximas a la unidad) para las siguientes

reacciones:



27. La ecuación (17.42) indica una reacción que puede tener lugar entre un haluro de alcoholo y un OH^- . Otra reacción que puede tener lugar entre los mismos reactivos es la formación de un hidrocarburo no saturado, iones haluro y agua. Escribir las ecuaciones que representen todas las reacciones que puedan tener lugar al calentar una mezcla de bromuro de propilo, bromuro de isopropilo y una base fuerte. ¿Cómo podrían separarse e identificarse los distintos productos de las reacciones?

28. Escribir las ecuaciones correspondientes a dos métodos por los que se pueda convertir el etano y el etileno en alcohol etílico.

29. ¿Cuánto amoníaco puede obtenerse por la reacción completa de 100 g de magnesio con nitrógeno seguida de hidrólisis del nitruro de magnesio resultante?

30. Escribir una ecuación ajustada que represente la reacción del ácido nítrico concentrado con el cobre.

31. Escribir una ecuación ajustada que represente la reducción del ácido nítrico diluido a hidroxilamina (que se presenta en disolución ácida en forma de NH_3OH^+) mediante el cinc.

32. ¿Cuál es la causa de que el nitrato amónico «explote»?

33. ¿Cuánto cloruro amónico se requiere para neutralizar una disolución preparada disolviendo 10,0 g de amida de sodio en amoníaco líquido?

34. El ácido nitroso reacciona con amida de sodio caliente (llamada también sodamida), dando azida de sodio y agua, tal como representa la ecuación

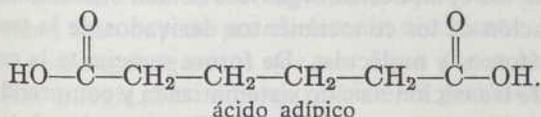
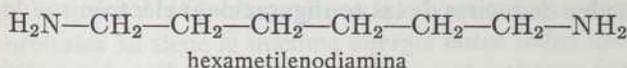


La adición de un ácido fuerte a una disolución de azida de sodio produce ácido hidrazoico, HN_3 , que es casi tan débil como el ácido acético. El ion azida es lineal y tiene enlaces de igual longitud entre los átomos de nitrógeno.

(a) Representar mediante fórmulas electrónicas la estructura del ion N_3^- ; (b) escribir ecuaciones que representen la preparación de la azida de plomo a partir de amoníaco y de otros productos químicos ordinarios; (c) ¿cuál es el estado de oxidación medio en el HN_3 ?, ¿qué puede afirmarse acerca de la estabilidad del HN_3 ?

35. Escribir ecuaciones ajustadas que expliquen la formación de NO , NO_2 , N_2 , NH_4^+ y azufre cuando se hace burbujear H_2S a través de ácido nítrico acuoso.

36. ¿Cómo puede prepararse $C_2H_5NH_3Cl$ a partir de $C_2H_5NH_2$?
37. La calefacción del nitrato amónico produce una descomposición con formación de amoníaco y cloruro de hidrógeno. Si se calienta cloruro amónico en un extremo de un tubo largo que esté abierto por el otro extremo y se coloca en la boca del mismo un trocito de papel de tornasol húmedo, se colorea primeramente en azul y después se vuelve rojo. Explicar estas reacciones.
38. Al reducir el HNO_2 a N_2O o $H_2N_2O_2$, ¿cuál de los dos procesos queda más favorecido termodinámicamente, de acuerdo con los valores de los potenciales normales de oxidación? ¿Qué conclusión puede deducirse acerca de la estabilidad del $H_2N_2O_2$ con respecto a N_2O y H_2O y a la posibilidad de preparar $H_2N_2O_2$ por hidratación del N_2O ?
39. Calcular el pH de una disolución preparada disolviendo 0,5 moles de amoníaco en 750 ml de agua a $25^\circ C$.
40. Explicar con todo el detalle que sea posible por qué la hidroxilamina es menos básica que el amoníaco.
41. Los dos compuestos que representamos a continuación reaccionan entre sí formando un polímero llamado nylon.



- (a) Representar un segmento de la estructura del nylon.
- (b) El peso molecular del nylon oscila entre 10.000 y 25.000 g/mol. ¿Cuántas moléculas de ácido adípico pueden usarse para obtener una molécula de nylon?
- (c) ¿Cómo puede determinarse el peso molecular del nylon?

QUÍMICA DE LOS METALES DE TRANSICIÓN

INTRODUCCIÓN

Los elementos de transición más ligeros son los metales comprendidos entre el escandio (número atómico 21) y el cinc (número atómico 30). Otros elementos de transición son los metales con números atómicos comprendidos entre 39 y 48, 57 y 80 y 89 hasta el final del sistema periódico. Los elementos con números atómicos entre 58 y 71 se llaman *tierras raras* o *lantánidos* y los elementos de números atómicos superiores a 89 son denominados actínidos. Las razones que han llevado a agrupar estos elementos pueden deducirse de las configuraciones electrónicas de los átomos.

Muchas reacciones químicas de los compuestos orgánicos se han sistematizado y llegado a comprender por aplicación de los conocimientos derivados de la teoría cuántica de los electrones en los átomos y moléculas. De forma semejante la complicada química de los elementos de transición ha sido sistematizada y comprendida en parte por aplicación de los resultados de la teoría cuántica. Por ejemplo, el conocimiento de las configuraciones electrónicas de los elementos de transición nos permite comprender la causa de que las fórmulas de los carbonilos metálicos sean $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. También podremos aplicar los conocimientos derivados de las configuraciones electrónicas y energías a una interpretación de los potenciales de oxidación de pares, tales como el $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$, $\text{Co}^{++}/\text{Co}^{+++}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ y $\text{Co}(\text{CN})_6^{-4}/\text{Co}(\text{CN})_6^{-3}$.

Muchos de los elementos de transición son de gran importancia en estado metálico. Muchas de las propiedades de todos los metales, incluidos los elementos de transición, dependen en gran parte de las configuraciones y energías electrónicas. Algunas de las propiedades de los metales y otros sólidos serán consideradas en el Capítulo 19. El resto de este capítulo se dedicará al estudio de las configuraciones electrónicas y de las propiedades químicas de los metales de transición y algunos de sus compuestos.

CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS DE LOS ÁTOMOS

Las configuraciones electrónicas de los primeros dieciocho elementos del sistema periódico fueron estudiadas en el Capítulo 3. Como ya se indicó en las Tablas 3.5

y 3.6 la configuración electrónica de un átomo de argón es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ y el electrón de máxima energía del argón se describe mediante los números cuánticos $n = 3$ y $l = 1$. Como el número cuántico principal es 3 y el número cuántico angular l es 1, este electrón de máxima energía se encuentra en el estado $3p$ y se dice que es un electrón $3p$. Utilizando progresivamente el proceso imaginario de construcción (llamado de *aufbau* en alemán) que ya usamos en el Capítulo 3 llegaríamos a deducir las configuraciones electrónicas de los elementos que siguen al argón en el sistema periódico.

Los átomos de potasio, de número atómico 19, tienen cada uno diecinueve electrones. Nuestro problema es deducir los números cuánticos que describen el estado del electrón más rico en energía en un átomo de potasio. Los átomos de argón, con dieciocho electrones cada uno tienen dos electrones en los orbitales $1s$, $2s$ y $3s$ y seis electrones en las orbitales $2p$ y $3p$. Los datos de la Tabla 3.4, basados en la aplicación del principio de exclusión de Pauli, demuestran que estos orbitales no pueden alojar más electrones. Por tanto, es necesario que en nuestro proceso imaginario de construcción coloquemos el electrón número diecinueve en el orbital más bajo de todos los que quedan sin ocupar. Una posibilidad es que sea la subcapa $3d$ ($n=3$ y $l=2$) la que posea la menor energía. Pero como la subcapa o grupo de orbitales $3d$ tiene la máxima energía entre todas las orbitales con $n = 3$ es posible que un orbital $4s$ (subcapa de energía mínima con $n = 4$) posea una energía menor y sea ocupado por el electrón diecinueve. No disponemos de cálculos mecánico-cuánticos rigurosos que nos digan si son los orbitales $4s$ o $3d$ los que poseen menos energía. Sin embargo, el sistema periódico y las propiedades en que se basa la ordenación de los elementos nos proporcionan la respuesta, ya que sabemos que las propiedades químicas del potasio son semejantes a las del sodio y el litio. Más específicamente sabemos que los átomos de estos elementos pierden fácilmente cada uno un electrón y que sus espectros son semejantes, lo que demuestra que los átomos poseen configuraciones electrónicas semejantes. Como las configuraciones electrónicas de los átomos de litio y sodio son $1s^2 2s^1$ y $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, concluimos que la configuración electrónica de los átomos de potasio será $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^1$ y que el orbital $4s$ es de menos energía que los $3d$. A base de estas ideas fue como indicamos en la Fig. 3.6 las energías relativas de los orbitales $4s$ y $3d$.

Los átomos de calcio tienen cada uno de ellos veinte electrones, siendo el electrón de máxima energía el segundo electrón en el orbital $4s$. La configuración electrónica del calcio es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^2$. Como el calcio es diamagnético, deducimos que la configuración electrónica es $4s^2$ con sus electrones con spines apareados, en lugar de adoptar la estructura $4s^1 3d^1$ con dos electrones desapareados.

El escandio aparece después del calcio en el sistema periódico y de nuevo nos encontramos con el problema de decidir cuál entre el grupo de orbitales varios tiene la energía mínima. También en este caso nos encontramos con el hecho de que los cálculos mecánico-cuánticos rigurosos no nos han permitido decidir entre las dos

posibilidades más razonables, el grupo de tres orbitales $4p$ o de los cinco orbitales $3d$. Si asignamos el electrón 21 a una de los orbitales $4p$, la configuración electrónica de los tres electrones situados por fuera del resto atómico del argón será $4s^2 4p^1$. Si se supone que el último electrón ocupa un orbital $3d$, la configuración electrónica será $4s^2 3d^1$. Aun cuando las propiedades químicas y magnéticas que debiéramos esperar que corresponderían a cada una de estas configuraciones son completamente semejantes y no nos sugieren ninguna elección simple entre las dos posibilidades, la tabla periódica nos permite realizar una elección. Si los orbitales $4p$ tuviesen menos energía que los $3d$ deberíamos esperar que apareciese otro elemento tipo gas inerte con número atómico $20 + 6 = 26$. Si los orbitales $3d$ son de menos energía que los $4p$, deberemos esperar que el otro gas noble aparezca después de haber sido ocupados los diez orbitales $3d$ con diez electrones y los $4p$ con seis electrones, haciendo que el gas noble siguiente tenga el número atómico $20 + 10 + 6 = 36$. Como el kriptón tiene el número atómico 36 sabemos que los orbitales $3d$ se encuentran a niveles energéticos más bajos que los $4p$ (en los átomos neutros y no necesariamente en los iones) y que la configuración electrónica del escandio será $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$.

Después del escandio aparece en el sistema periódico el titanio que tiene 22 electrones por átomo. Añadiendo un electrón a los 21 que forman la configuración electrónica del escandio obtendremos la configuración $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ como configuración electrónica de un átomo aislado de titanio. La Fig. 3.7 indica que los electrones en los orbitales p evitan el aparearse pasando a diferentes orbitales p (que poseen $l = 1$ todos pero diferentes valores de m) hasta que cada uno de los orbitales p tenga un electrón. Esta misma previsión, llamada algunas veces regla de Hund, se aplica también a los electrones d . Por ello debemos esperar que los electrones d del titanio se encuentren en diferentes orbitales d haciendo que los átomos de titanio posean el paramagnetismo correspondiente a dos electrones despareados por átomo.

La configuración electrónica del elemento siguiente, el vanadio, será $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$ (representando $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ la configuración correspondiente al resto del argón). De acuerdo con la regla de Hund los tres electrones d se encontrarán en orbitales diferentes, lo que hará que el vanadio sea paramagnético.

Siguiendo de la misma forma, propondríamos como configuración electrónica de los átomos de cromo aislado la $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$. Sin embargo, hay pruebas espectroscópicas de que los estados energéticos más bajos en el caso de los átomos de cromo corresponden a $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$. Los potenciales de ionización que estudiamos en el Capítulo 4 demostraron que las configuraciones con tres electrones p son más estables que las configuraciones con dos o con cuatro electrones p , es decir, que hay una cierta estabilidad asociada con las capas p semiocupadas (menor que la que corresponde a la estabilidad especial de las subcapas p ocupadas).

La misma consideración se aplica a las subcapas d (y a las f), de modo que la configuración $4s^13d^5$ es más estable que la $4s^23d^4$.

Las configuraciones del manganeso, hierro, cobalto y níquel son $\overset{18}{\text{-----}}4s^23d^5$, $\overset{18}{\text{-----}}4s^23d^6$, $\overset{18}{\text{-----}}4s^23d^7$ y $\overset{18}{\text{-----}}4s^23d^8$, respectivamente. Los átomos de manganeso, hierro, cobalto y níquel tienen 5, 4, 3 y 2 electrones desapareados cada uno, tal como predice la regla de Hund.

De la misma forma que las configuraciones con subcapas p son particularmente estables, las configuraciones con subcapas d (y f) totalmente ocupadas son particularmente estables. El espectro del cobre gaseoso demuestra que la configuración de los átomos de cobre aislados en su estado de mínima energía es $\overset{18}{\text{-----}}4s^13d^{10}$ en lugar de la $\overset{18}{\text{-----}}4s^23d^9$.

La configuración electrónica de los átomos de cinc es $\overset{18}{\text{-----}}4s^23d^{10}$, que no tiene electrones desapareados.

En la Fig. 18.1 se reproducen las configuraciones electrónicas de los átomos comprendidos entre el escandio y el cinc.

El galio, con 31 electrones por átomo, aparece después del cinc en nuestro proceso imaginario de construcción. El electrón de más energía pasa a un orbital $4p$, de modo que la configuración del galio será $\overset{18}{\text{-----}}4s^23d^{10}4p^1$. Los átomos de cada uno de los elementos siguientes tienen dos, tres, cuatro, cinco y seis electrones $4p$ que corresponden al kriptón.

Después del kriptón vienen el rubidio y el estroncio, que tienen las configuraciones $\overset{36}{\text{-----}}5s^1$ y $\overset{36}{\text{-----}}5s^2$ en que $\overset{36}{\text{-----}}$ representa la configuración electrónica del resto análogo al de kriptón de todos los elementos que poseen un número atómico superior a 36.

La ordenación de los elementos en el sistema periódico demuestra que los orbitales $4d$ son de energía menor que los orbitales $5p$. La configuración del ytrio, con 39 electrones por átomo, es $\overset{36}{\text{-----}}5s^24d^1$. Después de que los cinco orbitales $4d$ se llenan con diez electrones en el cadmio, los orbitales $5p$ comienzan a llenarse en el indio y finalmente quedan completas en el gas noble xenón, que tiene la configuración $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^6$.

Las configuraciones electrónicas de los elementos son las que aparecen en la Tabla 18.1. Las energías de los distintos orbitales son las indicadas en la Fig. 18.2, que los lectores deben usar conjuntamente con el sistema periódico para representar las configuraciones electrónicas de todos los elementos.

Los elementos comprendidos entre el escandio y el cinc y entre el ytrio y el cadmio son llamados elementos de *transición* o metales de *transición*. Los orbi-

TABLA 18.1

CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS

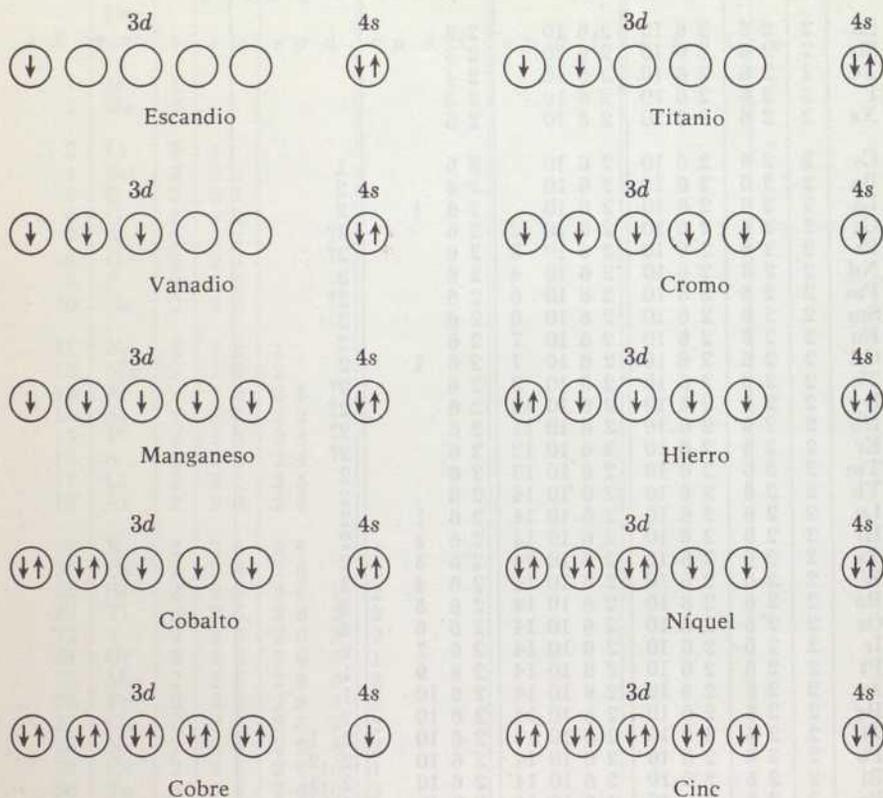
Z	Elemento	1	2	3	4	5	6	7
		s	s p	s p d	s p d f	s p d f	s p d f	s
1	H	1						
2	He	2						
3	Li	2	1					
4	Be	2	2					
5	B	2	2 1					
6	C	2	2 2					
7	N	2	2 3					
8	O	2	2 4					
9	F	2	2 5					
10	Ne	2	2 6					
11	Na	2	2 6	1				
12	Mg	2	2 6	2				
13	Al	2	2 6	2 1				
14	Si	2	2 6	2 2				
15	P	2	2 6	2 3				
16	S	2	2 6	2 4				
17	Cl	2	2 6	2 5				
18	Ar	2	2 6	2 6				
19	K	2	2 6	2 6	1			
20	Ca	2	2 6	2 6	2			
21	Sc	2	2 6	2 6 1	2			
22	Ti	2	2 6	2 6 2	2			
23	V	2	2 6	2 6 3	2			
24	Cr	2	2 6	2 6 5	1			
25	Mn	2	2 6	2 6 5	2			
26	Fe	2	2 6	2 6 6	2			
27	Co	2	2 6	2 6 7	2			
28	Ni	2	2 6	2 6 8	2			
29	Cu	2	2 6	2 6 10	1			
30	Zn	2	2 6	2 6 10	2			
31	Ga	2	2 6	2 6 10	2 1			
32	Ge	2	2 6	2 6 10	2 2			
33	As	2	2 6	2 6 10	2 3			
34	Se	2	2 6	2 6 10	2 4			
35	Br	2	2 6	2 6 10	2 5			
36	Kr	2	2 6	2 6 10	2 6			
37	Rb	2	2 6	2 6 10	2 6	1		
38	Sr	2	2 6	2 6 10	2 6	2		
39	Y	2	2 6	2 6 10	2 6 1	2		
40	Zr	2	2 6	2 6 10	2 6 2	2		
41	Nb	2	2 6	2 6 10	2 6 4	1		
42	Mo	2	2 6	2 6 10	2 6 5	1		
43	Tc	2	2 6	2 6 10	2 6 6	1?		
44	Ru	2	2 6	2 6 10	2 6 7	1		
45	Rh	2	2 6	2 6 10	2 6 8	1		
46	Pd	2	2 6	2 6 10	2 6 10			
47	Ag	2	2 6	2 6 10	2 6 10	1		
48	Cd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2		
49	In	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 1		

TABLA 18.1 (Continuación)

Z	Elemento	1	2	3	4	5	6	7
		s	s p	s p d	s p d f	s p d f	s p d f	s
50	Sn	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 2		
51	Sb	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 3		
52	Te	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 4		
53	I	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 5		
54	Xe	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6		
55	Cs	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1	
56	Ba	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2	
57	La	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1	
58	Ce	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2?	
59	Pr	2	2 6	2 6 10	2 6 10	3	2 6	2?
60	Nd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	4	2 6	2?
61	Pm	2	2 6	2 6 10	2 6 10	5	2 6	2?
62	Sm	2	2 6	2 6 10	2 6 10	6	2 6	2
63	Eu	2	2 6	2 6 10	2 6 10	7	2 6	2
64	Gd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	7	2 6	1
65	Tb	2	2 6	2 6 10	2 6 10	9	2 6	2?
66	Dy	2	2 6	2 6 10	2 6 10	10	2 6	2?
67	Ho	2	2 6	2 6 10	2 6 10	11	2 6	2?
68	Er	2	2 6	2 6 10	2 6 10	12	2 6	2?
69	Tm	2	2 6	2 6 10	2 6 10	13	2 6	2
70	Yb	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	2
71	Lu	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	1
72	Hf	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	2
73	Ta	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	3
74	W	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	4
75	Re	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	5
76	Os	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	6
77	Ir	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	7
78	Pt	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	9
79	Au	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
80	Hg	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
81	Tl	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
82	Pb	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
83	Bi	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
84	Po	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
85	At	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
86	Rn	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
87	Fr	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
88	Ra	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
89	Ac	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
90	Th	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
91	Pa	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
92	U	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
93	Np	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
94	Pu	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
95	Am	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
96	Cm	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
97	Bk	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
98	Cf	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
99	Es	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
100	Fm	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
101	Md	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
102	No	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10

FIGURA 18.1

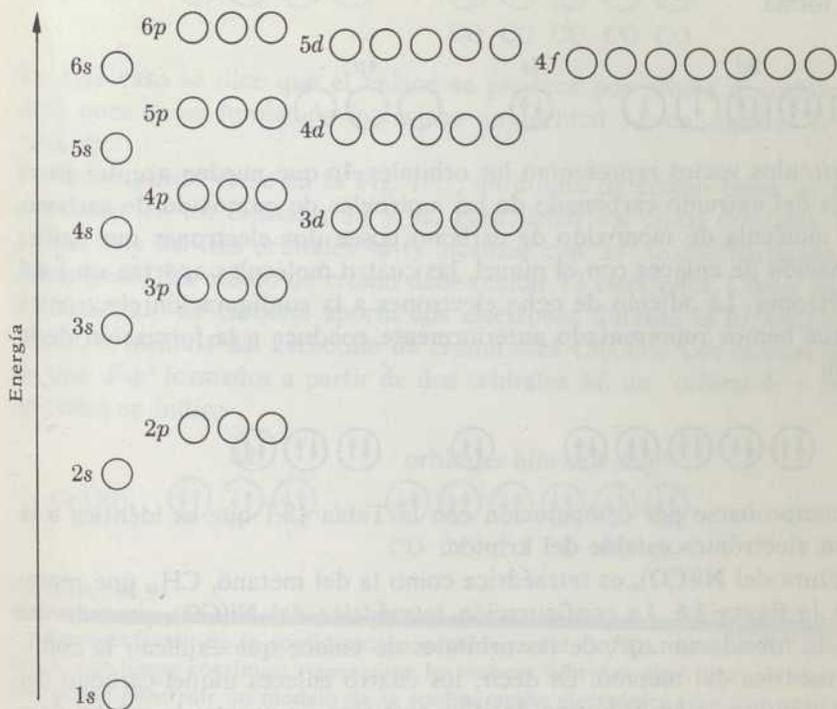
Configuraciones electrónicas de los átomos aislados correspondientes a los elementos de la primera serie de transición. No se han representado los restos de argón ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$) que son comunes a todos los átomos con número atómico superior a 18.



tales d son importantes en la química de estos elementos. Además, interpuestos entre el lantano y el resto de los elementos de la tercera serie de metales de transición, aparece un grupo de catorce elementos (del cesio al lutecio) en que tienen importancia los orbitales $4f$ (con $l = 3$). Este grupo de catorce elementos se llama grupo de las *tierras raras* o algunas veces grupo de *lantánidos* (pues algunas veces se ha considerado que el lantano era el primer elemento del grupo). Después del lutecio aparecen el hafnio y los demás elementos del tercer grupo de transición. En el actinio, de número atómico 89, empieza la cuarta serie de elementos de transición, que se interrumpe por la serie que empieza en el thorio. La serie de elementos que se inicia en éste, en que tienen importancia química los orbitales $5f$, es denominada frecuentemente serie de los elementos actínidos, cuyo nombre de-

FIGURA 18.2

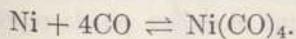
Diagrama de los niveles energéticos correspondientes a los orbitales atómicos.



riva del nombre del actinio, que algunas veces ha sido considerado como el primer elemento del grupo.

COMPUESTOS DE CARBONILO DE LOS METALES DE TRANSICIÓN

El monóxido de carbono, que puede representarse mediante la fórmula electrónica $:C:::O:$, forma compuestos con la mayoría de los elementos de transición. Uno de estos compuestos, $Ni(CO)_4$, tiene considerable importancia en la producción industrial del níquel por el proceso de Mond. El níquel tetracarbonilo se prepara por reacción directa del níquel con el monóxido de carbono.



A temperaturas elevadas el níquel tetracarbonilo se descompone con formación de níquel y monóxido de carbono. El carbonilo de níquel funde a -25° y hierve a 43°C . Es muy tóxico.

Se puede representar la configuración electrónica de los átomos de níquel de la siguiente forma

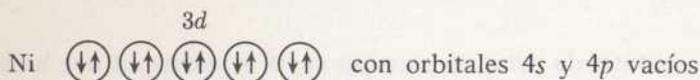


en que los círculos vacíos representan los orbitales $4p$ que pueden aceptar pares de electrones del extremo carbonado de las moléculas de monóxido de carbono. Como cada molécula de monóxido de carbono posee dos electrones que utiliza para la formación de enlaces con el níquel, las cuatro moléculas aportan un total de ocho electrones. La adición de ocho electrones a la configuración electrónica del níquel que hemos representado anteriormente conduce a la formación de la configuración

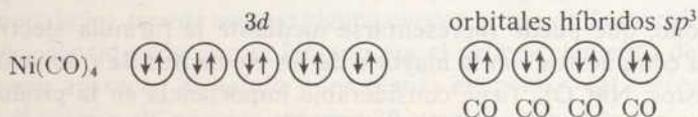


que puede comprobarse por comparación con la Tabla 18.1 que es idéntica a la configuración electrónica estable del kriptón.

La estructura del $\text{Ni}(\text{CO})_4$ es tetraédrica como la del metano, CH_4 , que representamos en la figura 4.6. La configuración tetraédrica del $\text{Ni}(\text{CO})_4$ procede del mismo tipo de hibridación sp^3 , de las orbitales de enlace que explican la configuración tetraédrica del metano. Es decir, los cuatro enlaces níquel-carbono del $\text{Ni}(\text{CO})_4$ son idénticos y en cada uno de ellos participa un cuarto de orbital $4s$ y tres cuartas partes de un orbital $4p$. Es conveniente representar la configuración electrónica del átomo de níquel, modificada por las moléculas de monóxido de carbono por

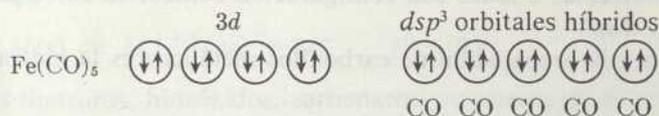


y el enlace en el $\text{Ni}(\text{CO})_4$ se representa por



El tratamiento del hierro finamente dividido con monóxido de carbono a altas presiones y temperaturas produce $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en el que el enlace puede repre-

sentarse por



En este caso se dice que el enlace se produce por medio de orbitales híbridos dsp^3 , pues en su formación interviene un orbital $3d$, un orbital $4s$ y tres orbitales $4p$.

Como puede verse en la Fig. 18.1, un átomo de cromo tiene un total de seis electrones en los orbitales $3d$ y $4s$. Para llenar los cinco orbitales $3d$, el único orbital $4s$ y los tres orbitales $4p$ (y alcanzar con el la configuración electrónica del kriptón), un átomo de cromo debe recibir 12 electrones. Como cada molécula de monóxido de carbono aporta dos electrones durante la formación de la molécula, la fórmula del carbonilo de cromo será $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Los enlaces son híbridos de tipo d^2sp^3 formados a partir de dos orbitales $3d$, un orbital $4s$ y tres orbitales $4p$ como se indica

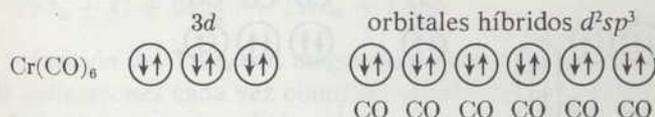
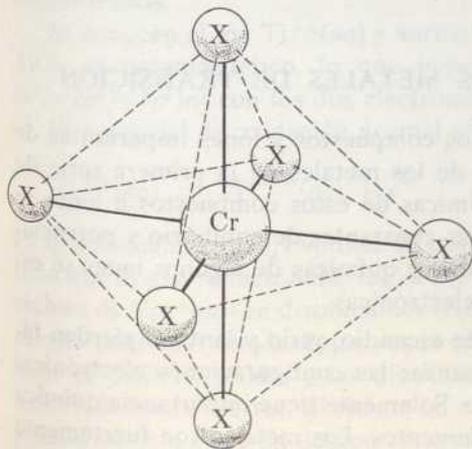


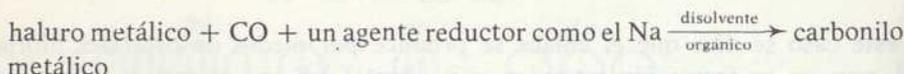
FIGURA 18.3

Representación de la configuración octaédrica del $\text{Cr}(\text{CO})_6$, en que el CO se representa por X. Las líneas continuas representan los enlaces híbridos d^2sp^3 . Los alumnos encontrarán instructivo construir un modelo de la configuración electrónica (con seis enlaces de la misma longitud) y comprobar por rotación del modelo que las seis posiciones de las moléculas CO son equivalentes.



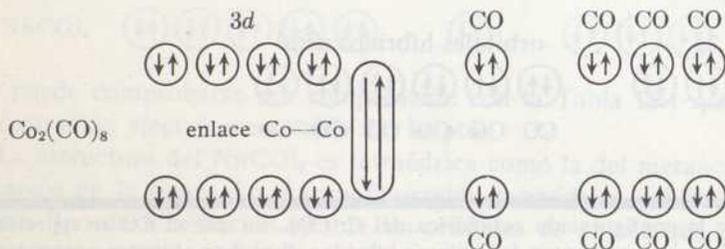
En la Fig. 18.3 hemos representado la configuración electrónica del $\text{Cr}(\text{CO})_6$ que es característica de las moléculas o iones con configuración octaédrica correspondiente a una hibridación d^2sp^3 .

Un método común para la preparación de carbonilos metálicos es la indicada por la ecuación general



Entre los carbonilos metálicos preparados por tratamiento de los haluros metálicos con monóxido de carbono y un reductor se encuentran los compuestos $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ que son ambos diamagnéticos.

Los átomos de cobalto necesitan ganar nueve electrones para alcanzar la configuración electrónica del kriptón. El enlace de las cuatro moléculas de CO por cada átomo de cobalto y el enlace de los átomos de cobalto entre sí por compartición de un par de electrones conduce a la formación de la molécula diamagnética de fórmula $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ tal como se representa.



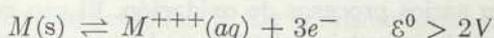
[Investigaciones recientes indican que en la molécula $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ hay «puentes» CO en lugar de enlaces Co—Co.]

ESTADOS DE OXIDACIÓN DE LOS METALES DE TRANSICIÓN

En esta sección estudiaremos algunos de los compuestos y iones importantes de los metales de transición, particularmente de los metales de la primera serie de transición. Muchas de las propiedades químicas de estos compuestos e iones se resumen concisamente mediante las distintas constantes de equilibrio y potenciales de oxidación. Las fórmulas y las propiedades químicas de algunos iones se estudian en función de las configuraciones electrónicas.

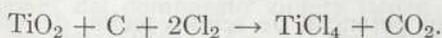
Escandio, ytrio y lantano. Los átomos de escandio, ytrio y lantano pierden fácilmente cada uno tres electrones para alcanzar las configuraciones electrónicas del argón, kriptón y xenón, respectivamente. Solamente tiene importancia química el estado de oxidación +3 de estos tres elementos. Los metales son fuertemente

electropositivos, siendo ε^0 mayor que 2 voltios para cada una de las tres semi-reacciones



Los fluoruros, hidróxidos, carbonatos y oxalatos de Sc^{+++} , Y^{+++} y La^{+++} son sólo ligeramente solubles en agua. Salvo los hidróxidos, estos compuestos se disuelven en presencia de un exceso de agente precipitante con formación de iones complejos que poseen carga negativa. Por ejemplo, el ScF_3 se disuelve en presencia de exceso de iones $F^-(aq)$ con formación de $ScF_6^{-3}(aq)$.

Titanio. El estado de oxidación más común y estable del titanio es el estado +4. Son compuestos importantes del titanio en el estado +4 el dióxido TiO_2 y el tetracloruro $TiCl_4$. El mineral *rutilo* es TiO_2 que aparece frecuentemente coloreado de pardo o negro como consecuencia de la presencia de impurezas. El dióxido de titanio se usa frecuentemente como pigmento blanco. El tetracloruro de titanio se prepara pasando cloro sobre una mezcla de TiO_2 y carbón tal como se representa mediante la ecuación

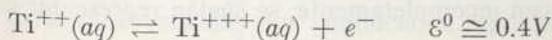


La reducción del $TiCl_4$ con magnesio produce titanio metálico que va encontrando más aplicaciones cada vez como consecuencia de su resistencia a la corrosión.

No existen pruebas de la existencia de iones $Ti^{+4}(aq)$. La adición de la mayoría de los compuestos que contienen el Ti, en estado de oxidación +4, a una disolución alcalina, neutra o débilmente ácida, conduce a la precipitación del TiO_2 . Todas las especies que se encuentren en un estado de oxidación +4 o superior tienen una tendencia semejante a hidrolizarse. Se pueden obtener compuestos complejos razonablemente estables del titanio en estado de oxidación +4 en presencia de concentraciones grandes de varios aniones, especialmente en presencia de ácidos concentrados.

Se conocen el ion $Ti^{++}(aq)$ y varios compuestos del titanio en el estado +2. El $TiCl_2$ es paramagnético, lo que indica que la configuración del ion Ti^{++} es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$ con los dos electrones d desapareados.

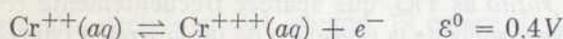
El potencial de oxidación normal correspondiente al par



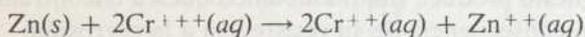
es aproximadamente 0,4 voltios. El ion $Ti^{++}(aq)$ es un agente reductor fuerte y rápido que llega a reducir al $H^+(aq)$ a H_2 . Sólo pueden lograrse concentraciones apreciables de $Ti^{++}(aq)$ en disoluciones frías, débilmente ácidas. Aun cuando no existe ningún potencial standard que posea un sentido para el par Ti^{+3}/Ti^{+4} , sí que se conoce el $Ti(OH)_3$ sólido, y las disoluciones de $Ti^{+3}(aq)$ son agentes reductores moderadamente fuertes. El titanio en el estado de oxidación +3 es paramagnético y tiene un solo electrón desapareado en un orbital de tipo $3d$.

Vanadio. Se conocen compuestos o iones del vanadio en los estados de oxidación +2, +3, +4 y +5. Probablemente el compuesto más importante del vanadio es el V_2O_5 que se usa como catalizador en varios procesos de oxidación. El uso más importante del vanadio es el que tiene en la industria del acero en la que se utiliza en forma de ferrovanadio, que se prepara por reducción a alta temperatura de mezclas de óxidos de vanadio y de hierro con carbón. El vanadio en el estado de oxidación +2 es un agente reductor moderadamente fuerte, mientras que el vanadio en disolución ácida y estado +5 en disolución ácida es un agente oxidante tan fuerte como el bromo.

Cromo. Los estados de oxidación más importantes son los estados +2, +3 y +6. Las medidas en pilas dan

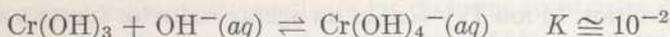


Este potencial indica que el ion cromoso de color azul es un agente reductor poderoso y que para obtener el ion $Cr^{++}(aq)$ no puede hacerse más que por acción de un agente reductor con un potencial de oxidación mayor de 0,4 voltios sobre los iones crómicos. Como el cinc tiene un potencial de semi-reacción de valor 0,76 voltios, el cinc reducirá a los iones crómico como indica la reacción



Como se deduce de los valores de los potenciales Cr^{++}/Cr^{+++} y H_2O/O_2 , el oxígeno oxida al $Cr^{++}(aq)$ a $Cr^{+++}(aq)$. El potencial positivo correspondiente a la semi-reacción Cr^{++}/Cr^{+++} indica que los iones cromoso en disolución ácida reducirá a los iones $H^+(aq)$ a H_2 , pero esta reacción es muy lenta.

La adición de una base a las disoluciones de sales cromosas provoca la precipitación de hidróxido cromoso $Cr(OH)_2$, que se disuelve en ácidos pero no en exceso de base. El oxígeno del aire oxida fácilmente el $Cr(OH)_2$ a hidróxido crómico, o a óxido crómico hidratado, se representa por $Cr(OH)_3$ o $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$. El hidróxido crómico se precipita también por la adición de una base a una disolución que contenga iones crómico. Como el hidróxido crómico o el óxido crómico Cr_2O_3 se disuelven en exceso de ácido o de base, decimos que el $Cr(OH)_3$ y el Cr_2O_3 son anfóteros. Aun cuando la naturaleza de las especies que contienen cromo +3 en disoluciones alcalina sólo se conocen incompletamente, se suelen representar mediante ecuaciones como:



para representar la formación de disoluciones verdes de cromitos a partir del $Cr(OH)_3$.

En contraste con la basicidad del $Cr(OH)_2$ y el anfoterismo del $Cr(OH)_3$ y del Cr_2O_3 , el CrO_3 es un óxido ácido lo que señala un aumento de la acidez al pasar del cromo +2 al cromo +6. En otros elementos se presenta también un aumento

semejante de la acidez al aumentar el estado de oxidación. Por ejemplo, el Cl_2O produce el HClO que es un ácido débil, mientras que el Cl_2O_7 produce el HClO_4 , que es un ácido fuerte. De la misma forma el dióxido de azufre y su hidrato H_2SO_3 son ácidos más débiles que el trióxido de azufre y el H_2SO_4 .

Muchas sales crómicas se disuelven en el agua para dar disoluciones violeta en las que el color se debe a la presencia de iones $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{+++}$. En presencia de iones $\text{Cl}^-(aq)$ el color violeta cambia gradualmente a verde, pues se forman iones complejos en los que una o más moléculas de agua, de la primera esfera de hidratación en torno a los iones crómicos se han reemplazado por iones cloruro.

Como muchas de las reacciones de los iones crómico se producen con gran lentitud, ha sido posible aislar una gran variedad de compuestos complejos que contienen al cromo en el estado de oxidación +3. Por ejemplo, han sido aislados de su disolución acuosa tres compuestos diferentes que tienen la composición indicada por la fórmula $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. El compuesto violeta de esta composición se disuelve en el agua formando una disolución de la que precipitan todos los iones cloruro rápidamente en forma de cloruro de plata por acción del AgNO_3 . Las disoluciones del compuesto violeta tienen conductividades eléctricas características de los electrólitos +3 : -1. De las disoluciones del cloruro crómico hidratado solamente precipitan dos tercios del cloro, y las conductividades de las disoluciones de este compuesto son características de los electrólitos +2 : -1. Las di-

TABLA 18.2

REPRESENTACIÓN DE LOS HIDRATOS DEL CLORURO CRÓMICO

Color	Fórmula
violeta	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
verde claro	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
verde oscuro	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

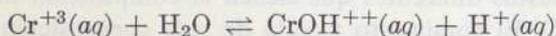
soluciones del compuesto de color verde oscuro tienen conductividades características para los electrolitos +1 : -1 y solamente producen un precipitado de cloruro de plata correspondiente a un tercio del cloruro total que contienen.

Estas observaciones nos conducen a representar los hidratos del cloruro de cromo como en la Tabla 18.2. Estas representaciones indican todas un índice de coordinación de seis para el cromo en el estado de oxidación +3 como se ha confirmado ampliamente por una gran variedad de investigaciones. En general, las reacciones en que intervienen especies ligadas directamente a los iones crómico proceden con gran lentitud. Por ejemplo, Taube y sus colaboradores han explicado muchos hechos acerca de la hidratación de los iones estudiando la velocidad de canje de agua marcada isotópicamente entre la masa de la disolución y las moléculas de agua coordinadas a los iones crómico.

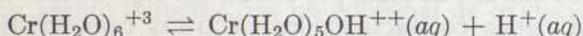
Las especies coordinadas al cromo directamente, que son las que se han incluido con el Cr dentro del paréntesis cuadrado, reaccionan generalmente con lentitud. Estas fórmulas sugieren que el compuesto de color verde claro puede perder fácilmente 1/6 de su agua, mientras que el compuesto de color verde oscuro debe perder fácilmente 2/6 de su agua, como se ha observado realmente.

La ordenación de las seis especies coordinadas al cromo en los hidratos del cloruro crómico es octaédrica, análoga a la configuración del $\text{Cr}(\text{CO})_6$ que se representó en la Fig. 18.3. También son especies octaédricas derivadas del cromo +3 los iones complejos $\text{Cr}(\text{CN})_6^{-3}$ y $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{+++}$ que se forman en disolución acuosa en presencia de exceso de iones CN^- o de NH_3 .

Las disoluciones de iones crómicos son ligeramente ácidas como consecuencia de la reacción de hidrólisis que puede representarse por



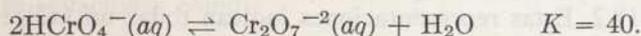
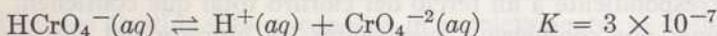
o



para las que $K \cong 10^{-4}$.

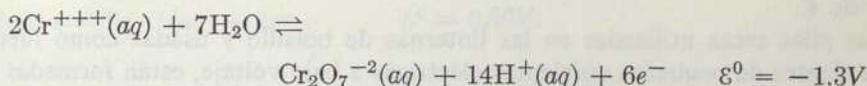
El cromo metálico y los compuestos que contienen el cromo en el estado +2 o +3 de oxidación pueden oxidarse con agentes oxidantes poderosos, tales como las disoluciones ácidas calientes de iones peroxidisulfato, $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$, con formación de compuestos e iones derivados del cromo en estado de oxidación +6. En medio alcalino los cromitos se oxidan al estado +6 por el peróxido de hidrógeno o por acción de otros agentes oxidantes fuertes. Las especies acuosas más importantes derivadas del cromo +6 son los iones cromato, bicromato y perchromato representados por CrO_4^{-2} , HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, respectivamente. Son sólidos importantes, derivados de este estado de oxidación, el CrO_3 y las sales que contienen los iones cromato o dicromato.

El estado de oxidación +6 en disolución acuosa depende del pH y de la concentración total de cromo, como indican los siguientes equilibrios y constantes de equilibrio válidas para 25°C:



Estas constantes de equilibrio indican que el ion CrO_4^{-2} es la única especie importante en disolución alcalina. En medio ácido los iones cromato se transforman en iones HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$. Salvo en disolución muy diluida los iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ se encuentran presentes en concentraciones mayores que los iones HCrO_4^- , de modo que las disoluciones ácidas de cromo +6 se suelen describir como formadas por iones dicromato.

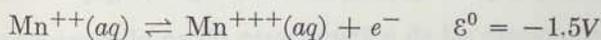
Las disoluciones ácidas de cromo +6 son agentes oxidantes fuertes, como indica el potencial



Cuando las disoluciones de dicromato se acidulan muy fuertemente con ácido sulfúrico concentrado, precipita el CrO_3 . El trióxido de cromo rojo es un agente oxidante poderoso que se usa mucho en química orgánica, frecuentemente en disolución acética. Las disoluciones de CrO_3 en ácido sulfúrico constituyen la «mezcla crómica» usada frecuentemente para limpiar el material de vidrio en el laboratorio.

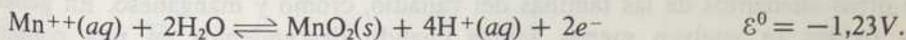
Manganeso. El manganeso presenta en varios compuestos e iones los estados de oxidación +2, +3, +4, +6 y +7.

El ion manganeso, $\text{Mn}^{++}(\text{aq})$ es de color rosa y muchas sales manganosas sólidas son también de color rosa pálido. Al contrario que el ion $\text{Cr}^{++}(\text{aq})$, los iones manganosos son poco reductores como indica el potencial

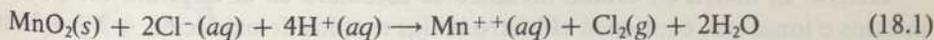


pudiendo conservarse indefinidamente en disolución ácida. Por otra parte, el potencial anterior indica que los iones mangánicos, $\text{Mn}^{+++}(\text{aq})$, son agentes reductores mucho más poderosos que los iones crómicos $\text{Cr}^{+++}(\text{aq})$. Las disoluciones de $\text{Mn}^{+++}(\text{aq})$ son inestables ya que pueden oxidar al agua (comparar el potencial $\text{Mn}^{++}/\text{Mn}^{+++}$ con el del $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$), y puede oxidarse y reducirse a sí mismo formando MnO_2 y $\text{Mn}^{++}(\text{aq})$. Algunos compuestos de Mn +3 poco solubles, como el $\text{Mn}(\text{OH})_3$ y el MnPO_4 son razonablemente estables. También son estables varios complejos que tienen al manganeso en el estado de oxidación +3, tales como el $\text{Mn}(\text{CN})_6^{-3}$.

El principal compuesto de manganeso en el estado de oxidación +4 es el MnO_2 , que es un agente oxidante fuerte en disolución ácida como indica el potencial



La preparación en el laboratorio de pequeñas cantidades de cloro se verifica por reacción del MnO_2 con ácido clorhídrico concentrado, tal como se representa mediante la ecuación

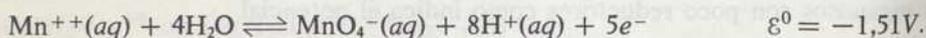


Combinando los potenciales de oxidación de los pares $\text{Mn}^{++}/\text{MnO}_2$ y Cl^-/Cl_2 se obtiene $K = 4 \times 10^{-5}$ para la reacción (18.1). Sin embargo, como los coeficientes de actividad son mayores que la unidad en medio ácido fuertemente concentrado

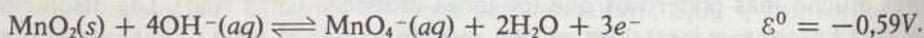
(γm) para (H^+) es grande y (γm)⁴ es suficientemente grande para hacer que la reacción (18.1) proporcione cantidades considerables de cloro a pesar del pequeño valor de K .

Las pilas secas utilizadas en las linternas de bolsillo y usadas como fuentes convenientes de pequeñas corrientes eléctricas a bajo voltaje, están formadas por un depósito de cinc que contiene una barra de grafito rodeada por una pasta húmeda de MnO_2 , $ZnCl_2$ y NH_4Cl . Aun cuando las reacciones electródicas en las pilas secas son complejas y no se comprenden por completo, es evidente que el cinc es oxidado en el ánodo y que el MnO_2 es reducido en el cátodo cuando la pila está produciendo una corriente eléctrica.

El permanganato potásico, $KMnO_4$, se utiliza como desinfectante, como agente oxidante en varios procesos industriales y en forma de disoluciones valoradas como reactivo volumétrico en análisis cuantitativo. Todas estas aplicaciones dependen de las fuertes propiedades oxidantes del ion permanganato que se ponen de manifiesto por el valor de la semirreacción



En disolución alcalina el ion MnO_4^- se reduce a MnO_2 , tal como indica la semirreacción

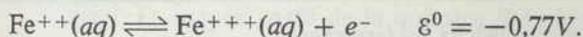
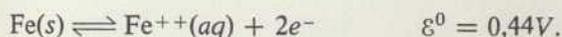


Se conocen estados de oxidación desde el +2 al +5 en compuestos e iones conocidos del vanadio, mientras que los estados de oxidación varían desde +2 a +6 en el cromo y desde +2 a +7 en el manganeso. Para cada elemento el estado de oxidación máximo coincide con el número total de electrones 4s y 3d presentes en el metal. De los estados mayores de oxidación derivan óxidos ácidos (V_2O_5 , CrO_3 y Mn_2O_7) y aniones oxigenados (VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , etc.).

Las generalizaciones anteriores se aplican también a gran parte de la química de otros elementos de las familias del vanadio, cromo y manganeso. En general, los óxidos se vuelven menos ácidos cuando descendemos en una columna, por ejemplo, al pasar del CrO_3 al MoO_3 y después al WO_3 . También los compuestos de los estados de oxidación más altos se vuelven más estables y, por tanto, agentes oxidantes más débiles cuando descendemos en una columna.

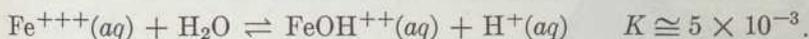
Hierro. El hierro en estado metálico se estudiará en el Capítulo 19. Los compuestos e iones que contienen el hierro en los estados de oxidación +2 y +3 serán considerados a continuación. Se conocen también compuestos inestables del hierro que se encuentran en el estado de oxidación +6, en forma de iones ferrato de fórmula FeO_4^{2-} , pero tienen tan poca importancia química que no serán examinados aquí.

Los potenciales de oxidación correspondientes a las semirreacciones Fe/Fe^{++} y $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ en disolución ácida son



Estos potenciales demuestran que el hierro metálico es un agente reductor moderadamente fuerte y que los iones férrico son más fuertes que el I_2 pero más débiles que el Br_2 como agentes oxidantes.

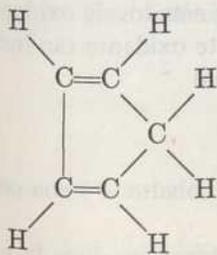
La hidrólisis de los iones ferroso es muy ligera, como se demostró en el Problema 14.8 y teniendo en cuenta la constante de equilibrio que dimos en la Tabla 14.3. Pero como consecuencia del menor tamaño y la mayor carga de los iones Fe^{+++} en comparación con los Fe^{++} , los iones férricos se hidrolizan mucho más en disolución acuosa. El primer paso de la hidrólisis es



El color amarillo-pardo característico de las disoluciones férricas se debe en gran parte a los iones hidratados FeOH^{++} .

De acuerdo con el principio de Le Chatelier, un aumento de la concentración de $\text{H}^+(aq)$ hace que el equilibrio anterior se desplace hacia la izquierda. De forma semejante, una disminución de la concentración de $\text{H}^+(aq)$ provoca un aumento de la hidrólisis de los iones férrico. Cuando aumenta el pH se forman el $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ y otras especies más complicadas que tienen más de un átomo de hierro por ion. La adición de una base a una disolución férrica provoca la formación de un precipitado rojo-pardo gelatinoso de óxido férrico hidratado, que se representa por $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Hacia 1950 fue sintetizado un compuesto de fórmula $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$ que recibió el nombre de *ferroceno*. Este compuesto, poco usual, puede obtenerse calentando ciclopentadieno

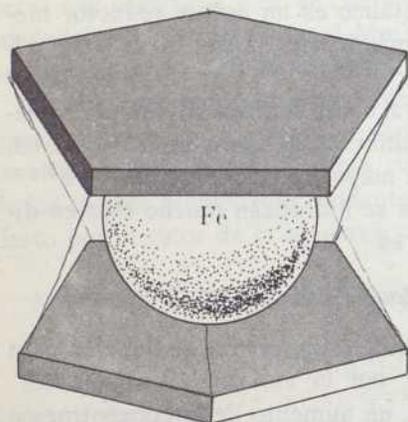


con hierro metálico o bien tratando el bromuro de ciclopentadienilo magnesio en un disolvente orgánico con FeCl_3 . El estudio del ferroceno aplicando una serie de

métodos físicos y químicos ha demostrado que tiene la estructura «sandwich» que representamos en la Fig. 18.4.

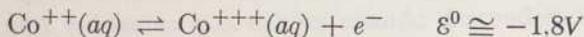
FIGURA 18.4

Representación de la estructura «sandwich» del ferroceno.



La naturaleza de los enlaces en el ferroceno y en los compuestos «sandwich» de otros metales de transición no se ha comprendido aún del todo y mucho de lo que se ha llegado a saber no puede expresarse usando un lenguaje simple basado en los orbitales atómicos. Sin embargo, podemos decir que el enlace se forma mediante la intervención de los anillos de ciclopentadieno como un todo, en lugar de participar los átomos de carbono individuales de los anillos. Los electrones asociados con los anillos de ciclopentadieno se solapan con algunos de los orbitales del hierro y así dan origen a los enlaces.

Cobalto. En la química del cobalto tienen importancia los estados de oxidación +2 y +3. El ion cobáltico hidratado, $\text{Co}^{+++}(\text{aq})$, es un agente oxidante tan fuerte que puede oxidar al agua, tal como indica el potencial normal



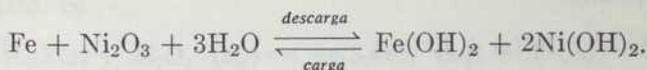
Al contrario que el ion +3 hidratado, muchos complejos de cobalto +3 son completamente estables frente a la reducción.

La adición de una base a una disolución de iones cobaltosos produce la precipitación del $\text{Co}(\text{OH})_2$ que puede disolverse en álcalis muy concentrados para formar los iones $\text{Co}(\text{OH})_4^{-2}$. El hidróxido cobáltico $\text{Co}(\text{OH})_3$ es precipitado también

por acción de las bases y es más estable que el $\text{Co}^{+++}(\text{aq})$ en disolución ácida, como indica el potencial del par



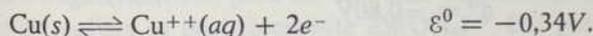
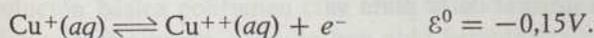
Níquel. La mayor parte de la química del níquel trata del estado de oxidación +2. Sin embargo, en disolución básica el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ puede oxidarse formando un precipitado oscuro de composición incierta que puede ser Ni_2O_3 hidratado y es un poderoso agente oxidante. Este óxido derivado de un estado de oxidación alto es uno de los electrodos del acumulador de Edison para el que se puede representar la reacción



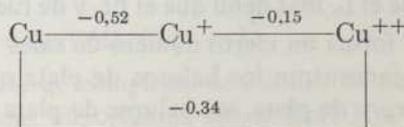
La pila de Edison con hidróxido potásico como electrólito tiene un potencial de 1,3 voltios.

Cobre, plata y oro. El cobre, la plata y el oro se encuentran algunas veces en la Naturaleza en estado nativo. Por ésto, estos metales han sido conocidos desde hace mucho más tiempo que los metales más reactivos. La mayor parte de la química del cobre es la de sus estados de oxidación +1 y +2, aun cuando también se conocen iones y compuestos inestables que contienen al cobre en estado de oxidación +3. En la química de la plata sólo tiene importancia el estado de oxidación +1, aun cuando también se conozcan estados de oxidación superiores.

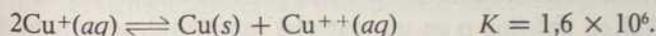
Los potenciales de oxidación del cobre en disolución neutra o ácida, son los siguientes:



que pueden resumirse en el diagrama



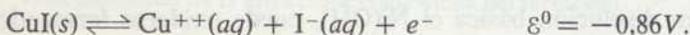
Como se deduce de los potenciales anteriores, los iones cuproso acuosos son inestables, pues se oxidan y reducen a sí mismos, de acuerdo con



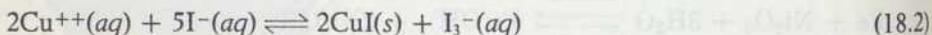
El estado +1 se estabiliza mediante la formación de iones complejos o de compuestos poco solubles. Por ejemplo, el $\text{CuI}(s)$ es muy estable, de acuerdo con lo que indica la semirreacción



y



Este segundo potencial demuestra que los iones cúpricos son agentes oxidantes poderosos en presencia de iones yoduro y pueden oxidarlos a yodo ($\varepsilon^0 = -0,54V$ para la semirreacción I^{-}/I_2). La reacción de los iones cúpricos con exceso de iones yoduro se representa mediante

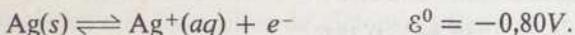


Nótese que el I_2 formado por oxidación del I^{-} se combina con exceso de I^{-} para formar el ion triyoduro I_3^{-} . La reacción (18.2) se usa en varios procesos de análisis cuantitativo como método para separar el cobre de otros metales.

Añadiendo una base a disoluciones de $\text{Cu}^{++}(aq)$, precipita el $\text{Cu}(\text{OH})_2$, que es solo poco soluble en un exceso de base. Como consecuencia de la formación de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$, el hidróxido cúprico se disuelve en exceso de amoníaco acuoso.

Uno de los compuestos de cobre mejor conocidos es el sulfato de cobre pentahidrato, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, que es llamado a veces vitriolo azul. Cada ion cobre se encuentra coordinado con cuatro moléculas de agua, mientras la quinta forma un puente entre un ion sulfato y una molécula de agua que está enlazada a un ion cobre. Por ello, es más realista escribir su fórmula $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Como el cobre es venenoso para muchos organismos inferiores, tales como las algas, el sulfato de cobre se utiliza como fungicida.

El potencial de oxidación normal de la plata es

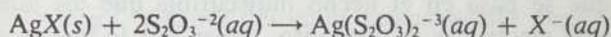


lo que indica que la plata se oxida a Ag^{+} únicamente bajo la acción de agentes oxidantes fuertes y, a la inversa, que el ion Ag^{+} es un agente oxidante razonablemente fuerte (más fuerte que el I_2 , más débil que el Br_2 y de fuerza semejante al Fe^{+++}).

Fotografía. La plata forma un cierto número de sales que son poco solubles en agua, entre las que se encuentran los haluros de plata que hemos estudiado previamente. Salvo el fluoruro de plata, los haluros de plata son suficientemente sensibles a la acción de la luz para ser utilizados en las emulsiones fotográficas. Aun cuando el proceso fotográfico es complicado y no se ha acabado de comprender aún, puede describirse esquemáticamente de la forma siguiente: cuando una película fotográfica, que ordinariamente está constituida por una dispersión de AgBr o una mezcla de $\text{AgBr}-\text{AgI}$ en gelatina o en un material semejante, se expone a la

acción de la luz, se forma una *imagen latente*. La imagen latente está formada por aquellos gránulos o microcristales de haluro de plata que han absorbido suficientes fotones para quedar «activados». Estos granos de haluro de plata activados por la luz se reducen fácilmente a plata metálica por acción de agentes reductores químicos suaves presentes en el «revelador». La película revelada se «fija» mediante lavado con tiosulfato de sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, en disolución, que elimina el haluro de plata que no ha sido activado por la luz y reducido después por el revelador. El resultado es la obtención de una imagen «negativa». Para obtener la imagen positiva, se hace que pase a través del negativo luz que incide sobre otra emulsión fotográfica que se somete después a revelado y fijado.

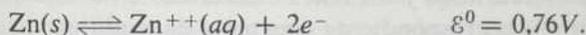
La reacción que hace que el haluro de plata quede eliminado de la porción de película fotográfica que no haya quedado expuesta, por acción de los iones tiosulfato, es



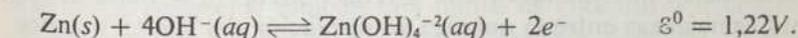
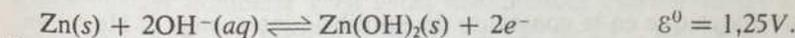
También son importantes otros iones complejos de la plata +1. Por ejemplo, en presencia de exceso de amoníaco o de iones cianuro se forman los iones $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ y $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

Cinc, cadmio y mercurio. En la química del cinc y del cadmio solamente tiene importancia el estado de oxidación +2, mientras que en el mercurio son importantes los estados +1 y +2.

El cinc es un agente reductor fuerte, según indica el potencial



Los iones Zn^{++} son incoloros y diamagnéticos, lo que indica que en ellos se encuentran ocupadas todas las orbitales 3d. Añadiendo bases a las disoluciones de sales de cinc precipita el hidróxido de cinc blanco, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, que es anfótero y se disuelve en un exceso de ácidos o de bases. Los iones cincato que se forman en disolución básica contienen cinc en estado de oxidación +2 y se encuentran cargados negativamente, pero no han sido caracterizados detalladamente. La fórmula más realista es probablemente $\text{Zn}(\text{OH})_4^{-2}$. Los potenciales de oxidación para el cinc en disolución básica son:

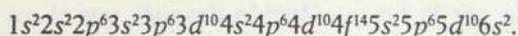


El cinc forma una serie de complejos con índice de coordinación cuatro. Dos de los iones complejos más importantes son el $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{++}$ y el $\text{Zn}(\text{CN})_4^{-2}$, que son suficientemente estables para que el $\text{Zn}(\text{OH})_2$ se disuelva en un exceso de amoníaco o cianuro en disolución acuosa.

Las propiedades del cinc y del cadmio son suficientemente semejantes para que los dos elementos aparezcan usualmente juntos en la Naturaleza. Los compuestos

de cadmio contienen el ion $+2$, Cd^{++} , que forma muchos iones complejos, tales como el $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{++}$ y CdCl_4^{-2} . El hidróxido de cadmio es ligeramente soluble en agua y no se disuelve apreciablemente en un exceso moderado de base, aun cuando sea soluble en disoluciones acuosas de cianuros o de amoníaco.

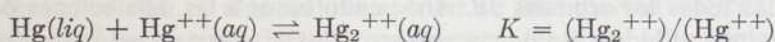
El mercurio presenta los dos estados de oxidación $+1$ (mercurioso) y $+2$ (mercúrico). La configuración electrónica del mercurio es



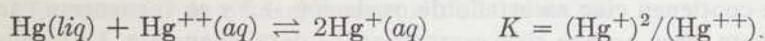
(Los alumnos deben escribir esta configuración electrónica teniendo en cuenta la posición en el sistema periódico.) Como los iones Hg^{++} son diamagnéticos, llegamos a la conclusión de que se forman por pérdida de dos electrones $6s$ de los átomos de mercurio.

Los compuestos mercuriosos son también diamagnéticos, en contra de la predicción de paramagnetismo que se basa en el hecho indiscutible que los iones Hg^+ tienen un número impar de electrones y, por tanto, tienen por lo menos un electrón desapareado por ion. La explicación del diamagnetismo observado es que los iones Hg^+ no se encuentran presentes en los compuestos mercuriosos. En su lugar, los compuestos mercuriosos o las disoluciones de estos compuestos contienen iones Hg_2^{++} que carecen de electrones desapareados como consecuencia de la formación de un enlace covalente $\text{Hg}^+ - \text{Hg}^+$.

Las pruebas en favor de la existencia del ion Hg_2^{++} en lugar del Hg^+ se deducen también de los resultados de los estudios cuantitativos del estado de equilibrio entre el mercurio, los iones mercuriosos y los iones mercúricos en disolución acuosa. La reacción de equilibrio y la correspondiente constante de equilibrio puede representarse por:

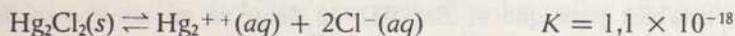


o

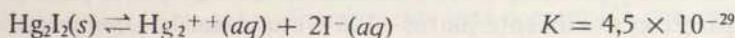


Los datos experimentales demuestran que la relación de concentraciones (mercurioso)/(mercúrico) es constante, mientras que la relación (mercurioso)²/(mercúrico) no lo es, lo que apoya que en la constante de equilibrio intervenga el Hg_2^{++} en lugar del Hg^+ . Estos datos nos conducen a $K = (\text{Hg}_2^{++})/(\text{Hg}^{++}) = 166$ a 25°C .

Existen algunas semejanzas entre la química en disolución del Hg_2^{++} y la del Hg^+ . Los haluros mercuriosos disminuyen de solubilidad al pasar del Hg_2Cl_2 al Hg_2I_2 , con productos de solubilidad que pasan desde



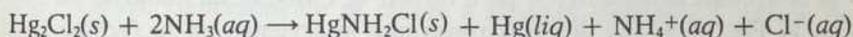
a



El fluoruro mercurioso es soluble pero la hidrólisis del F^- que produce HF y OH^- tiene como consecuencia una desproporción del Hg_2^{++} que da HgO poco soluble y Hg .

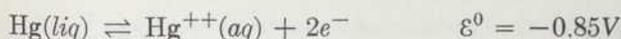
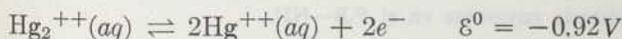
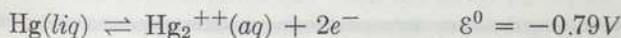
El cloruro mercurioso es llamado algunas veces *calomelanos* y ha sido utilizado en medicina como estimulante del hígado y de otros órganos. El electrodo de calomelanos contiene una mezcla de mercurio y cloruro mercurioso en contacto con una disolución que contenga iones cloruro y se usa ampliamente como electrodo de referencia para realizar medidas de potenciales.

Al contrario que el ion $Ag^+(aq)$, el $Hg_2^{++}(aq)$ no forma complejos estables con el amoníaco. Añadiendo amoníaco al $HgCl_2$ se produce la reacción



Aun cuando el $HgNH_2Cl$ es blanco, su mezcla con el mercurio finamente dividido es gris o negra, a causa del color intensamente negro de éste.

Entre los potenciales de oxidación importantes en que intervienen los iones Hg , Hg_2^{++} y Hg^{++} se encuentran los siguientes:



Para oxidar el mercurio se necesitan agentes oxidantes poderosos, y tales agentes oxidantes actuando en exceso convierten al mercurio por completo en el estado +2. Como los potenciales Hg/Hg_2^{++} y Hg_2^{++}/Hg^{++} son, aproximadamente, iguales, los agentes reductores pueden reducir al Hg^{++} a Hg_2^{++} y también al Hg_2^{++} a Hg . Por ejemplo, una cantidad limitada de un agente reductor, tal como el Sn^{++} reduce al Hg^{++} a Hg_2^{++} , mientras que un exceso de Sn^{++} reduce al Hg^{++} a Hg .

Varias sales mercúricas son muy solubles en agua pero no se disocian en sus iones. El cloruro mercúrico se disuelve en agua a $0^\circ C$ y a $100^\circ C$ en la proporción de 3,6 g/litro y 613 g/litro. Sin embargo, su disociación en $Hg^{++}(aq)$ y $Cl^-(aq)$, está lejos de ser completa y en estas disoluciones existen varias especies, tales como el $HgCl_2(aq)$. En presencia de un exceso de Cl^- , Br^- , I^- , CN^- o NH_3 , se forman iones complejos estables con índice de coordinación cuatro.

El producto de solubilidad del HgS es aproximadamente 10^{-52} , lo que indica que el sulfuro mercúrico es muy poco soluble. El cloruro de plata, el sulfuro mercúrico y otros compuestos se describen algunas veces incorrectamente diciendo que son insolubles en agua, lo que implica que su $K_{ps} = 0$ y que ΔG^0 de disolución es $+\infty$. Sin embargo, la solubilidad del HgS en agua es tan pequeña que es casi correcto decir que es insoluble. Otros sulfuros más solubles se disuelven por acción de un ácido fuerte, pero el HgS sólo es disuelto por acción del *agua regia*

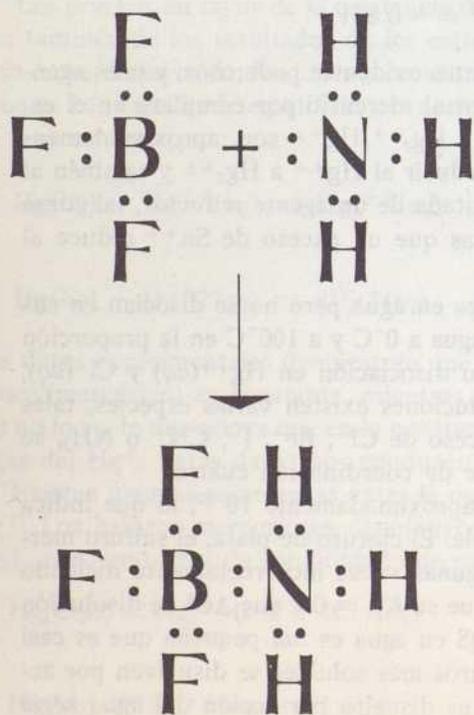
(mezcla de HCl y NH_3) que suministra iones nitrato para oxidar a los iones S^{2-} e iones cloruro que dan origen al complejo estable HgCl_4^{2-} .

QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

Los compuestos covalentes se producen como consecuencia de una compartición de electrones entre los átomos, como en las moléculas H_2 , HCl , NH_3 , etc. En muchas moléculas que presentan enlaces covalentes, se puede considerar que cada uno de los átomos enlazados aportan un electrón del par compartido. En otras moléculas los dos electrones del par son suministrados por uno de los átomos. Por ejemplo, el BF_3 y el NH_3 reaccionan entre sí para formar el F_3BNH_3 , tal como se ha representado en la Fig. 18.5. Los dos electrones que intervienen en la formación del enlace proceden de la molécula de amoníaco, y el enlace resultante se denomina algunas veces *enlace coordinado covalente*, lo que indica que los dos electrones de enlace proceden del mismo átomo o molécula.

FIGURA 18.5

Ilustración del enlace coordinado covalente en el $\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$.



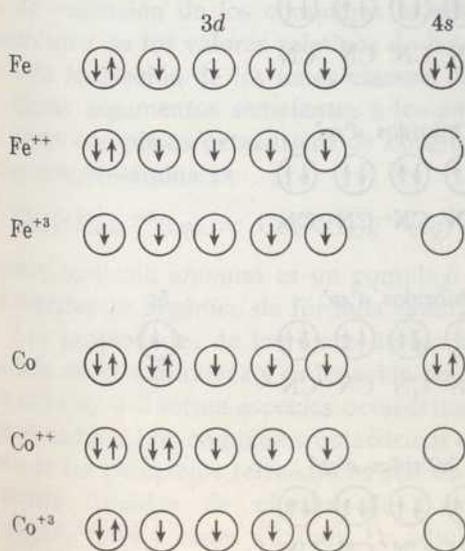
De acuerdo con la definición de ácidos y bases de G. N. Lewis, que es aún más general que la definición de Brönsted-Lowry, los ácidos son aceptores de electrones y las bases dadoras de electrones. De acuerdo con la definición de Lewis el NH_3 es una base en su reacción con el H^+ a causa de que aporta los electrones necesarios para la formación del NH_4^+ y de forma semejante es una base por la misma razón, cuando reacciona con el ácido de Lewis BF_3 . Los iones de los metales de transición pueden considerarse como ácidos de Lewis en sus reacciones de formación de complejos, pues aceptan electrones de los *ligandos* que les rodean. El nombre *ligando* se usa para designar cualquier átomo, ion o molécula que actúe como dador de electrones en la formación de uno o varios enlaces covalentes coordinados. Generalmente se refiere a especies enlazadas a un ion de un metal de transición.

Muchas especies complejas de los elementos de transición suponen la intervención de enlaces covalentes coordinados. Podemos mencionar como ejemplos los carbonilos metálicos que hemos visto ya en este capítulo.

Consideraremos ahora los enlaces que se forman en algunos iones complejos formados por los iones CN^- con los iones Fe^{++} , Fe^{+++} , Co^{++} y Co^{+++} . Nuestro punto de partida serán las configuraciones electrónicas que representamos en

FIGURA 18.6

Configuraciones electrónicas de los átomos de hierro y cobalto y de los iones Fe^{++} , Fe^{+3} , Co^{++} y Co^{+3} .



la Fig. 18.6, en las que solamente se indican los electrones $3d$ y $4s$. Los cianuros complejos formados son:

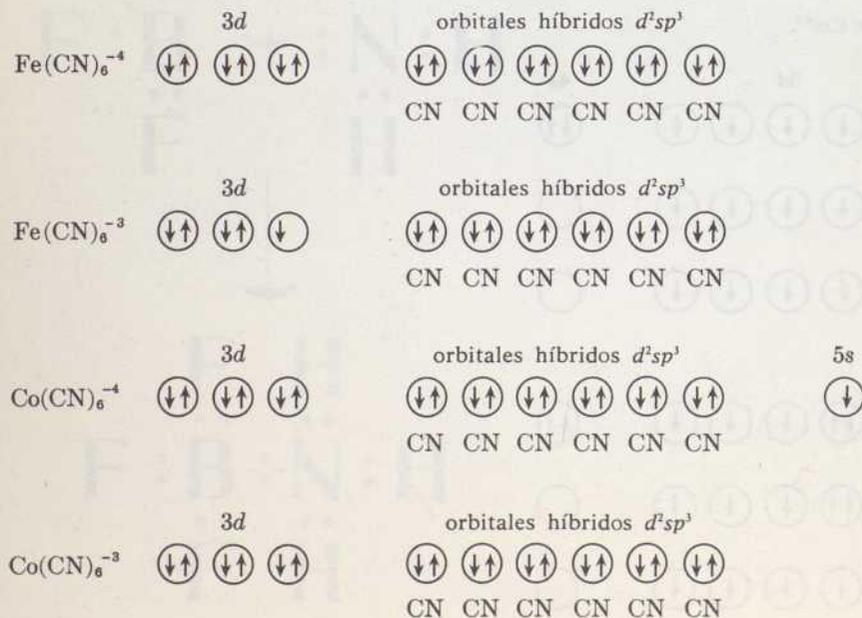
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$	ferrocianuro (hierro en estado de oxidación +2)
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$	ferricianuro (hierro en estado de oxidación +3)
$\text{Co}(\text{CN})_6^{-4}$	cobaltocianuro (cobalto en estado de oxidación +2)
$\text{Co}(\text{CN})_6^{-3}$	cobalticianuro (cobalto en estado de oxidación +3)

Los seis iones coordinados covalentes formados por los seis iones cianuro en estos complejos suponen la intervención de seis pares de electrones y, por tanto, de seis orbitales. Como las configuraciones de todos estos complejos son octaédricas como las del $\text{Cr}(\text{CO})_6$, que también se forma con intervención de seis orbitales de enlace, llegamos a la conclusión de que los enlaces en los cianuros complejos son híbridos del tipo d^2sp^3 análogos a los del $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Las configuraciones electrónicas de los cianuros complejos de hierro y de cobalto aparecen representadas en la Fig. 18.7 en la que se indica la hibridación d^2sp^3 de los seis orbitales de enlace. Los iones ferrocianuro y cobalticianuro son

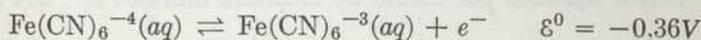
FIGURA 18.7

Representación de los enlaces mediante orbitales híbridos d^2sp^3 en los complejos que forman los iones CN^- con los iones Fe^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} y Co^{+3} .

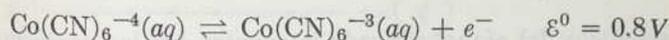


diamagnéticos, mientras que los iones ferricianuro y cobaltocianuro son paramagnéticos con una susceptibilidad paramagnética correspondiente a la presencia de un electrón desapareado por cada ion.

Las estabildades de los iones complejos dependen de las energías electrónicas, las energías de hidratación y los efectos de entropía, pero como suele suceder, las energías electrónicas constituyen el factor primordial en dichas consideraciones. Teniendo esto en cuenta debemos predecir que los potenciales de los pares ferroso/férrico y ferrocianuro/ferricianuro, no deben ser muy diferentes. Esta predicción se encuentra de acuerdo con el hecho de que $\varepsilon^0 = -0,77$ voltios para la semi-reacción $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ y

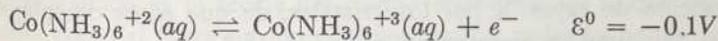


Como la formación del ion cobaltocianuro con hibridación d^2sp^3 requiere que un electrón se encuentre en el orbital de alta energía $5s$ predecimos que los iones $\text{Co}(\text{CN})_6^{-4}$ deberán perder fácilmente un electrón (como los metales alcalinos con configuraciones ----- s^1) y que el potencial $\text{Co}(\text{CN})_6^{-4}/\text{Co}(\text{CN})_6^{-3}$ será muy positivo, aun cuando el potencial $\text{Co}^{++}/\text{Co}^{+++}$ es, aproximadamente, $-1,8$ voltios. Esta predicción se verifica de acuerdo con



Los potenciales en condiciones normales para las semi-reacciones $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ y $\text{Co}(\text{CN})_6^{-4}/\text{Co}(\text{CN})_6^{-3}$ pueden calcularse a partir de los potenciales normales M^{++}/M^{+++} y las constantes de equilibrio correspondientes a la formación de los iones cianuro complejos. Por tanto, la interpretación de los potenciales de oxidación de los complejos se puede basar también en la interpretación electrónica de los valores relativos de las constantes de equilibrio correspondientes a la formación de los iones cianuro complejos.

Otros argumentos semejantes a los anteriores explican también la estabilidad de otros complejos octaédricos de cobalto +3. Por ejemplo, el potencial del sistema cobalto-amina es



Nótese que una *ammina* es un complejo amoníacal, mientras que una *amina* es un compuesto orgánico de fórmula general RNH_2 .

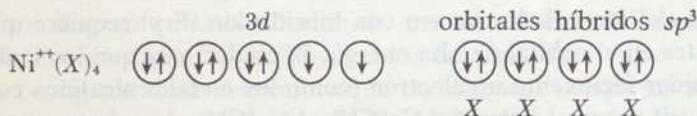
Las propiedades de los iones de los metales de transición dependen en gran medida de la naturaleza y ordenación de los iones o moléculas que los rodean. El ion cobalto +2 forma especies octaédricas (exacoordinadas) y tetraédricas (tetra-coordinadas). Los complejos octaédricos del cobalto +2 son de color rosa, mientras que los complejos tetraédricos son de color azul oscuro o púrpura. Las disoluciones diluidas de cloruro de cobalto contienen iones de color rosa $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}(\text{aq})$ e iones $\text{Cl}^-(\text{aq})$. La adición de ácido clorhídrico concentrado o

de cualquier otra fuente concentrada de iones cloruro a la disolución hace que la disolución vire a color azul como consecuencia de la formación de iones $\text{CoCl}_4^{-2}(\text{aq})$. El $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (que se representaría de forma más realista como $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2$), es de color rosa. El $\text{CoCl}_2(\text{s})$ anhidro, en el que cada Co^{++} está rodeado por cuatro iones Cl^- , es de color azul.

La configuración electrónica del Ni^{++} se representa por

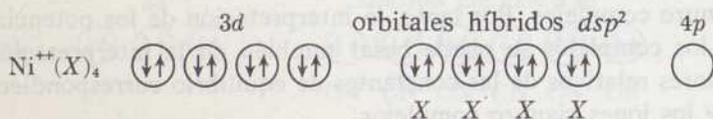


Se pueden coordinar cuatro ligandos por medio de orbitales híbridos sp^3 , que se representan por



Tales complejos deberían ser paramagnéticos como consecuencia de la presencia de los dos electrones desapareados y deberían tener una configuración tetraédrica como la del metano.

Los complejos diamagnéticos del níquel son más frecuentes que los complejos paramagnéticos en los que se postula la hibridación sp^3 . Se postula que los enlaces en estos complejos diamagnéticos suponen una hibridación dsp^2 representada por

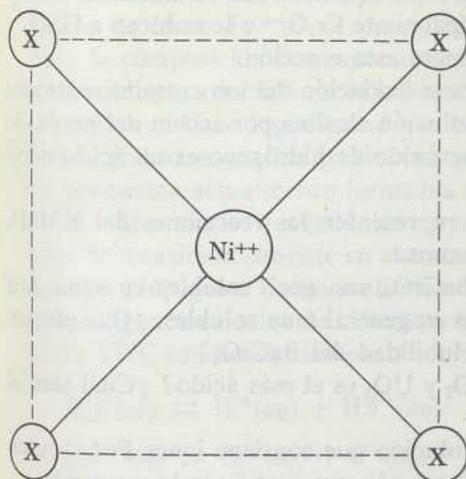


En esta representación no aparecen electrones desapareados, lo que está de acuerdo con el diamagnetismo observado en muchos complejos de níquel. Los cálculos mecanocuánticos han conducido a la predicción, confirmada posteriormente por los estudios de difracción de rayos X por los cristales, de que estos complejos son cuadrados planos, tal como se representan en la Fig. 18.8.

El método de los enlaces de valencia y las ideas de la hibridación de orbitales (desarrolladas en 1930 por Pauling y otros) han contribuido grandemente a la comprensión de las estabilidades, propiedades magnéticas y configuraciones de las especies complejas de los elementos de transición. Sin embargo, los trabajos más recientes han puesto de relieve la necesidad de una teoría mejorada. Algunas de las predicciones de la teoría de formación de enlaces por pares de electrones no están de acuerdo con la experiencia. Por ejemplo, al contrario de lo que predice el método de la formación de enlaces por pares de electrones algunos de los complejos cuadrados planos del Ni^{++} son paramagnéticos.

FIGURA 18.8

Representación de la configuración cuadrada plana de algunos complejos del Ni^{++} . Las líneas continuas representan enlaces híbridos dsp^2 .



En principio, una línea de aproximación a la comprensión de los enlaces en los complejos de los metales de transición sería la teoría de los orbitales moleculares en la que se consideren simultáneamente todos los núcleos y los electrones. Aun cuando se han logrado considerables progresos en la aplicación de la teoría de orbitales moleculares a los enlaces en los compuestos de los metales de transición, muchos de los cálculos necesarios son demasiado complicados o difíciles para que puedan tener aplicación o uso general. La teoría de enlaces por pares localizados representa una forma más sencilla para alcanzar información útil.

Otra aproximación al problema de los enlaces en los complejos de los metales de transición es la teoría del *campo cristalino*, en la que un complejo se representa como si fuera un ion positivo central rodeado por un conjunto de aniones o extremos negativos de moléculas polares. Las cinco orbitales $3d$ tienen todas la misma energía en los átomos o iones aislados, pero el campo de los ligandos que los rodean hace que las distintas orbitales d pasen a tener diferentes energías en los compuestos de los metales de transición. La teoría del campo cristalino se ocupa de la predicción de los cambios de energía causados por los ligandos y la predicción de las consecuencias de estos cambios. La teoría del *campo de los ligandos*, que aún puede considerarse como *reciente*, parte de la representación electrostática de la teoría del campo cristalino y la modifica para incluir efectos no electrostáticos como el solapado de los orbitales y la mezcla o hibridación de orbitales.

PROBLEMAS

1. Predecir el valor de x en los siguientes compuestos: $H_xMn(CO)_5$, $H_xFe(CO)_4$ y $H_xCo(CO)_4$.

2. Las disoluciones ácidas de peroxidisulfatos oxidan las disoluciones de sales crómicas al estado de cromo +6, principalmente $Cr_2O_7^{=}$ y se reducen a HSO_4^- . Escribir una ecuación ajustada que represente esta reacción.

3. Escribir una ecuación ajustada para la oxidación del ion cromito representado por $Cr(OH)_4^-$ hasta dar $CrO_4^{=}$ en disolución alcalina por acción del peróxido de hidrógeno. Téngase en cuenta que el peróxido de hidrógeno es un ácido débil ($K = 10^{-12}$ en el agua a $25^\circ C$).

4. Escribir ecuaciones ajustadas que representen las reacciones del $KMnO_4$ y MnO_2 con ácido clorhídrico en medio acuoso.

5. Muchos cromatos, tales como el $BaCrO_4$, son poco solubles en agua. Los dicromatos de estos mismos elementos son en general muy solubles. ¿Qué efectos tendrán los ácidos y las bases sobre la solubilidad del $BaCrO_4$?

6. Predecir cuál de los dos óxidos UO_2 y UO_3 es el más ácido? ¿Cuál será el más soluble en hidróxido sódico acuoso?

7. ¿Qué sucede con el pH de una disolución que contiene iones Fe^{++} cuando se pasa aire a su través? Escribir una ecuación que justifique la respuesta.

8. Describir un experimento simple para demostrar que el AgI es menos soluble que el $AgCl$.

9. El platino no se disuelve en ácido nítrico concentrado pero se disuelve en agua regia. Sugerir una explicación.

10. Escribir ecuaciones ajustadas para cada una de las siguientes preparaciones: (puede ser necesario consultar datos sobre solubilidades y otros análogos).

(a) Cromato de plata a partir de óxido de plata

(b) CrO_3 a partir de una disolución acuosa que contiene iones Cr^{++}

(c) $KMnO_4$ a partir de cualquier mineral de manganeso

(d) $K_3Co(CN)_6$ a partir de cobalto metálico

(e) Cr_2O_3 a partir de dicromato amónico

(f) $Fe(CO)_5$ a partir de Fe_2O_3

(g) $NiCl_2(s)$ a partir de nitrato de níquel acuoso

(h) Ferroceno a partir de sulfuro ferroso.

11. Escribir una ecuación ajustada que represente la oxidación del Cr^{++} por el oxígeno en disolución ácida.

12. Hacer todas las predicciones que sea posible acerca de la química del tecnecio en disolución acuosa.

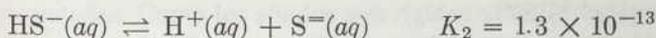
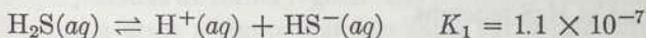
13. Escribir una ecuación ajustada que represente la oxidación del Mn^{++} a MnO_4^- por el $S_2O_8^{=}$ en disolución ácida.

14. Escribir ecuaciones que representen la disolución del Ag_2O en amoníaco acuoso seguida por precipitación del $AgCl$ con ácido clorhídrico.

15. Las disoluciones de amoníaco en agua contienen moléculas de amoníaco, iones amonio e iones hidróxido. Proponer experimentos para confirmar la afirmación de que son las moléculas de amoníaco las que son importantes en el proceso de disolución del cloruro de plata.

16. Durante cierto tiempo se creyó que a partir de una disolución de pH regulado de iones Fe^{+++} se precipitaba el Fe_2S_3 porque el precipitado obtenido tenía la composición correspondiente al Fe_2S_3 . Pero se sabe que parte del precipitado de esta reacción es FeS . Escribir una ecuación ajustada que represente la reacción que tiene lugar cuando se tratan los iones $\text{Fe}^{+++}(\text{aq})$ con H_2S . ¿Cómo podría probarse que los productos que se indican en la ecuación propuesta son los productos actualmente formados durante la reacción?

17. Uno de los procedimientos más antiguos utilizados para separar los metales de transición consiste en el tratamiento con H_2S a diferentes concentraciones de iones hidrógeno. Como preliminar para comprender estas separaciones realizaremos algunos cálculos de la ionización del H_2S acuoso. Las constantes de equilibrio a 25°C son las siguientes:



Haremos uso también de la información de que la concentración del $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ en disoluciones saturadas con $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ a una atmósfera es $0,1\text{M}$

Para resolver problemas ulteriores que implican las solubilidades de sulfuros en disoluciones de diferentes concentraciones de iones hidrógeno, derivaremos una ecuación para calcular (S^-) en disoluciones saturadas de H_2S . Comenzaremos combinando los equilibrios anteriores como indica

$$K_1 \times K_2 = 1.4 \times 10^{-20} = \frac{(\text{H}^+)(\text{HS}^-)}{(\text{H}_2\text{S})} \times \frac{(\text{H}^+)(\text{S}^-)}{(\text{HS}^-)} = \frac{(\text{H}^+)^2(\text{S}^-)}{(\text{H}_2\text{S})}$$

Como nuestras consideraciones quedan restringidas a disoluciones que estén saturadas de H_2S , substituiremos en la expresión anterior (H_2S) por $0,1$, con lo que obtendremos

$$1.4 \times 10^{-20} = \frac{(\text{H}^+)^2(\text{S}^-)}{0.1}$$

de donde se deduce

$$(\text{S}^-) = \frac{1.4 \times 10^{-21}}{(\text{H}^+)^2}$$

(a) ¿Cuál es el pH al que $(\text{S}^-) = 1,0 \times 10^{-15} \text{M}$?

(b) Calcular (S^-) cuando sea $\text{pH} = 4,2$.

18. Calcular la concentración de iones Zn^{++} en una disolución de pH regulado igual a 6 que se satura con H_2S . Para el sulfuro de cinc tenemos

$$K_{sp} = 1 \times 10^{-20} = (Zn^{++})(S^{=}).$$

Recordar que las concentraciones de todas las especies deben ser tales que se cumplan todas las expresiones importantes concernientes al equilibrio, en este caso K_{ps} y $(S^{=}) = 1,4 \times 10^{-21}/(H^+)^2$.

19. ¿Cuál es la concentración mínima de H^+ que se necesita para impedir la precipitación de ZnS a partir de una disolución en la que $(Zn^{++}) = 0,01$ si se satura con H_2S ?

20. Demostrar, mediante cálculos, que los iones Pb^{++} y Zn^{++} se pueden separar eficazmente haciendo $(H^+) = 0,3$ M y saturando después con H_2S .

Para el PbS tendremos

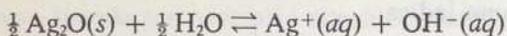
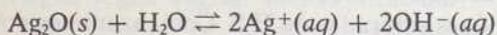
$$K_{sp} = 1 \times 10^{-28} = (Pb^{++})(S^{=}).$$

21. Calcular la concentración de iones Hg^{++} en una disolución 1,0 M de H^+ que se satura con H_2S . Para el HgS tenemos

$$K_{sp} = 1 \times 10^{-52} = (Hg^{++})(S^{=}).$$

22. La adición de Hg^{++} a una disolución de H_2S que no tenga el pH regulado hace que aumente la concentración de iones H^+ . ¿Por qué?

23. El agua saturada con Ag_2O a $25^\circ C$ tiene un $pH = 10,3$. Calcular las constantes de equilibrio correspondientes a las siguientes reacciones



SÓLIDOS

INTRODUCCIÓN

La consideración de las formas regulares de los cristales condujo a Hooke (1665) y Haüy (1784) a proponer que los cristales estaban formados por partículas pequeñas empaquetadas de forma regular. Las pequeñas compresibilidades de los sólidos condujeron a otros a comprobar que estas partículas deben estar estrechamente empaquetadas. Como los sólidos son rígidos y no fluyen con facilidad, se concluyó desde hace mucho tiempo que las pequeñas partículas de Hooke y Haüy o los átomos de Demócrito (alrededor de 400 años antes de J. C.) y Lucrecio (unos 100 años antes de J. C.) no se deslizan tan fácilmente unos sobre otros en el estado sólido como en estado líquido. Otros investigadores fueron capaces de deducir algunas ideas acerca de la ordenación de los átomos en los cristales por consideración de sus formas externas, pero la investigación detallada de las estructuras de los sólidos fueron imposibles antes del descubrimiento de los rayos X.

En este capítulo estudiaremos algunos de los principios más simples de la investigación de la estructura de los cristales con rayos X, representando las estructuras de un cierto número de sólidos. Se examinan los factores que determinan las estructuras cristalinas de algunos cristales iónicos.

Parte de este capítulo se dedicará al estudio de los métodos de producción de los metales comunes y de las propiedades químicas y físicas de los metales. Otra sección se dedicará a un estudio semejante acerca de la preparación y propiedades de algunos polímeros sintéticos.

Los estudios de las capacidades caloríficas de los sólidos, a bajas temperaturas, han permitido realizar considerables avances acerca de la aplicación de la termodinámica al estudio de las reacciones químicas y al desarrollo de la termodinámica estadística. La interpretación de las capacidades caloríficas de los sólidos por Einstein (1906) en función de la teoría cuántica de Planck constituyó uno de los pasos fundamentales que condujeron a la moderna teoría cuántica. La última sección de este capítulo se dedicará al estudio de las capacidades caloríficas y otras propiedades termodinámicas de los sólidos.

ESTRUCTURAS DE LOS CRISTALES

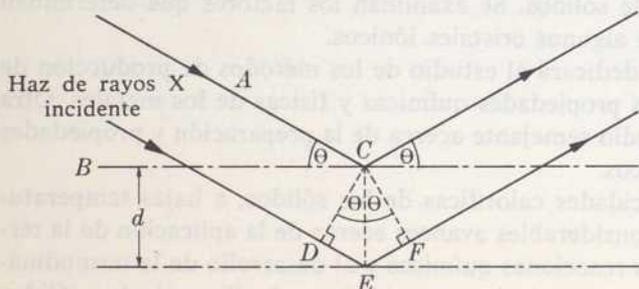
Haüy, Miller (1839), Bravais (1848) y otros investigadores alcanzaron en el siglo XIX un cierto número de conclusiones acerca de las estructuras de los sólidos cristalinos, partiendo de consideraciones de sus formas externas. Las modernas investigaciones de la estructura de los sólidos comenzaron en 1912 cuando Max von Laue sugirió que los rayos X descubiertos por Roentgen en 1895 podían ser radiaciones de una longitud de onda adecuada para ser difractadas por los cristales, lo que fue confirmado por W. Friedrich en Munich.

William Bragg y su hijo Lawrence empezaron el estudio sistemático de la estructura cristalina de substancias iónicas, tales como el NaCl, KCl, etc. Desarrollaron importantes técnicas experimentales y dedujeron la ecuación que examinaremos a continuación.

Consideremos un haz de rayos X de longitud de onda λ que choca contra dos planos de átomos paralelos de un cristal, tal como se representa en la Fig. 19.1. Algunos de los rayos X serán difractados o sufrirán reflexión o difracción en los átomos de cada capa y todas las ondas reflejadas por los átomos de una determinada capa se encontrarán en fase entre sí. La mayor parte de las ondas que se reflejan desde diferentes capas o planos de átomos quedarán fuera de fase entre sí, de modo que no se observa ninguna reflexión.

FIGURA 19.1

Representación esquemática de la reflexión de los rayos X por dos planos paralelos ocupados por átomos en un cristal. Los ángulos iguales de incidencia y reflexión de los rayos X se representan por θ . Las líneas CD y CF son perpendiculares a las trayectorias de los rayos incidentes y reflejados. Se deduce que $\angle DCE = \theta$ como sigue: $\angle ACD = 90^\circ$, $\angle ACB = \theta$, $\angle BCD = 90^\circ - \theta$, $\angle BCE = 90^\circ$, $\angle BCF = \theta$, $\angle DCE = 90^\circ - (90^\circ - \theta) = \theta$.



Las ondas reflejadas por los distintos planos ocupados por los átomos se encontrarán en fase entre sí, de modo que la reflexión se observará solamente cuando las diferencias en los caminos recorridos de los rayos X sean iguales a un número

Problema. Ejemplo 19.1

Los rayos X característicos que se producen bombardeando una lámina de cobre con electrones, tienen una longitud de onda de $1,540 \text{ \AA}$. Estos rayos X son reflejados bajo ángulos de $14^\circ 11'$, $29^\circ 21'$ y $47^\circ 18'$ por un cristal de KCl. Calcular la distancia entre los planos ocupados por los iones en el KCl.

Se resuelve la ecuación (19.3) y se obtiene

$$d = \frac{n\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta}$$

haciendo $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$, $n = 1$ y $\theta = 14^\circ 11'$ con lo que se obtiene

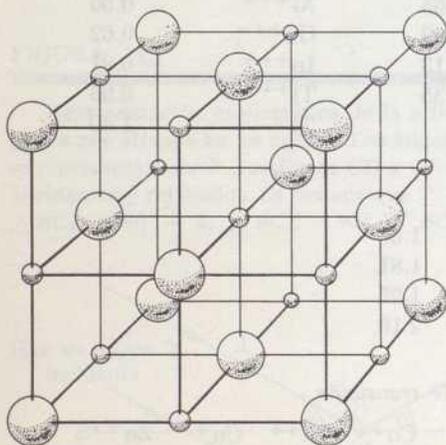
$$d = \frac{(1)(1,540 \text{ \AA})}{2 \operatorname{sen}(14^\circ 11')} = \frac{1,540 \text{ \AA}}{(2)(0,245)} = 3,146 \text{ \AA}$$

como distancia entre los planos ocupados por los iones.

De forma semejante podemos hacer $n = 2$, con $\theta = 29^\circ 21'$ o $n = 3$, con $\theta = 47^\circ 18'$. A ángulos mayores θ les corresponden valores mayores de n .

FIGURA 19.2

Representación esquemática del NaCl o de la sal común. Los círculos grandes y pequeños representan iones cargados con cargas opuestas.



El uso de la ecuación de Bragg para la interpretación de la difracción de los rayos X por los sólidos iónicos ha conducido a una determinación de las distancias interiónicas y, por tanto, de los radios iónicos que hemos dado en la Tabla 19.1.

Los cristales iónicos que tienen las estructuras más sencillas son los haluros alcalinos que (con excepción del CsCl, CsBr y CsI) tienen la misma estructura que el NaCl. La estructura NaCl, llamada también estructura de la «sal de roca», es

la que se ha representado en la Fig. 19.2. Cada uno de los iones en la estructura de la sal común aparece rodeado octaédricamente por seis iones de carga opuesta, tal como se representa en la Fig. 19.3 y se dice que tiene el índice de coordinación 6.

La estructura del CsCl, CsBr y CsI, que es llamada estructura del cloruro de cesio, se representa en la Fig. 19.4. Cada ion se encuentra rodeado en la estructura del CsCl cúbicamente por ocho iones de carga opuesta y el número de coordinación es ocho. La Fig. 19.2 indica que los cristales están formados por unidades integradas por ciertos átomos, que se repiten y se denominan *células unidad*. En la Fig. 19.4 se ha representado la célula unidad del CsCl. Como cada uno de los ocho iones de un vértice del cubo pertenece simultáneamente a ocho células unidad y el ion central queda completamente dentro de dicha célula unidad, diremos que la estructura del CsCl tiene $\frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$ iones por célula unidad.

El catión que aparece en la Fig. 19.3b es suficientemente grande para que los aniones puedan tocarlo y quedar separados entre sí. Cuando los cationes son más pequeños o los aniones mayores se presenta la situación representada en la Figura 19.3c. Una disminución ulterior de la relación entre el tamaño del catión y del anión conduce a un solapado de los aniones y ello tiene como consecuencia el que la configuración octaédrica de la estructura de la sal común sea inestable. El valor de la relación de radios correspondiente a la situación representada en la Fig. 19.3c puede deducirse como sigue a partir del teorema de Pitágoras.

Representando mediante r_+ y r_- los radios de los cationes y de los aniones y aplicando dicho teorema

$$(2r_+ + 2r_-)^2 = (2r_-)^2 + (2r_-)^2$$

y realizando operaciones

$$4r_+^2 + 8r_+r_- + 4r_-^2 = 8r_-^2$$

$$4r_+^2 + 8r_+r_- - 4r_-^2 = 0$$

$$\left(\frac{r_+}{r_-}\right)^2 + 2\left(\frac{r_+}{r_-}\right) - 1 = 0$$

de donde se deduce

$$\left(\frac{r_+}{r_-}\right) = 0.414.$$

Por tanto, siempre que la relación r_+/r_- sea menor que 0,41 debe esperarse que esta estructura de tipo sal común con un contacto catión-anión (configuración octaédrica e índice de coordinación 6) sea inestable.

FIGURA 19.3

Representaciones de la coordinación octaédrica de la estructura de la sal común. El dibujo (a) representa una parte de la estructura de la Figura 19.2 e indica cómo cada ion se encuentra rodeado por seis iones de signo opuesto. Esta configuración octaédrica es la misma que se presenta en los compuestos de coordinación con enlaces de tipo d^2sp^3 . El dibujo (b) representa una imagen de la distribución de los aniones numerados por 1, 2, 3 y 4 en (a) en torno a un catión señalado por 5 en (a). Los iones de número 6 y 7 en (a) no se han representado. En (c) la representación corresponde al caso en que el catión es suficientemente pequeño para que los aniones lleguen justamente a tocarse entre sí.

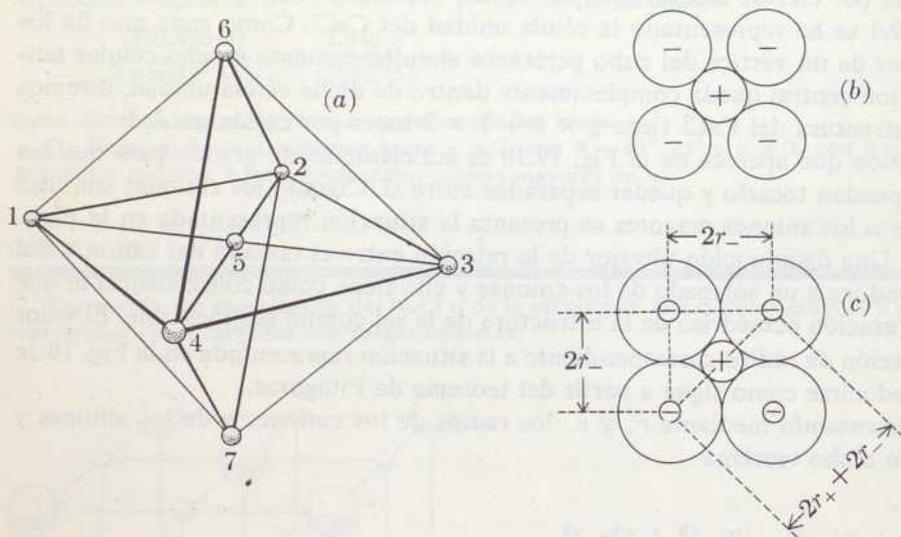
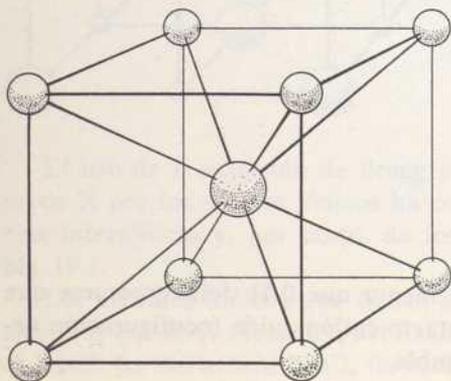


FIGURA 19.4

Representación esquemática de la célula unidad del CsCl (llamada también *estructura cúbica centrada en el cuerpo*).



La ordenación de los aniones en torno a los cationes en la estructura cúbica centrada en el espacio (Fig. 19.4) es cúbica y el índice de coordinación es 8. Si se realizan consideraciones semejantes a las aplicadas a la Fig. 19.3c, se obtendrá

$$\left(\frac{r_+}{r_-}\right) = 0.732$$

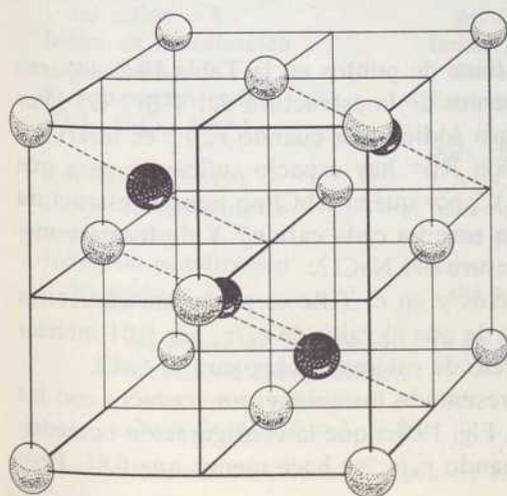
como valor mínimo de la relación catión/anión que no provoca la superposición de los aniones en una estructura cúbica centrada en el cuerpo.

Las consideraciones anteriores sobre las relaciones de radios se basan en un modelo de iones en que se supone que éstos se comportan como si fueran esferas duras. Como la nube electrónica en torno al «exterior» de un ion no es tan definida como la superficie de una esfera dura imaginaria, los radios iónicos no son cantidades absolutamente definidas, y las relaciones de radios son sólo aproximadas. A pesar de ello, cuando r_+/r_- es mayor que 0,73, debemos esperar que los compuestos MX tengan la estructura del cloruro de cesio. Cuando r_+/r_- es menor que 0,73 y mayor que 0,41 debemos esperar que los compuestos MX tengan la estructura del NaCl.

De la misma forma que no es posible encajar ocho aniones en torno a un catión cuando r_+/r_- sea menor que 0,73, tampoco es posible ordenar seis aniones en torno a un catión cuando r_+/r_- sea menor que 0,41. Los cristales del tipo MX con r_+/r_- menor que 0,41 debe esperarse que tengan una estructura con cuatro

FIGURA 19.5

Ilustración de la estructura de la blenda de cinc (ZnS) en la que cada ion se encuentra rodeado tetraédricamente por cuatro iones de carga opuesta.



aniones en torno a cada catión, como sucede en la estructura de la blenda de cinc que hemos representado en la Fig. 19.5.

En la Tabla 19.2 damos una lista de cristales que tienen las estructuras que se predicen de acuerdo con las reglas r_+/r_- .

Estructura cúbica centrada $\xleftarrow{0.73}$ Estructura cúbica $\xleftarrow{0.41}$ Blenda de cinc, con
 en el cuerpo, con simple, con coordinación 4
 coordinación 8 coordinación 6

Las estructuras que no se encuentran de acuerdo con estas reglas de la relación entre radios, son las que se han incluido debajo de la línea de puntos.

TABLA 19.2

RELACIONES DE RADIOS Y ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Estructura de CsCl 8 coordinada		Estructura de NaCl 6 coordinada		Estructura de ZnS 4 coordinada	
comp'd	r_+/r_-	comp'd	r_+/r_-	comp'd	r_+/r_-
CsCl	0,93	KCl	0,73	ZnS	0,40
CsBr	0,87	CaO	0,71	MgTe *	0,29
CsI	0,78	NaCl	0,52	BeO *	0,21
TlCl	0,77	MgO	0,46	BeS	0,17
		NaI	0,44		
		LiF	0,44		
.....					
TlBr	0,72	LiCl	0,33	AgI	0,58
		RbCl	0,82		

* Estos cristales tienen realmente la estructura de la wurtzita, que tiene también 4 aniones en torno a cada catión.

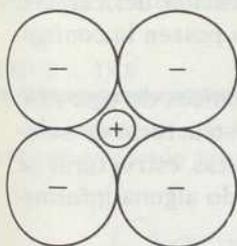
Los datos situados por debajo de la línea de puntos en la Tabla 19.2 sugieren varias cuestiones. (1) ¿Deberemos ocuparnos de la estructura del TlBr? (2) ¿Por qué el LiCl tiene la estructura del cloruro sódico aun cuando r_+/r_- es inferior a 0,41? (3) Puesto que en torno a cada ion Rb^+ hay espacio suficiente para que haya más de seis iones Cl^- ($r_+/r_- > 0,73$), ¿por qué el RbCl no tiene la estructura del cloruro de cesio con ocho aniones en torno a cada catión? Y de forma semejante, ¿por qué el AgI no posee la estructura del NaCl?

Como los radios iónicos no son exactos y en el TlBr se presentan caracteres de covalencia, no debemos preocuparnos de que el valor de r_+/r_- sea 0,01 inferior al límite 0,73 calculado a partir del modelo de esferas rígidas para el CsCl.

En las Figs. 19.3b y 19.3c se han representado los aniones en contacto con los cationes y se ha calculado, a partir de la Fig. 19.3c, que la configuración octaédrica con *catión-anión* se hace inestable cuando r_+/r_- se hace menor que 0,41. Pero

FIGURA 19.6

Ilustración análoga a la Figura 19.3, para la estructura del LiCl, LiBr y LiI, en los que se presenta contacto anión-anión en lugar de catión-anión.



los haluros de litio (excepto el LiF) mantienen la estructura de la sal común, mediante un contacto *anión-anión*, tal como se representan en la Fig. 19.6.

Los cálculos de energías reticulares para sales tales como el RbCl, con $r_+/r_- > 0,73$, demuestran que no hay mucha diferencia entre las estabilidades de la configuración octaédrica del NaCl y la configuración cúbica típica del CsCl. El RbCl, RbBr y RbI pasan a tener la estructura del CsCl a altas presiones y por encima

TABLA 19.3

DATOS SOBRE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Estructura de la fluorita (CaF_2 , BaF_2 , UO_2)	Estructura de la antifuorita (Na_2O , Na_2S , K_2PtCl_6)
$r_+/r_- > 0,73$	$r_+/r_- > 0,225$
Índice de coordinación del catión = 8	Índice de coordinación del catión = 4
Índice de coordinación del anión = 4	Índice de coordinación del anión = 8
Estructura del rutilo (TiO_2 , CaCl_2 , MgF_2)	Estructura del cuarzo, la tridimita y la cristobalita (SiO_2 , BeF_2)
$0,41 < r_+/r_- < 0,73$	$r_+/r_- < 0,41$
Índice de coordinación del catión = 6	Índice de coordinación del catión = 4
Índice de coordinación del anión = 3	Índice de coordinación del anión = 2

Estructura de la perovskita (ABX_3)

(CaTiO_3 , KMgF_3 , NaNbO_3)

Carga de $A + B = 6$ si $X = 0^-$

Carga de $A + B = 3$, si $X = F^-$

Distancia ($A-X$) $\cong \sqrt{2}$ distancia ($B-X$)

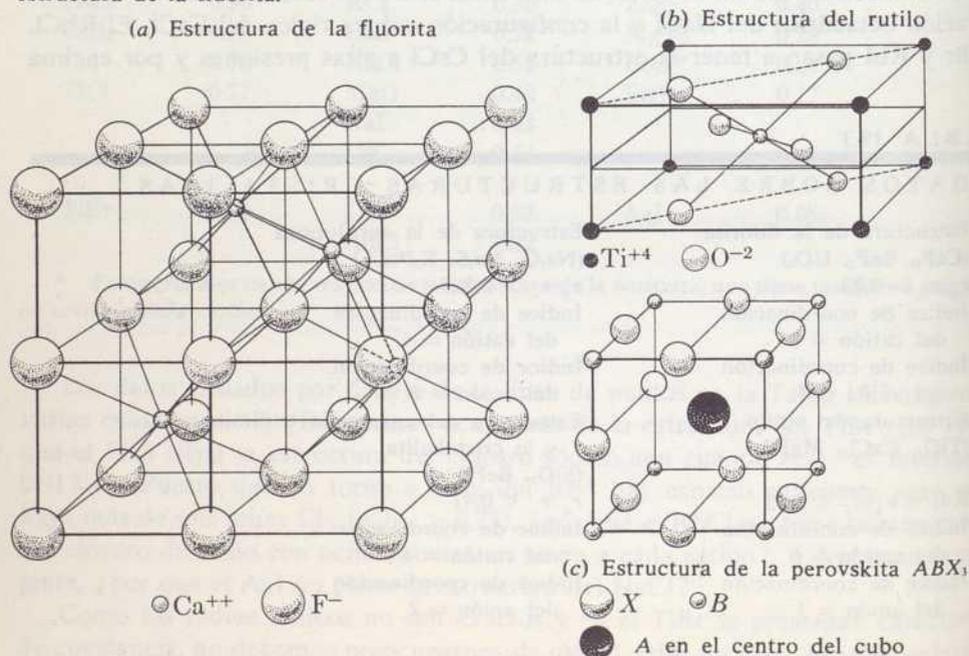
de 460° el CsCl pasa a tener la estructura del NaCl, lo que es una indicación más de que las diferencias de energía entre las estructuras del NaCl y del CsCl son pequeñas para sales del tipo MX con $r_+/r_- > 0,73$.

La explicación de la estructura del AgI es en parte la misma que la que se ha dado anteriormente para el RbCl y también supone la intervención del carácter covalente parcial y la naturaleza no esférica de los iones que no poseen la configuración electrónica de gas noble.

Nuestro estudio se ha limitado hasta ahora a compuestos iónicos de tipo MX , tales como el NaCl y el MgO. Ahora pasamos a considerar las estructuras de sustancias tales como el CaF_2 , TiO_2 , $CaTiO_3$, etc.; algunas de estas estructuras se han representado en la Fig. 19.7 y en la Tabla 19.3 se ha resumido alguna información acerca de estas estructuras y de otras.

FIGURA 19.7

Representación de las estructuras de la fluorita, rutilo y perovskita. La estructura de la antifluorita se obtiene intercambiando las posiciones de los cationes y de los aniones en la estructura de la fluorita.



Las estructuras de la fluorita y del rutilo son comunes en los compuestos iónicos de tipo MX_2 . Muchos difluoruros y dióxidos tienen una u otra de estas estructuras. En general, los cationes más grandes adoptan la estructura 8-coordinada de

la fluorita y los más pequeños la 6-coordenada del rutilo. Cuando el catión es tan pequeño que r_+/r_- es menor de 0,41 se forman estructuras semejantes al cuarzo, con número de coordinación igual a 4, en torno al catión.

La mayoría de los sólidos pueden clasificarse como *iónicos*, *covalentes*, *moleculares* o *metálicos*, de acuerdo con los criterios que hemos enunciado en la

FIGURA 19.8

Representación de la célula cúbica unidad del diamante. Cada átomo de carbono se encuentra rodeado tetraédricamente por otros cuatro átomos de carbono.

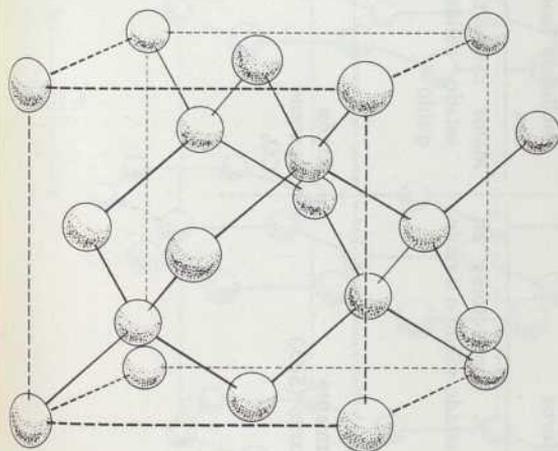


Tabla 19.4, aun cuando haya unos cuantos sólidos importantes que tienen algunas características de dos de los grupos. Se han examinado las estructuras de algunos cristales iónicos: consideraremos ahora las de algunos cristales moleculares y covalentes.

En un sólido covalente las posiciones reticulares se encuentran ocupadas por átomos que comparten electrones con sus vecinos. Como estos enlaces se extienden en direcciones determinadas (ángulos de enlace fijos) a partir de cada átomo, puede considerarse que un cristal covalente es una molécula gigante. El diamante, el grafito, el sílice y el nitruro de boro son sólidos covalentes.

La estructura del diamante es la que aparece representada en la Fig. 19.8. Cada átomo de carbono se encuentra enlazado fuertemente con cuatro átomos vecinos situados en los vértices de un tetraedro regular. Como cada uno de los átomos situados en el vértice de un tetraedro se encuentra en el centro de otro tetraedro, la red que se ha representado en la Fig. 19.8 continúa extendiéndose indefinidamente en las tres dimensiones del espacio. Los diamantes son duros y tienen un elevado punto de fusión ($\sim 3500^\circ\text{C}$) ya que las posiciones de los átomos de car-

T A B L A 19.4

TIPOS DE SÓLIDOS

Unidades que ocupan los puntos del retículo cristalino

Fuerza de enlace

Iónicos

Iones positivos y negativos

Atracción electrostática

Covariantes

Átomos

Electrones compartidos

Moleculares

Moléculas

Fuerzas de Van der Waals. También fuerzas dipolo-dipolo en algunos cristales moleculares

Metálicos

Iones positivos en un mar de electrones

Atracción entre los iones positivos y los electrones negativos que les rodean. Véanse en el texto más explicaciones

Propiedades físicas

Puntos de fusión altos y frágiles

Puntos de fusión altos, duros

Puntos de fusión y de ebullición bajos, blandos

Puntos de fusión entre moderados y altos; duros o blandos

Propiedades eléctricas

Malos conductores en estado sólido; buenos conductores cuando se funden o se disuelven en agua

Malos conductores en estado sólido o líquido

Malos conductores en estado sólido o líquido

Buenos conductores en estado sólido y líquido

Ejemplos

NaCl
MgO
CaF₂
K₂SO₄

Diamante
Cuarzo (SiO₂)

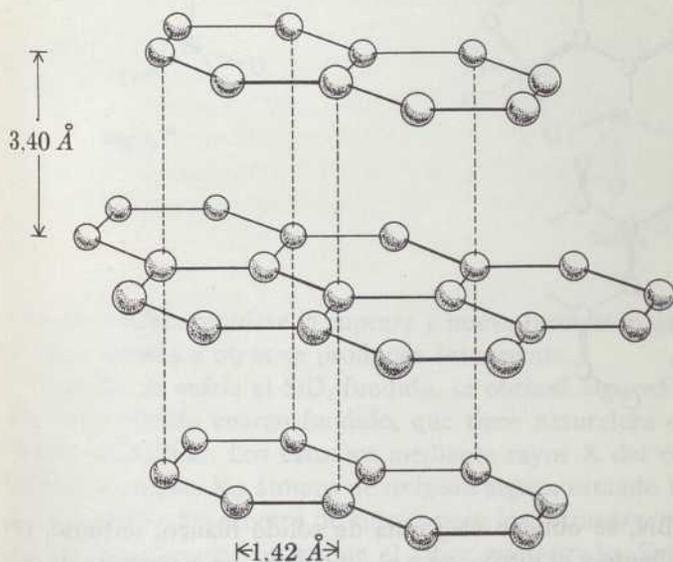
Argón
Benceno
CO₂

Fe
Cu
Na
Hg

bono quedan rígidamente definidas por los enlaces covalentes. La compartición de cuatro electrones por cada átomo de carbono ocupa todos los orbitales para los que $n = 2$. Como los pares de electrones de enlace quedan localizados entre pares específicos de átomos, los diamantes son aisladores eléctricos.

FIGURA 19.9

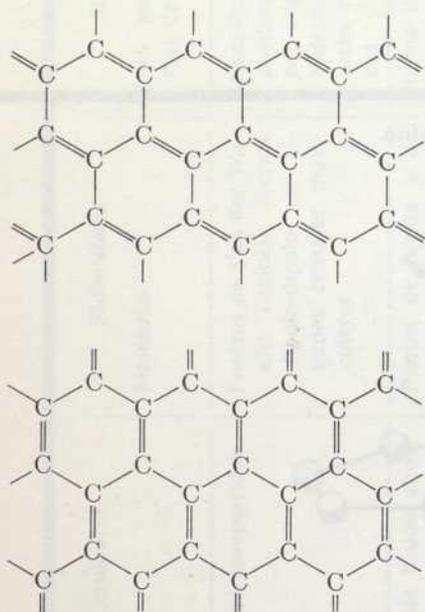
Representación de la estructura en capas del grafito.



Cada átomo de carbono del grafito se encuentra enlazado con otros tres átomos a una distancia de $1,42 \text{ \AA}$. Estos átomos enlazados se encuentran ordenados formando láminas que se encuentran a distancias de $3,40 \text{ \AA}$, tal como se indica en la Fig. 19.9. La distancia entre las láminas es demasiado grande para que existan enlaces covalentes, de modo que las láminas se encuentran unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals. Como las hojas resbalan unas sobre otras con facilidad y pueden separarse unas de otras sin dificultades, el grafito es blando y lubricante. Su elevado punto de fusión se debe a los fuertes enlaces covalentes que actúan entre los átomos de la misma hoja. La estructura del grafito puede considerarse como un híbrido de resonancia de las estructuras que se presentan en la Fig. 19.10. Como algunos de los electrones de enlace no se encuentran localizados entre pares de átomos, el grafito conduce la electricidad mucho mejor que el diamante.

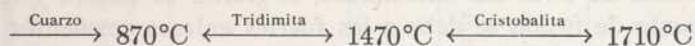
FIGURA 19.10

Representación de dos de las tres estructuras resonantes del grafito.



El nitruro de boro, BN, se obtiene en forma de sólido blanco, untuoso, por reacción entre el boro caliente y el nitrógeno o el amoníaco. La estructura de este compuesto es análoga a la estructura en capas del grafito. La distancia entre los átomos alternantes de B y N es $1,45 \text{ \AA}$ y la distancia entre las capas es $3,34 \text{ \AA}$. El BN análogo al grafito se convierte por acción de las altas temperaturas y presiones en una forma cúbica con estructura diamantina. El BN cúbico es tan duro que puede rayar al diamante.

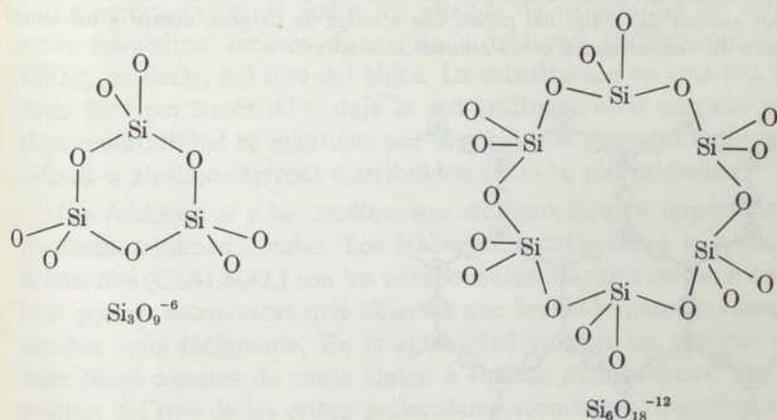
El dióxido de silicio (llamado sílice comúnmente) se presenta en tres formas cristalinas importantes, que son estables en los campos de temperatura que se indican hasta alcanzar el punto de fusión (1710°C) como se indica a continuación.



Estas tres formas de la sílice están formadas todas por tetraedros SiO_4 , enlazados entre sí de modo que cada átomo de oxígeno forma parte de *dos* tetraedros, con lo cual la composición pasa a ser SiO_2 . La ordenación de los tetraedros es diferente en cada una de las tres formas. Como la interconversión del cuarzo, la tridimita

FIGURA 19.11

Representación de los aniones cíclicos de algunos silicatos.



y la cristobalita requiere la ruptura y nueva formación de enlaces, las transiciones de unas formas a otras se producen lentamente.

Cuando se enfría el SiO_2 fundido, se obtiene algunas veces una substancia vítrea denominada cuarzo fundido, que tiene naturaleza distinta de la de las tres formas cristalinas. Los estudios mediante rayos X del cuarzo vítreo han demostrado que en éste los átomos de oxígeno siguen estando tetraédricamente ordenados en torno a los átomos de silicio, pero los tetraedros no se encuentran ordenados tan regularmente como en el sílice cristalizado. Esta asociación de orden a corto alcance y desorden a gran distancia es característica de otras substancias vítreas y también de los líquidos, de modo que los vidrios pueden considerarse como una clase especial de líquidos sobre-enfriados que fluyen con gran lentitud y tienen considerable resistencia mecánica.

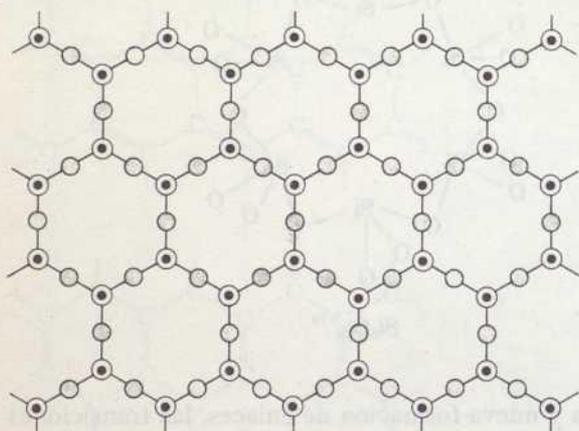
El «vidrio» ordinario se prepara fundiendo SiO_2 (que se obtiene en forma de arena) con CaO y Na_2CO_3 (o con esta última substancia). Algunos vidrios contienen B_2O_3 , Al_2O_3 o bien otros óxidos ácidos además de SiO_2 .

El silicio no ha sido encontrado nunca en la Naturaleza como elemento libre, pero el dióxido y numerosos silicatos constituyen aproximadamente el 87 por ciento de la corteza terrestre. Los silicatos pueden considerarse como derivados de ácidos silícicos desconocidos en estado libre, como el H_4SiO_4 .

Algunos silicatos naturales tienen estructuras en las que se presentan iones ortosilicato discretos, SiO_4^{-4} . Son ejemplos la *willemita* y la *forsterita*, Zn_2SiO_4 y Mg_2SiO_4 , en que los tetraedros SiO_4^{-4} se encuentran ordenados de forma que cada ion M^{++} se encuentra rodeado octaédricamente por seis átomos de oxígeno.

FIGURA 19.12

Representación de un anión de silicato laminar. Los círculos negros pequeños representan átomos de silicio situados en el plano del papel y los círculos que los rodean son átomos de oxígeno situados por debajo del plano del papel. Los círculos grises representan átomos de oxígeno situados por encima del plano del papel. Los átomos de oxígeno atraen a los iones positivos los cuales, a su vez, atraen a otros aniones laminares.



Como los iones O^{-2} son mucho más grandes que los iones Si^{+4} o muchos M^{++} , la estructura de estos minerales puede considerarse como un empaquetamiento de iones O^{-2} entre los que se encuentran los iones M^{++} en la mitad de los huecos octaédricos y los Si^{+4} en un octavo de los huecos octaédricos. Independientemente de cual sea la descripción que se acepte para estos minerales, debe tenerse en cuenta que sus estructuras difieren de las del SiO_2 por no existir enlaces $Si-O-Si$.

Más numerosos que los ortosilicatos son otros silicatos que contienen unidades estructurales mayores. Se conocen algunos que tienen aniones $Si_2O_7^{-6}$. También se conocen aniones cíclicos de los silicatos con fórmulas $Si_3O_9^{-6}$ y $Si_6O_{18}^{-12}$. Las estructuras de estos iones se han representado en la Fig. 19.11. En el berilo, $Be_2Al_2Si_6O_{18}$, se encuentran aniones de fórmula $Si_6O_{18}^{-12}$. Las esmeraldas son cristales de berilo que tienen color verde como consecuencia de la presencia de iones Cr^{+++} .

A consecuencia de la presencia de enlaces $-O-Si-O-Si-O-$, se forman distintos aniones de silicatos. Los dos tipos fundamentales de silicatos con aniones en forma de cadena son los *piroxenos* y los *anfíboles*. Los piroxenos contienen cadenas simples de composición $(SiO_3^{-2})_n$ y los anfíboles tienen cadenas dobles de composición $(Si_4O_{11}^{-6})_n$. Un importante piroxeno es el mineral llamado *espodumeno*, que es fuente del litio y tiene la composición $LiAl(SiO_3)_2$. Los distintos asbestos son anfíboles.

Los tetraedros SiO_4 forman algunas veces estructuras laminares como las representadas en la Fig. 19.12. La fórmula más simple del anión resultante es $(\text{Si}_2\text{O}_5^{-2})_n$. Las micas constituyen una clase común de minerales que tienen aniones de forma laminar y que se exfolian fácilmente en hojas.

La compartición de todos los átomos de oxígeno de los tetraedros SiO_4 con otros tetraedros vecinos da origen a una red tridimensional de composición $(\text{SiO}_2)_n$, es decir, del tipo del sílice. La substitución en esta red de algunos de los iones Si^{+4} por iones Al^{+3} deja la red tridimensional cargada negativamente. La electroneutralidad se mantiene por la acción de distintos cationes (usualmente alcalinos o alcalino-térreos) distribuidos entre la red cristalina.

Los *feldespatos* y las *zeolitas* son aluminosilicatos importantes que tienen estructuras tridimensionales. Los feldespatos, tales como la *ortoclasa* (KAlSi_3O_8) y la *anortita* ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) son los componentes mayores de las rocas ígneas. Las zeolitas poseen estructuras más abiertas que los feldespatos y comúnmente toman o pierden agua fácilmente. En la actualidad se usan las zeolitas sintéticas o naturales como agentes de canje iónico o «cribas moleculares». Por ejemplo, algunas zeolitas del tipo de las cribas moleculares absorben hidrocarburos de cadena recta pero no hidrocarburos ramificados o cíclicos. Otras zeolitas se usan como agentes de canje iónico en los procesos de ablandamiento de aguas.

Consideraremos por último los cristales moleculares que han sido descritos en la Tabla 19.4 como mantenidos unidos por fuerzas de Van der Waals y algunas veces por fuerzas dipolo-dipolo. Las moléculas no polares, tales como H_2 , N_2 , CH_4 , CCl_4 y C_6H_6 forman cristales moleculares en los que actúan fuerzas de Van der Waals relativamente débiles que enlazan a las moléculas entre sí. Las fuerzas dipolo-dipolo (ver Problema 28) son también importantes en los cristales de moléculas, tales como el HCl , H_2O (en el H_2O las interacciones son tan fuertes que conducen a los llamados enlaces por puentes de hidrógeno), BrCl , etc.

Las investigaciones de las estructuras cristalinas han proporcionado importante información acerca de muchas substancias que forman cristales moleculares. Por ejemplo, la fórmula más sencilla del óxido que contiene al fósforo en su estado de oxidación +5 es P_2O_5 , que se llama comúnmente pentóxido de fósforo. Pero tanto el cristal, como el gas que se obtiene calentando el sólido, se sabe que están formados por moléculas de P_4O_{10} .

METALES

Los caracteres comunes a todos los metales, son sus elevadas conductividades eléctricas y térmicas en comparación con las de los no metales. En 1916 H. A. Lorentz ideó una teoría que explica cualitativamente estas propiedades características y también las elevadas energías de enlace de muchos metales. La teoría se basó en un modelo que representaba al metal como una ordenación de iones metálicos en los puntos de un retículo cristalino, con electrones libres en el espacio entre

ellos. El movimiento de estos electrones libres es la causa de la conducción de la electricidad y del calor. La teoría de los electrones libres, especialmente tal como se desarrolló después de 1927 por aplicación de la mecánica cuántica, explica de forma satisfactoria muchas de las propiedades de los metales.

Sin embargo, la teoría de los electrones libres, no explica adecuadamente cuál es la causa de que algunos elementos sean buenos conductores de la electricidad, cuyas resistencias aumenten de forma aproximadamente lineal con el aumento de temperatura, mientras que otros elementos forman lo que llamamos *semiconductores* con resistencias mucho mayores que decrecen de forma aproximadamente exponencial al aumentar la temperatura. Además, otros elementos son buenos aisladores en estado sólido. Las resistencias de los mejores conductores y los mejores aisladores difieren en factores de aproximadamente 10^{30} , que es uno de los intervalos de variación más amplios observados para cualquier propiedad de la materia.

Otra teoría del estado metálico elaborada principalmente por Pauling representa las fuerzas atractivas entre los átomos de un metal como debidas fundamentalmente a la acción de fuerzas covalentes. No hay ninguna representación a base de pares de enlace localizados que represente de forma adecuada el estado de los enlaces en un cristal metálico. El estado de los electrones de enlace debe representarse como un híbrido por resonancia entre las diferentes formas resonantes que pueden proponerse.

El benceno tiene menos energía, es más estable que la que pueda predecirse a partir de cualquier representación de su estructura mediante pares localizados. La diferencia entre la energía experimental del benceno, expresada en forma de calor de formación y la energía que puede calcularse a base de una representación con enlaces por pares de electrones localizados es lo que se llama energía de «resonancia». De forma semejante, un cristal metálico es más estable (en comparación con los átomos gaseosos) de lo que puede predecirse a base de una representación mediante pares localizados y el estado de los enlaces en un metal se representa como un híbrido de las muchas estructuras con enlaces localizados que podrían representarse.

Como los átomos de los metales tienen orbitales externos parcialmente ocupados, en los cristales metálicos aparecen más orbitales que electrones para ocuparlos. Como resultado, los electrones de orbital externo (de enlace) presentes en un cristal metálico se encuentran deslocalizados como sucede en aquellas sustancias para las que puede proponerse más de una estructura con enlaces localizados. Los electrones de enlace de un metal se representan como dotados de capacidad para desplazarse a través del mismo, de forma semejante a como algunos de los electrones del benceno son capaces de desplazarse a lo largo de todo el anillo. Cuando se aplica un campo eléctrico a un cristal metálico produce un desplazamiento fácil de los electrones a través de los orbitales disponibles y con ello hace que fluya una corriente eléctrica.

En sustancias dotadas de enlaces covalentes, tales como el sílice y el diamante hay exactamente el número de electrones de valencia necesario para ocupar por completo los orbitales disponibles. En consecuencia los electrones quedan localizados y ello explica la baja conductividad eléctrica de estas sustancias.

La teoría más natural y probablemente la mejor para el estado metálico es semejante a la teoría de orbitales moleculares que interpreta el estado de los enlaces en las moléculas covalentes. Este camino conduce a la llamada *teoría de las bandas*, en la que se supone que los electrones pertenecen al *crystal* en conjunto en lugar de pertenecer a átomos individuales o a pares de átomos. De acuerdo con esta teoría, los niveles energéticos se agrupan en bandas y cada orbital atómico contribuye a formar uno de los niveles energéticos de una banda.

La teoría de las bandas de los electrones en un cristal de sodio nos da una representación semejante a la de la Fig. 19.13. En las bandas inferiores hay justamente el número de niveles suficiente para acomodar los electrones de baja energía, que son electrones que no intervienen comúnmente en la conducción de la electricidad. La banda de energía más alta que contiene los electrones $3s$ del sodio se encuentra semiocupada. Algunos de los electrones $3s$ se encuentran en niveles energéticos situados en la porción punteada de esta banda y son libres para desplazarse a través del metal cuando quedan sometidos a la acción de un campo eléctrico.

Cuando se aumenta la temperatura de un cristal, las interacciones de los iones metálicos en torno a los puntos de equilibrio de la red aumentan de amplitud de tal forma que la red desordenada interfiere cada vez más con el flujo de electrones. La resistencia eléctrica aumenta al aumentar la temperatura.

En la Fig. 19.14 se ha representado otro esquema de las bandas de energía, dando al mismo tiempo diagramas semejantes para los aisladores y semiconductores. La discontinuidad energética entre la banda de valencia más alta ocupada y la banda de conducción vacía, es tan grande en los aisladores que casi ningún electrón puede saltar hasta la banda de conducción en la que tendrá libertad para desplazarse.

En la Fig. 19.14 se incluye también una representación de un semiconductor de acuerdo con la teoría de las bandas. El salto de energía entre la banda de valencia más alta, ocupada, y la banda de conducción, es suficientemente pequeña en un semiconductor intrínseco para que pueda ser elevado en número apreciable de electrones hasta la banda de conducción por excitación térmica. La excitación de electrones hasta la banda de conductividad deja *huecos* positivos en la banda de valencia. Tanto los huecos positivos de la banda de valencia, como los electrones negativos de la banda de conducción pueden desplazarse cuando se someten a la influencia de un campo eléctrico aplicado.

Los semiconductores por *impurezas* se preparan introduciendo pequeñas cantidades de impurezas escogidas en materiales por lo demás puros. Por ejemplo, puede introducirse una traza de arsénico o de galio (que tienen 5 y 3 electrones

FIGURA 19.13

Representación de las bandas de energía en un cristal de sodio. Las bandas $1s$, $2s$ y $2p$ se encuentran llenas. La porción impresa en negro de la banda $3s$ está llena de electrones, pero la porción *gris* está aproximadamente vacía y puede ser alcanzada fácilmente por los electrones de la mitad inferior de la banda. Los electrones de la porción gris de la banda $3s$ tienen libertad para moverse a lo largo del cristal y explican la conductividad eléctrica.

Los espacios existentes entre las bandas son las zonas prohibidas.

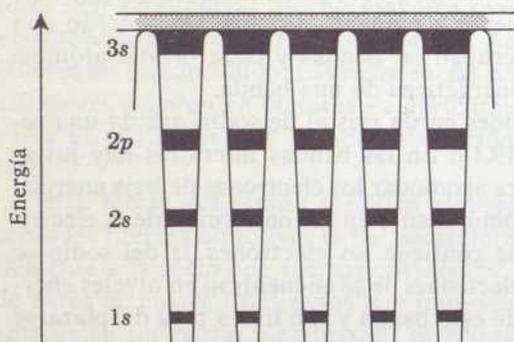
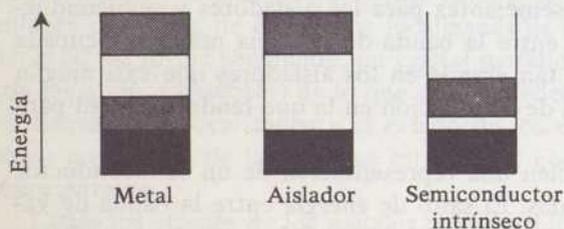


FIGURA 19.14

Representación del modelo de las bandas en los sólidos. Las áreas negras representan bandas de valencia (o enlace), mientras las blancas son zonas prohibidas y las grises bandas de conducción.



por átomo, respectivamente) en germanio (4 electrones de valencia por átomo). Los agentes de transporte de cargas en el germanio que contiene arsénico son los electrones, mientras que en el germanio que contiene galio o indio son los huecos positivos.

Las sustancias en las que existen anchas bandas prohibitivas entre las bandas de valencia y las de conducción reciben el nombre de aisladores, mientras que aquellas en las que las zonas prohibidas son más estrechas se llaman semiconductores. Como el aumento de temperatura desplaza el equilibrio entre los electrones que se encuentran en las bandas de conducción y en las bandas de valencia en el

sentido de acumular más electrones en la banda de conducción, las sustancias aisladoras a la temperatura ambiente pueden transformarse en semiconductores útiles (aunque aisladores menos útiles) a temperaturas altas.

Los mismos principios de difracción de rayos X que llevaron al conocimiento de las estructuras de las sustancias que ya hemos descrito, nos conducen a establecer la ordenación de los átomos en muchos metales y aleaciones. La mayoría de los metales tienen estructuras cúbicas centradas en el espacio, en las caras o estructuras hexagonales de máxima densidad. Ya hemos estudiado antes de ahora la estructura cúbica centrada en el cuerpo. Las otras estructuras frecuentes para los metales se verán e ilustrarán al tratar los problemas que aparecen al final de este capítulo.

Las *aleaciones* son sustancias metálicas formadas por dos o más elementos algunas de las cuales pueden llamarse compuestos intermetálicos por poseer una composición química definida. Sin embargo, la mayoría de las aleaciones son más disoluciones sólidas que compuestos definidos. Algunas mezclas heterogéneas (por ejemplo, de bismuto-cadmio) formadas por cristales diminutos de los elementos constituyentes son llamadas también aleaciones. Muchas aleaciones se preparan mezclando los componentes líquidos o disolviendo el metal de punto de fusión más elevado en el metal fundido de punto de fusión menor, de modo que forme una disolución. Por enfriamiento se obtiene la aleación en su forma sólida habitual.

En la Tabla 19.5 se dan los nombres y las fórmulas de algunos minerales de hierro importantes.

La *magnetita* Fe_3O_4 es un óxido mixto de Fe^{++} — Fe^{+++} y tiene un color muy oscuro, propiedad que es característica de los compuestos que contienen un mismo metal en distintos estados de oxidación. La *pirita* FeS_2 está formada por sulfuro ferroso combinado con azufre y se usa poco como mena del hierro.

TABLA 19.5

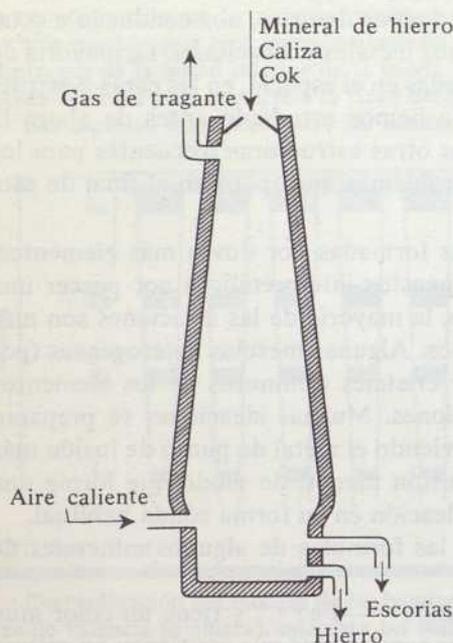
MINERALES DE HIERRO

Nombre	Fórmula
Hematites	Fe_2O_3
Magnetita	Fe_3O_4
Siderita	FeCO_3
Limonita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$
Pirita	FeS_2

El primer paso en la obtención de hierro a partir de sus minerales consiste normalmente en tostar los minerales para separar el agua, descomponer los carbonatos y oxidar los sulfuros que pudiera haber presentes. Después, la reducción de los óxidos de hierro que se realiza usualmente con carbón en forma de coque proporciona un hierro impuro.

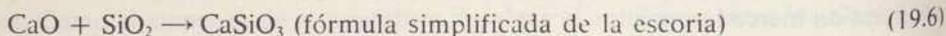
FIGURA 19.15

Representación esquemática de un alto horno para la obtención del hierro.



Muchas menas de hierro contienen varios minerales que son silicatos complejos de hierro a partir de los cuales se han producido por meteorización los cuatro minerales que se han indicado en la Tabla 19.5. A estos minerales se les suele añadir caliza CaCO_3 , como fundente para obtener un silicato vítreo complejo llamado escoria, que puede separarse del hierro producido por reducción del mineral.

En la Fig. 19.15 se ha reproducido esquemáticamente un alto horno. Las reacciones más importantes que se producen en el mismo son la combustión del carbón de cok para producir monóxido de carbono; la reducción de los óxidos de hierro por el monóxido de carbono y la combinación de los óxidos ácidos y básicos para formar una escoria. Los óxidos ácidos y básicos proceden de las impurezas del mineral y del fundente. Las ecuaciones que corresponden a estas reacciones son las siguientes:



La reacción (19.5) se produce realmente en pasos sucesivos, y el óxido de hierro se reduce de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 y después a FeO para pasar finalmente a hierro fundido.

El hierro fundido que sale por la base del alto horno contiene unos tantos por ciento de carbono disuelto y cantidades menores de otras impurezas. El punto de fusión de este hierro impuro es unos 300° inferior al punto de fusión del hierro puro (1350°C). Cuando este hierro impuro se enfría lentamente, se obtiene la fundición gris que está formada por hierro casi puro y diminutas escamas de grafito. El enfriamiento brusco del hierro impuro fundido produce fundición blanca en la que el carbono se encuentra en forma de cementita Fe_3C .

El acero está formado por hierro, carbono y a veces otros elementos. La fundición de hierro se purifica por el proceso Martin-Siemens o por el procedimiento Bessemer, o por una combinación de ambos, con lo que se transforma en acero que ordinariamente contiene entre 0,1 y 1,5 por ciento de carbono. Muchos aceros especiales se obtienen añadiendo diferentes metales al acero fundido que procede de la purificación de la fundición. Así hay un acero inoxidable que contiene un 8 por ciento de níquel y un 18 por ciento de cromo; otros aceros especiales pueden contener vanadio, cromo, manganeso, molibdeno, wolframio y otros elementos metálicos. Las propiedades de un acero dependen de su composición, tratamiento térmico (temple, recocido, etc.) y tratamiento mecánico.

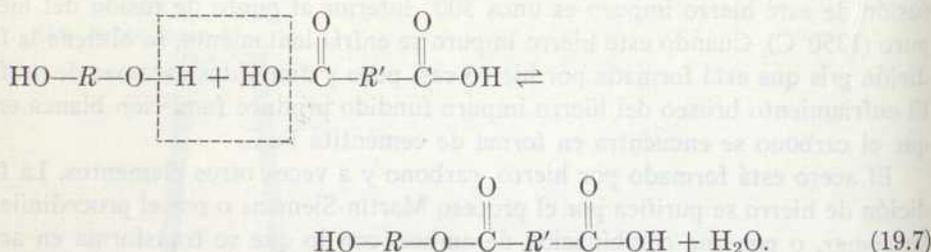
La obtención electrolítica del aluminio ha sido estudiada ya en el Capítulo 16. Como el aluminio puro es demasiado blando para muchas aplicaciones, se usan ampliamente aleaciones que contienen magnesio, cobre, manganeso y otros metales. El aluminio y sus aleaciones son útiles a causa de sus pequeñas densidades, sus elevadas conductividades eléctrica y térmica y su resistencia a la corrosión. Aun cuando el aluminio es muy electropositivo (agente reductor poderoso) la capa de óxido que se forma sobre la superficie del metal lo protege corrientemente frente a reacciones posteriores.

POLÍMEROS

Se denominan *polímeros* a las moléculas muy grandes, formadas generalmente a partir de unidades que se repiten y pueden reconocerse. Los cristales de sílice y de diamante pueden considerarse como polímeros y los metales, tal como los describe la teoría de Pauling y del estado metálico pueden interpretarse también de la misma forma. Las sustancias que se suelen considerar más frecuentemente como polímeros son del tipo de los polipéptidos, el nylon (ambas estudiadas en el Capítulo 17) y las que veremos en los párrafos siguientes.

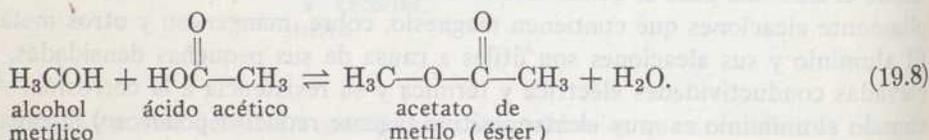
Los procesos en virtud de los cuales pueden obtenerse polímeros sintéticos han sido clasificados por Carothers como *polimerización por condensación* y *polimerización por adición*.

Las reacciones de *polimerización por condensación* tienen lugar entre moléculas polifuncionales que forman otras moléculas polifuncionales cada vez más grandes, con eliminación frecuente de una molécula pequeña, tal como la de agua. Un ejemplo general de polimerización por condensación es la que se produce entre un glicol (un dialcohol) y un ácido dicarboxílico



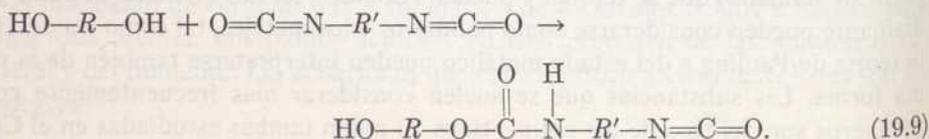
El *dímero* (dos unidades del *monómero*) de la derecha de la ecuación (19.7) puede

reaccionar con otra HO—R—OH por un extremo y con otra HO— $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ —R'— $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ —OH por el otro para formar una molécula mayor que puede continuar reaccionando de la misma forma hasta acabar formando un gran *éster* polímero. Los ésteres no polímeros se forman por combinación de un alcohol y un ácido carboxílico, tal como indica la ecuación



Los ácidos y alcoholes monofuncionales no pueden reaccionar formando poli-ésteres ya que la reacción de esterificación se detiene cuando se ha formado un éster simple como el acetato de metilo.

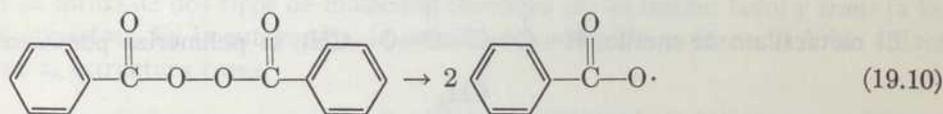
Otro ejemplo de condensación de polimerización es la reacción de un glicol con un di-isocianato para formar un poliuretano, tal como indica la siguiente ecuación que corresponde a la formación del *dímero*



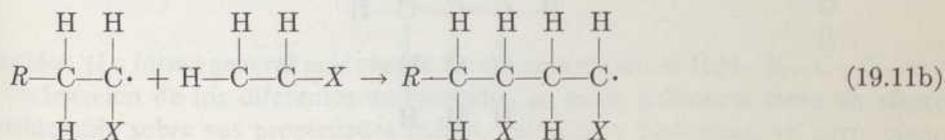
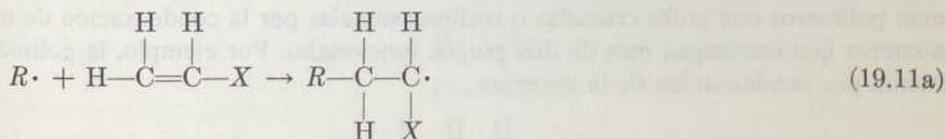
Un extremo del *dímero* de (19.9) puede reaccionar con otra molécula de glicol y el otro extremo puede reaccionar con otra molécula de di-isocianato para producir un *tetrámero* que puede continuar reaccionando y por tanto aumentando de

tamaño. Otro ejemplo más de polimerización por condensación es la formación de la poliamida llamada nylon a partir de una diamina y de un ácido dicarboxílico como se ha descrito en el problema 41, Capítulo 17.

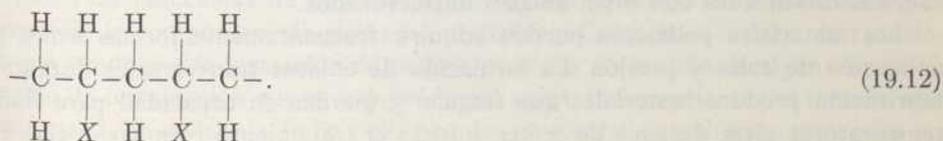
La *polimerización por adición* consiste en una serie de reacciones en cadena que tienen como consecuencia la adición de muchos monómeros entre sí para formar grandes moléculas polímeras. Estas reacciones suponen usualmente la intervención de una molécula muy reactiva con un electrón desapareado que recibe el nombre de *radical libre*, y se obtiene generalmente por descomposición de alguna sustancia moderadamente inestable llamada *iniciador*. El peróxido de benzoino, que es un iniciador utilizado frecuentemente, se descompone dando radicales libres, tal como indica la ecuación



en la que el punto situado a la derecha del O representa un electrón desapareado. Damos a continuación las ecuaciones que representan las polimerizaciones de monómeros de fórmula general $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$ iniciadas por un radical libre (representado por $\text{R}\cdot$).



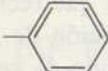
La continuación de la reacción conduce a la formación de un polímero, del que representamos un segmento por



La X del monómero $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$ puede ser un grupo cualquiera entre los indicados en la Tabla 19.6.

TABLA 19.6

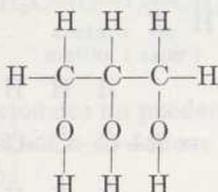
MONÓMEROS QUE FORMAN POLÍMEROS DEL TIPO (19.12)

X	Monómero	Polímero
—H	etileno	polietileno
—CH ₃	propileno	polipropileno
	estireno	poliestireno

El metacrilato de metilo, $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$, se polimeriza por reaccio-

nes tales como la (19.11a,b) dando un plástico incoloro y transparente que se vende bajo nombres comerciales tales como «lucita» y «plexiglás».

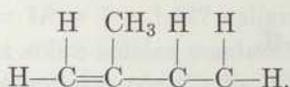
Las reacciones de polimerización reales suelen producir polímeros que tienen estructuras más complicadas que los polímeros ideales representados en general por (19.12). Algunos polímeros tienen cadenas ramificadas como consecuencia de la producción de reacciones laterales durante la polimerización y también se forman polímeros con redes cruzadas o tridimensionales por la condensación de monómeros que contengan más de dos grupos funcionales. Por ejemplo, la polimerización por condensación de la glicerina



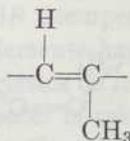
con un ácido dicarboxílico o tricarboxílico produce un polímero con enlaces entrecruzados. Otros polímeros se preparan introduciendo monómeros de varias clases en la misma reacción de polimerización. Los *copolímeros* pueden contener cadenas ramificadas con o sin enlaces entrecruzados.

Los materiales polímeros pueden adquirir frecuentemente formas útiles por aplicación de calor y presión. La formación de enlaces transversales durante la fabricación produce materiales que fraguan y pierden su capacidad para fluir a temperaturas altas después de haber sufrido el tratamiento térmico inicial. Por otra parte, los materiales formados por polímeros lineales que permanecen lineales durante el tratamiento térmico reciben el nombre de *termoplásticos*, pues retienen su capacidad para fluir a altas temperaturas.

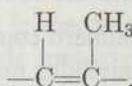
Los detalles estructurales tienen algunas veces un profundo efecto sobre las propiedades físicas de los materiales polímeros, como puede apreciarse en los dos polímeros del isopreno



El caucho natural y la gutapercha son ambos polímeros del isopreno: sus propiedades marcadamente diferentes nacen como consecuencia de la diferencia de estructura que se ha representado en la Fig. 19.16. A consecuencia de la rotación limitada en torno a los dobles enlaces carbono-carbono, algunos compuestos existen en forma de dos tipos de moléculas llamadas *cis* (al mismo lado) y *trans* (a lados opuestos). En la gutapercha, la porción del polímero en torno al doble enlace tiene la estructura *trans*



mientras que la porción del caucho en torno al doble enlace tiene la estructura *cis*

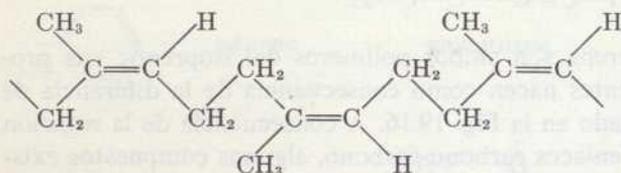
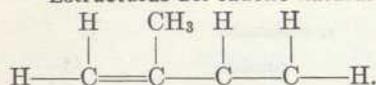
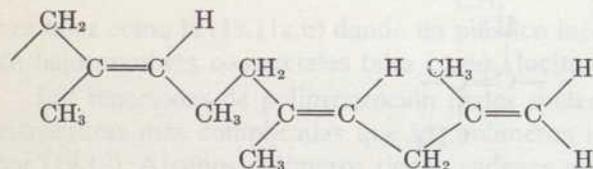


Las proteínas pueden considerarse en gran parte como polímeros de los aminoácidos. (La forma general más simple de un aminoácido es $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$.) La ordenación de los diferentes aminoácidos en estos polímeros tiene un efecto considerable sobre sus propiedades físicas, químicas y biológicas, en parte como consecuencia de la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos $\text{N}-\text{H}$ y $\text{C}=\text{O}$ cuando estos grupos se encuentran orientados adecuadamente unos con respecto a los otros.

Tanto las reacciones de polimerización natural como sintética conducen a la formación de compuestos de alto peso molecular. Como la secuencia de reacciones que conduce a la formación de polímeros acaba por acción de alguna reacción llamada de terminación que es independiente o casi independiente del tamaño que ha alcanzado la molécula de un polímero, las moléculas de polímero tienen un intervalo de pesos moleculares en la mayoría de las sustancias polímeras. En principio, sería posible obtener pesos moleculares medios a partir de las medidas de las depresiones de los puntos de congelación o de las elevaciones de los puntos de

FIGURA 19.16

Estructuras del caucho natural y de la gutapercha, que son ambos polímeros del isopreno.

Caucho natural—estructura *cis*Gutapercha—estructura *trans*

ebullición de las disoluciones de polímero comparadas con los puntos fijos del disolvente puro. Sin embargo, estas medidas no son suficientemente sensibles para permitir la realización de medidas precisas de los pesos moleculares de los polímeros. En lugar de estos métodos han de utilizarse otros basados en la investigación de la difracción de la luz, las viscosidades o las presiones osmóticas de las disoluciones. Las presiones osmóticas fueron estudiadas cualitativamente en el Capítulo 7 y los Problemas 23 y 24 del final de este capítulo se dedicarán a ciertos cálculos en que intervendrán las presiones osmóticas de las disoluciones de polímeros.

TERMODINÁMICA DE LOS SÓLIDOS

Las teorías atómicas que no impliquen el reconocimiento de la naturaleza discreta (en lugar de continua) de la energía y que no contienen la constante de Planck, h , reciben el nombre de teorías clásicas. En las teorías clásicas un sólido se representa como si estuviera formado por átomos que vibran en torno a ciertos puntos fijos denominados puntos reticulares. La energía de vibración de un oscilador clásico es igual a kT , en que k es la constante de Boltzmann que fue identificada en el Capítulo 11 como la constante de los gases referida a una molécula.

Como en un mol de un sólido monoatómico hay N átomos y cada átomo vibra en tres dimensiones, tendremos $E = 3NkT = 3RT$ como energía de vibración de un mol de un sólido monoatómico elástico. Recordando que $C_v = dE/dT$ (ecuación 10.14) obtendremos $C_v = 3R = 3 \times 1,987$ cal/grado mol.

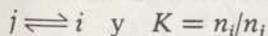
Las medidas calorimétricas sobre sólidos conducen a las capacidades caloríficas a presión constante, representadas por C_p . La diferencia entre C_p y C_v para los sólidos es despreciable a temperaturas bajas y puede calcularse para cualquier temperatura para la que se conozcan los datos de compresibilidad y de dilatación térmica.

Aun cuando la predicción de la teoría clásica de que las capacidades caloríficas de los sólidos monoatómicos deben ser aproximadas a 6 cal/grado a cualquier temperatura se encuentra de acuerdo aproximadamente con los resultados experimentales (la temperatura ambiente es suficientemente alta para los elementos pesados pero no para los elementos ligeros), las capacidades caloríficas de todos los sólidos son mucho menores que $3R$ a temperaturas bajas y se aproximan a cero a temperaturas muy bajas. Indudablemente hay algo que está claramente en desacuerdo con los hechos en la teoría clásica de los calores específicos de los sólidos.

Einstein fue el primero en reconocer la relación entre la teoría cuántica y las capacidades caloríficas de los sólidos. Combinó la teoría cuántica de las vibraciones con las ecuaciones de la termodinámica estadística para obtener nuevas ecuaciones para las energías y capacidades caloríficas de los sólidos monoatómicos. Las ecuaciones más importantes de la mecánica estadística se desarrollan en los párrafos siguientes y van seguidas de una exposición de la aplicación por Einstein de estas ecuaciones y la teoría cuántica.

Podemos considerar que el punto de partida de la termodinámica estadística que ahora nos interesa es la ecuación de Boltzmann, que describe la distribución más probable de los átomos entre los distintos estados energéticos disponibles. La deducción rigurosa de la relación de Boltzmann queda fuera de los límites de esta obra, aun cuando daremos una deducción simplificada debida a Giauque.

Consideremos el estado de equilibrio correspondiente a una determinada especie atómica que puede encontrarse en cualquiera de dos estados energéticos caracterizados por los subíndices i y j . La «ecuación de reacción» para el equilibrio y la correspondiente constante de equilibrio es



en que n_i y n_j representan el número de átomos con energías molares E_i y E_j . Las energías atómicas correspondientes, representadas por la letra griega *epsilon*, se obtienen dividiendo E_i o E_j por el número de Avogadro.

Combinando la anterior expresión de la constante de equilibrio con

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

da

$$-RT \ln (n_i/n_j) = \Delta H^0 - T\Delta S^0.$$

Como para los átomos en cada estado existen volúmenes iguales disponibles, $\Delta H^0 = \Delta E^0 = E_i - E_j$ (ver ecuación 10.29) y $\Delta S^0 = 0$ (ver ecuación 11.17). La ecuación anterior se convierte en

$$-RT \ln (n_i/n_j) = E_i - E_j.$$

Dividiendo por el número de Avogadro, se obtiene

$$-\frac{R}{N} T \ln \frac{n_i}{n_j} = \frac{E_i}{N} - \frac{E_j}{N}$$

o

$$-kT \ln (n_i/n_j) = \epsilon_i - \epsilon_j$$

que se puede expresar en la forma

$$\frac{n_i}{n_j} = e^{-(\epsilon_i - \epsilon_j)/kT}.$$

Siendo ϵ_j la representación de la energía del estado más bajo, que se toma igual a cero, y reemplazando n_j por n_0 para representar el número de partículas en el estado energético más bajo, se obtiene

$$n_i = n_0 e^{-\epsilon_i/kT}. \quad (19.13)$$

que es la ecuación de Boltzmann en su forma usual. Necesitamos conocer n_0 antes de que se pueda utilizar esta ecuación para calcular la distribución de los átomos entre los varios estados de energía representados en general por ϵ_i .

La Fig. 19.17 es una representación esquemática de los niveles energéticos en un determinado sistema. Las ϵ representan las energías de los distintos estados y las n representan el número de partículas en cada estado energético. La suma del número de partículas en todos los estados energéticos debe ser N para un mol, tal como indica

$$N = n_0 + n_1 + n_2 + \dots = \sum n_i. \quad (19.14)$$

Substituyendo las relaciones adecuadas de Boltzmann (19.13) en lugar de n_1, n_2, \dots en (19.14) da

$$N = n_0 + n_0 e^{-\epsilon_1/kT} + n_0 e^{-\epsilon_2/kT} + \dots$$

y sacando el factor común n_0

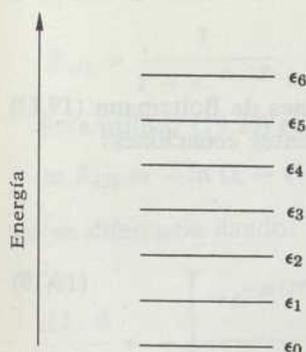
$$N = n_0(1 + e^{-\epsilon_1/kT} + e^{-\epsilon_2/kT} + \dots). \quad (19.15)$$

Definimos

$$Z = (1 + e^{-\epsilon_1/kT} + e^{-\epsilon_2/kT} + \dots) \quad (19.16)$$

FIGURA 19.17

Diagrama de niveles energéticos. Cada línea representa una energía permitida. El nivel energético más bajo (el estado fundamental) se representa por ϵ_0 .



y substituyendo en (19.15), obtendremos

$$N = n_0 Z \quad \text{o} \quad n_0 = N/Z. \quad (19.17)$$

Recordando que $\epsilon_0 = 0$ y que $e^{-0} = 1$, vemos que Z , tal como se ha definido por la ecuación (19.16), podría definirse también por

$$Z = e^{-\epsilon_0/kT} + e^{-\epsilon_1/kT} + e^{-\epsilon_2/kT} + \dots$$

o

$$Z = \sum e^{-\epsilon_i/kT}.$$

Z recibe el nombre de *función de partición*. Gran parte de la mecánica estadística puede reducirse a la evaluación y manipulación de las funciones de partición y sus derivadas. Tiene particular importancia su derivada con respecto a la temperatura, que se evalúa a partir de (19.16) de la siguiente forma:

$$\frac{dZ}{dT} = e^{-\epsilon_1/kT} \left(\frac{\epsilon_1}{kT^2} \right) + e^{-\epsilon_2/kT} \left(\frac{\epsilon_2}{kT^2} \right) + \dots$$

$$\frac{dZ}{dT} = \frac{1}{kT^2} \sum \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

$$kT^2 \frac{dZ}{dT} = \sum \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT}. \quad (19.18)$$

Deduciremos ahora la relación entre la energía molar E y la función de partición expresando mediante una ecuación que la energía debe venir expresada por la suma de una serie de términos, cada uno de ellos formado por el número de átomos que poseen una determinada energía multiplicada por dicha energía. La ecuación es

$$E = n_0\epsilon_0 + n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots$$

en que $n_0\epsilon_0 = 0$ ya que $\epsilon_0 = 0$. Introduciendo las relaciones de Boltzmann (19.13) adecuadas, en lugar de n_1, n_2, \dots , obtendremos las siguientes ecuaciones:

$$E = n_0\epsilon_1 e^{-\epsilon_1/kT} + n_0\epsilon_2 e^{-\epsilon_2/kT} + \dots$$

$$E = n_0(\epsilon_1 e^{-\epsilon_1/kT} + \epsilon_2 e^{-\epsilon_2/kT} + \dots)$$

$$E = n_0 \sum \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT}. \quad (19.19)$$

Substituyendo (19.18) en (19.19), se obtiene

$$E = n_0 k T^2 \left(\frac{dZ}{dT} \right)$$

y la ulterior substitución de $n_0 = N/Z$ (ecuación 19.17), nos da

$$E = \frac{NkT^2}{Z} \left(\frac{dZ}{dT} \right).$$

y recordando que $du/u = d \ln u$, se obtiene

$$E = NkT^2 \left(\frac{d \ln Z}{dT} \right). \quad (19.20)$$

Evaluaremos ahora la función de partición Z_{vib} para la vibración de los átomos en un sólido monoatómico. Einstein representó los átomos vibrando con cierta frecuencia característica. De acuerdo con la ecuación de Planck que expresa correctamente la radiación emitida por los sólidos, las únicas energías de vibración permitidas son las expresadas mediante la fórmula

$$\epsilon = v\hbar\nu$$

en que v es un número entero llamado número cuántico de vibración. El diagrama de niveles energéticos correspondiente es el representado en la Fig. 19.17. Como los niveles energéticos de vibración del modelo propuesto por Einstein para un sólido están igualmente espaciados, $\epsilon_2 = 2\epsilon_1$, $\epsilon_3 = 3\epsilon_1$, etc.

Haciendo $\epsilon_1 = \hbar\nu$ y de acuerdo con la ecuación (19.16), tendremos

$$Z_{vib} = 1 + e^{-\hbar\nu/kT} + e^{-2\hbar\nu/kT} + \dots \quad (19.21)$$

Multiplicando ambos miembros por $e^{-\hbar\nu/kT}$, se obtiene

$$Z_{vib} e^{-\hbar\nu/kT} = e^{-\hbar\nu/kT} + e^{-2\hbar\nu/kT} + \dots \quad (19.22)$$

Substituyendo (19.22) de (19.21)

$$Z_{vib} - Z_{vib}e^{-h\nu/kT} = 1$$

de donde se deduce

$$Z_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}. \quad (19.23)$$

Para utilizar (19.23) en (19.20) tomaremos logaritmos naturales y obtendremos

$$\ln Z_{vib} = -\ln(1 - e^{-h\nu/kT})$$

que se diferencia dando:

$$\frac{d \ln Z}{dT} = - \left[\frac{-e^{-h\nu/kT} \left(\frac{h\nu}{kT^2} \right)}{1 - e^{-h\nu/kT}} \right] = \left(\frac{h\nu}{kT^2} \right) \left(\frac{e^{-h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \right).$$

Multiplicando y dividiendo el miembro de la derecha por $e^{-h\nu/kT}$, se obtiene

$$\frac{d \ln Z}{dT} = \left(\frac{h\nu}{kT^2} \right) \left(\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right). \quad (19.24)$$

Substituyendo (19.24) en (19.20), se obtiene

$$E_{vib} = \frac{Nh\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (19.25)$$

La ecuación (19.25) da la energía de vibración de un mol de osciladores, oscilando cada uno en una dimensión. Como los átomos de un sólido vibran en tres direcciones, tendremos

$$E_{vib} = 3Nh\nu(e^{h\nu/kT} - 1)^{-1} \quad (19.26)$$

para un mol de sólido monoatómico.

Como $C_v = dE/dT$, diferenciaremos (19.26) con respecto a la temperatura y obtendremos

$$C_v = 3Nh\nu \left[-(e^{h\nu/kT} - 1)^{-2} e^{h\nu/kT} \left(-\frac{h\nu}{kT^2} \right) \right].$$

Multiplicando y dividiendo el miembro de la derecha por k y recordando que $R = Nk$, se obtiene la ecuación de Einstein

$$C_v = \frac{3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}. \quad (19.27)$$

Problema. Ejemplo 19.2

Hallar los límites de C_v a temperatura alta y baja para un sólido de Einstein. Comenzaremos haciendo $h\nu/kT = x$ en (19.27), obtendremos

$$C_v = \frac{3Rx^2e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (19.28)$$

A bajas temperaturas x es muy grande, de modo que $e^x - 1 \cong e^x$, con lo cual

$$C_v = \frac{3Rx^2e^x}{(e^x)^2} = \frac{3Rx^2}{e^x} \quad (\text{límite a baja temperatura}).$$

Cuando x aumenta a causa de la disminución de la temperatura, e^x aumenta mucho más rápidamente que x^2 , vemos que C_v se aproxima a cero cuando T tiende a 0°K . Como las capacidades caloríficas se aproximan efectivamente a cero a bajas temperaturas, llegamos a la conclusión de que la ecuación de Einstein es, cualitativamente al menos, satisfactoria, en una zona en que la teoría clásica no era satisfactoria en absoluto.

A altas temperaturas x es muy pequeña, lo que sugiere que e^x se puede calcular aproximadamente por la primera parte del desarrollo en serie

$$e^x = 1 + x + \dots$$

A partir de (19.28), obtenemos

$$C_v = \frac{3Rx^2(1)}{(1+x-1)^2} = 3R \quad (\text{límite para alta temperatura})$$

como capacidad calorífica de un sólido de Einstein a alta temperatura, lo que se encuentra en un acuerdo razonable con la experiencia.

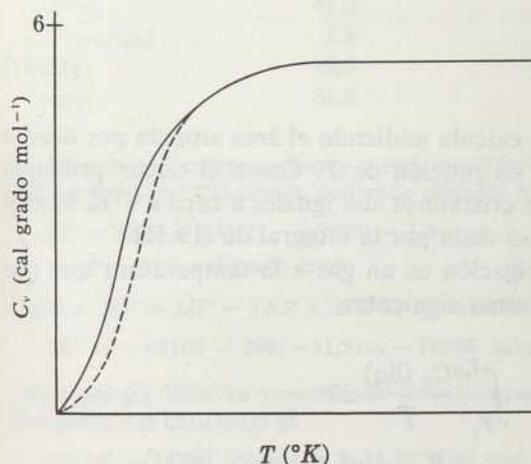
Aun cuando la teoría de Einstein obtuvo un gran éxito desde el punto de vista cualitativo, la comparación de las capacidades caloríficas calculadas a partir de (19.27) con las capacidades caloríficas medidas (ver Fig. 19.18) puso de relieve que el modelo de Einstein era excesivamente simplificado. Después dedujo la forma de esta distribución de las frecuencias de vibración y evaluó la correspondiente función de partición, lo que condujo a una ecuación para C_v conforme con las capacidades caloríficas medidas.

Aun cuando las capacidades caloríficas de los sólidos fueron medidas por vez primera hace muchos años, tales medidas se siguen realizando aún en muchos laboratorios. El estudio detallado de las capacidades caloríficas está permitiendo comprender muchas de las propiedades del estado sólido (y también de los estados líquido y gaseoso) y tiene importancia con el tercer principio de la Termodinámica.

El primer enunciado satisfactorio del tercer principio de la Termodinámica fue propuesto en 1923 por Lewis y Randall: *Si la entropía de cualquier elemento en estado cristalino se toma igual a cero en el cero absoluto de temperatura, todas las sustancias poseen una entropía finita positiva; pero en el cero absoluto de temperaturas la entropía puede anularse y así lo hace en el caso de las substan-*

FIGURA 19.18

La línea continua representa la capacidad calorífica de un sólido monoatómico. La línea de puntos representa la capacidad calorífica calculada de acuerdo con la ecuación (19.27).



cias cristalinas perfectas. *Perfecto* significa en este caso que se trata de una sustancia pura y no una disolución sólida. Lewis y Randall llegaron a esta formulación guiados por los trabajos de Richards, Nernst, Planck y varios colaboradores de Lewis.

Una de las consecuencias importantes del tercer principio es que ΔH y los datos de la capacidad calorífica pueden usarse para el cálculo de las constantes de equilibrio. Hemos visto ya cómo se calcula el ΔH^0 de una reacción a partir de los valores de ΔH_f^0 para los productos de reacción y los reactivos. Las capacidades caloríficas permiten el cálculo de entropías (como veremos más adelante) que se utilizan después para el cálculo de ΔS^0 de una reacción mediante la ecuación

$$\Delta S^0_{\text{reacción}} = \sum \Delta S^0_{(\text{productos})} - \sum \Delta S^0_{(\text{reactivos})} \quad (19.29)$$

La constante de equilibrio se calcula a partir de

$$\Delta H^0 - T\Delta S^0 = \Delta G^0 = -RT \ln K.$$

A partir de ecuaciones anteriores hemos deducido que $dS = q_{\text{rev}}/T$ y $C = q/dT$, que pueden combinarse dándonos

$$dS = \frac{C}{T} dT.$$

A presión constante, escribimos

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad \text{o} \quad dS = \frac{C_p}{T} dT. \quad (19.30)$$

La integración de (19.30) nos da

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (19.31)$$

La integral de la derecha de (19.31) se calcula midiendo el área situada por debajo de la representación gráfica de C_p/T en función de T . Como el tercer principio afirma que las entropías de los sólidos cristalinos son iguales a cero a 0°K , $S_0 = 0$ y la entropía a la temperatura T vendrá dada por la integral de (19.31).

Si la substancia sometida a investigación es un gas a la temperatura que nos interesa, la entropía se evalúa de la forma siguiente:

$$S_T^0 = \int_0^{T_f} \frac{C_p(\text{sólido})}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_{eb}} \frac{C_p(\text{liq})}{T} dT + \frac{\Delta H_{eb}}{T_{eb}} + \int_{T_{eb}}^T \frac{C_p(\text{gas})}{T} dT. \quad (19.32)$$

En (19.32) ΔH_f y ΔH_{eb} son los calores de fusión y de ebullición, y T_f y T_{eb} son los puntos de fusión y de ebullición normales.

Las entropías de los gases calculadas de acuerdo con (19.32) se encuentran en excelente acuerdo con las entropías calculadas por medio de la termodinámica estadística y constituyen uno de los apoyos fundamentales del tercer principio tal como lo expresaron Lewis y Randall.

La base estadística del tercer principio puede reconocerse combinando la ecuación de Boltzmann (19.13) con la idea de que la entropía es una medida del desorden de un sistema. Según la ecuación de Boltzmann todos los átomos o moléculas se encontrarán en el estado más bajo de energía a $T = 0$ ya que $e^{-\epsilon_i/0} = 0$, salvo cuando $\epsilon_i = 0$. Cuando todas las partículas se encuentran en el mismo estado energético (sea el más bajo u otro cualquiera), el desorden y la entropía se anulan.

Problema. Ejemplo 19.3

Calcular las energías libres de formación del alcohol metílico gaseoso y del monóxido de carbono. Las entropías que se han incluido en la Tabla 19.7 se han determinado mediante una aplicación apropiada del tercer principio, como en la ecuación (19.32) y también mediante cálculos estadísticos para las substancias gaseosas.

La energía libre de formación en condiciones normales del alcohol metílico gaseoso es ΔG^0 para la reacción

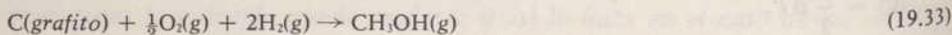


TABLA 19.7

DATOS TERMODINÁMICOS

Substancia	S_{298}° (cal/grado mol)	ΔH_f° (Kcal/mol)
$\text{CH}_3\text{OH}(g)$	56.8	-48.10
$\text{CO}(g)$	47.3	-26.42
C (grafito)	1.4	0
$\text{O}_2(g)$	49.0	0
$\text{H}_2(g)$	31.2	0

El valor de ΔH° correspondiente a esta reacción es igual al calor de formación en condiciones normales del $\text{CH}_3\text{OH}(g)$, pudiendo calcular ΔS° por medio de (19.29), que será

$$\begin{aligned}\Delta S^{\circ} &= 58,6 - 2(31,2) - \frac{1}{2}(49,0) - 1,4 \\ &= -31,5 \text{ cal/grado mol.}\end{aligned}$$

Usando $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$ a 298°K , calcularemos

$$\Delta G^{\circ} = -48100 - 298(-31,5) = -38700 \text{ cal/mol}$$

como energía libre en condiciones normales para la reacción (19.33). La energía libre de formación del $\text{CH}_3\text{OH}(g)$ es

$$\Delta G_f^{\circ} = -38700 \text{ cal/mol} = -38,70 \text{ Kcal/mol.}$$

Nótese que hemos pasado de los valores ΔH_f° de Kcal/mol a cal/mol al combinar ΔH° con $T\Delta S^{\circ}$.

De forma semejante calcularemos ΔS° y ΔG° para la reacción



Primeramente calcularemos

$$\begin{aligned}\Delta S^{\circ} &= 47,3 - \frac{1}{2}(49,0) - 1,4 \\ &= 21,4 \text{ cal/grado mol.}\end{aligned}$$

Usando este valor de ΔS° con ΔH° para la reacción (19.34) que es el calor de formación en condiciones normales del $\text{CO}(g)$, obtenemos

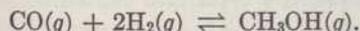
$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} &= -26420 - 298(21,4) \\ &= -32810 \text{ cal/mol.}\end{aligned}$$

Por tanto, $\Delta G_f^{\circ} = -32,81 \text{ Kcal/mol}$ para el $\text{CO}(g)$.

Problema. Ejemplo 19.4

Usar los datos y resultados del problema ejemplo 19.3 para investigar la posibilidad de obtener metanol a partir de monóxido de carbono e hidrógeno.

La ecuación de la reacción que hemos de considerar es



Primeramente calcularemos ΔG° para la reacción, de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} &= -38,70 - 2(0) - (-32,81) \\ &= -5,89 \text{ Kcal/mol} = -5890 \text{ cal/mol.}\end{aligned}$$

A partir de $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$, hallaremos

$$-5890 = -1,897 \times 298 \times 2,303 \log K$$

$$\text{y } K = 2,1 \times 10^4$$

Esta constante de equilibrio es razonablemente grande y, por tanto, concluimos que es posible obtener un buen rendimiento en el alcohol metílico gaseoso a partir de monóxido de carbono e hidrógeno a la temperatura ambiente.

A partir de los calores de formación, calculamos

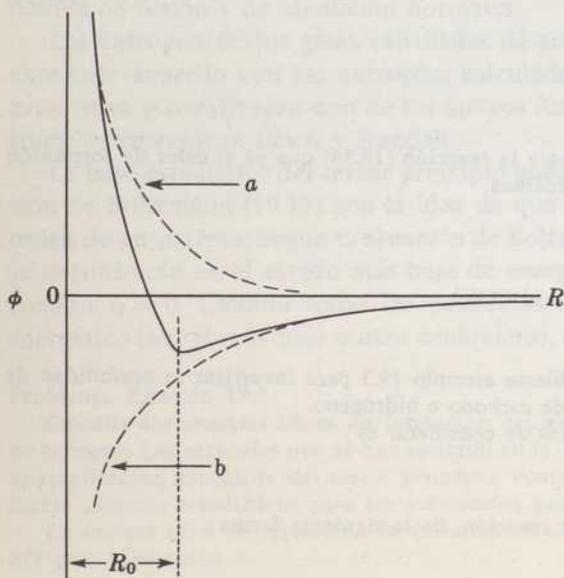
$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ} &= -48,10 - 2(0) - (-26,42) \\ &= -21,68 \text{ Kcal/mol} \end{aligned}$$

Por tanto, la constante de equilibrio de esta reacción disminuye al aumentar la temperatura y su valor a temperaturas diferentes de 298° se puede calcular mediante la ecuación de van't Hoff.

FIGURA 19.19

Diagrama de la energía potencial correspondiente a un cristal iónico. Las líneas de puntos (a) y (b) representan la energía repulsiva y la energía atractiva, mientras que la línea continua representa la energía potencial resultante del cristal.

El mínimo en la línea continua que representa la energía potencial corresponde a la distancia interiónica de equilibrio R_0 . La pendiente es $d\phi/dR = 0$ en el mínimo en la curva de energía potencial.



En el Capítulo 15 se demostró que las energías reticulares de los cristales son factores importantes en la determinación de las solubilidades y otras propiedades químicas de los sólidos. Pasaremos de la consideración de las interacciones entre pares de iones a las energías reticulares de los cristales iónicos.

La energía potencial electrostática de un par de iones de carga $z_i e$ y $z_j e$ (z puede ser ± 1 , ± 2 ... y e es la carga electrónica) cuando están a una distancia r entre sí viene dada por

$$\frac{z_i z_j e^2}{r}$$

Cuando los iones son de cargas opuestas, $z_i z_j$ tiene un valor negativo (que corresponde a una atracción), mientras que para iones de cargas de igual signo $z_i z_j$ es positivo (lo que corresponde a una repulsión). A pequeñas distancias se solapan las nubes electrónicas de los iones, lo que conduce a una energía de repulsión que Born representó por

$$\frac{be^2}{r^n}$$

en que n es un número entre 6 y 12. Combinando los términos electrostático y de repulsión, se obtiene

$$\phi_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{r} + \frac{be^2}{r^n}$$

como energía potencial mutua de los dos iones.

La energía potencial total de un cristal de tipo MX ($z_i = -z_j = z$) puede obtenerse como suma de todos los términos ϕ_{ij} para cada uno de los pares de iones en el cristal. Como todas las distancias interiónicas, se encuentran relacionadas geoméricamente con la distancia R entre los iones de carga opuesta vecinos en el cristal, la energía potencial total de una mol de cristal de fórmula MX viene expresada por

$$\phi = -\frac{NAz^2e^2}{R} + \frac{Be^2}{R^n} \quad (19.35)$$

La constante A de Madelung, sin dimensiones, que aparece en (19.35) puede calcularse sumando una serie y depende sólo de la ordenación geométrica de los iones (cúbica centrada en el espacio, centrada en las caras...) y B es una constante de repulsión que se relaciona con b .

Un cristal posee estabilidad máxima cuando la distancia interiónica R corresponde al mínimo de energía potencial representado por (19.35). El valor de B a la

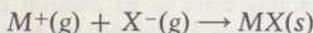
distancia de equilibrio R_0 puede hallarse diferenciando (19.35) para obtener $d\phi/dR$, haciendo $d\phi/dR = 0$ (ver Fig. 19.19) y hallando el valor de B como sigue

$$\begin{aligned} \frac{d\phi}{dR} &= + \frac{NAz^2e^2}{R^2} - \frac{nBe^2}{R^{n+1}} \\ 0 &= \frac{NAz^2e^2}{R_0^2} - \frac{nBe^2}{R_0^{n+1}} \quad \text{o} \quad \frac{NAz^2e^2}{R_0^2} = \frac{nBe^2}{R_0^{n+1}} \\ B &= \frac{NAz^2e^2R_0^{n+1}}{ne^2R_0^2} = \frac{NAz^2R_0^{n-1}}{n}. \end{aligned} \quad (19.36)$$

Para un cristal con aniones y cationes vecinos separados por la distancia de equilibrio R_0 , la substitución de B de (19.36) en (19.35) nos da

$$\begin{aligned} \phi &= - \frac{NAz^2e^2}{R_0} + \frac{NAz^2R_0^{n-1}e^2}{nR_0^n} \\ \phi &= - \frac{NAz^2e^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right). \end{aligned} \quad (19.37)$$

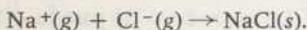
El valor de ϕ en (19.37) es ΔE (muy aproximadamente ΔH^0) para el proceso



y puede llamarse energía reticular.

Problema. Ejemplo 19.5

Comparar el valor de ϕ de (19.37) con el de ΔH^0 para el proceso



La constante de Madelung correspondiente a la estructura del cloruro de sodio vale 1,748 y $R_0 = 2,814 \text{ \AA}$ para el NaCl. El valor de n para el NaCl se encuentra entre 8 y 10.

Substituyendo los valores adecuados con sus dimensiones en la ecuación (19.37), se obtiene

$$\phi = - \frac{6.02 \times 10^{23} \times 1,748 \times (1)^2 \times (4,80 \times 10^{-10} \text{ ues})^2}{\text{mol} \quad 2,814 \times 10^{-8} \text{ cm}} \left(1 - \frac{1}{n} \right).$$

Las dimensiones de una *ues* son $\text{g}^{1/2} \text{ cm}^{3/2}/\text{seg}$ y las del *erg* son $\text{g cm}^2/\text{seg}^2$, de modo que

$$\begin{aligned} \phi &= -86,2 \times 10^{11} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \text{ ergs/mol} \\ &= -86,2 \times 10^4 \left(1 - \frac{1}{n} \right) \text{ julios/mol} \\ &= -206.000 \left(1 - \frac{1}{n} \right) \text{ cal/mol.} \end{aligned}$$

Haciendo $n = 8$ y $n = 10$, obtenemos $\phi = -180$ y $\phi = -185$ Kcal/mol, respectivamente. A partir de los calores de formación,

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= -98,2 - 146,0 - (-58,2) \\ &= -184 \text{ Kcal/mol.}\end{aligned}$$

Estos cálculos demuestran que el valor de ϕ no es muy sensible al valor particular de n que se use y además que $\phi \cong \Delta H^0$. Por ello concluimos que (19.37) da con buena aproximación las energías reticulares de los cristales iónicos.

El acuerdo entre el valor experimental $\Delta H^0 = -184$ kcal/mol (los calores de formación usados para calcular ΔH^0 proceden de resultados experimentales) y los valores de ϕ basados en la ecuación (19.37) son muy buenos. Si deseásemos mejorar (19.37) deberíamos incluir las energías debidas a la mutua polarización de los iones y a sus vibraciones. Además, se desconoce la verdadera forma del término que expresa la energía de repulsión, aun cuando sabemos que este término debe ser despreciable excepto para distancias pequeñas a las que debe llegar a hacerse muy grande. El uso de un término de forma b/r^n es cualitativamente satisfactorio y ha sido utilizado para mantener un tratamiento matemático simple, aunque quizás fuese mejor utilizar funciones más complicadas, tales como e^{-ar} .

PROBLEMAS

1. Dibujar la célula unidad correspondiente al cristal de cloruro sódico.
2. La estructura cúbica de caras centradas es la del NaCl con un átomo o ion adicional en el centro de cada cara. Dibujar la célula unidad de una célula de un cristal cúbico de caras centradas. ¿Cuántos átomos hay en una célula unidad de estructura cúbica centrada en las caras?
3. La mayoría de los aniones son mayores que la mayoría de los cationes. Por ejemplo, el radio del K^+ es de $1,33 \text{ \AA}$ y el radio del ion Cl^- que tiene el mismo número de electrones que el K^+ es de $1,81 \text{ \AA}$. Dar una explicación de los valores de estos radios.
4. La densidad del diamante es mayor que la del grafito, como puede deducirse sabiendo que el grafito tiene una estructura más abierta que el diamante. La síntesis del diamante a partir del grafito, ¿quedará favorecida por valores altos de la presión o bien por valores bajos? ¿Qué ecuación podría utilizarse para realizar un cálculo cuantitativo del efecto de la presión sobre el equilibrio entre el grafito y el diamante?
5. Predecir el signo de ΔV para el proceso
 BN (estructura del grafito) \rightleftharpoons BN (estructura del diamante)
 ¿Por qué queda favorecida la transición por acción de las presiones altas?
6. Los ángulos entre los enlaces en el diamante y en el metano son iguales. Dar una explicación.

7. Predecir si un metal puro o una aleación de dicho metal con una concentración pequeña de otro metal, tendrán la máxima resistencia eléctrica. ¿Cuál de los dos tendrá la mayor conductividad térmica, el metal puro o la aleación? Explicar la base de las predicciones.

8. Hace muchos años Wiedemann y Franz observaron que la relación entre la conductividad térmica y la conductividad eléctrica es proporcional a la temperatura absoluta, siendo la constante de proporcionalidad aproximadamente la misma para todos los metales. Esta ley de Wiedemann-Franz se resume mediante la ecuación

$$\frac{K}{\sigma} = LT$$

en la que K y σ representan las conductividades térmicas y eléctricas. Explicar por qué la forma de esta ecuación y la constancia aproximada de L no son sorprendentes.

9. ¿Por qué los sólidos dan imágenes de difracción de los rayos X más netas que las que dan los líquidos?

10. Esquematizar, mediante una gráfica, la variación de la conductividad eléctrica del NaCl en función de la temperatura. El punto de fusión del NaCl es 800°C .

11. ¿Cuál es el motivo de que dos elementos posean volúmenes molares iguales pero radios atómicos diferentes?

12. En la actualidad se utiliza la fusión por zonas como un método para la purificación de materiales que sean ya casi puros, especialmente semiconductores. El procedimiento puede resumirse de la siguiente forma: Un anillo calefactor colocado en torno a un extremo de una barra del material a purificar calienta una sección hasta fundirla. El calefactor se mueve lentamente a lo largo de la barra de modo que la zona fundida se desplace desde un extremo de la barra al otro extremo. Las impurezas se acumulan en la zona fundida y el material sólido que queda detrás del calefactor queda purificado. ¿Cuál es el motivo de que las impurezas se acumulen en la zona fundida?

13. ¿Cómo entra en la mezcla de reacción el CaO de la ecuación (19.6)? La reacción (19.6) puede describirse como reacción ácido-base. ¿Cuál es el ácido?

14. La producción de titanio a partir del mineral común, dióxido de titanio o rutilo, TiO_2 , se verifica siguiendo el siguiente conjunto de reacciones: (i) Se calienta el mineral con carbono y cloro con formación de TiCl_4 y CO_2 . (ii) El tetracloruro de titanio se reduce con magnesio a alta temperatura. (iii) El cloruro de magnesio que se produce y el magnesio metálico en exceso se separan del titanio metálico mediante ácido clorhídrico acuoso, que no ataca al titanio.

(a) Escribir las ecuaciones que representan las reacciones que hemos mencionado anteriormente. (b) ¿Cuál es la cantidad *máxima* de titanio que puede obtenerse a partir de una tonelada de TiO_2 ? (c) ¿Cuáles son las cantidades *mínimas* de carbono, cloro, magnesio y ácido clorhídrico que deben usarse?

15. Una serie de aleaciones de bismuto se dilatan al solidificarse, por lo que resultan útiles para el moldeo. Predecir el efecto de la presión sobre los puntos de congelación de estas aleaciones.

16. Las composiciones de algunas aleaciones importantes del cobre con otros metales son las que aparecen en la Tabla 19.8. Idear ensayos *químicos* que permitan diferenciar estas aleaciones entre sí. Usar la información contenida en el Capítulo 18, en varios manuales, etc.

TABLA 19.8

COMPOSICIÓN DE LAS ALEACIONES ÚTILES DE COBRE

Aleación	Composición
Latón	60-90% Cu, 10-40% Zn
Bronce	80% Cu, 15% Sn, 5% Zn
Metal Bell	78% Cu, 22% Sn
Constantan	60% Cu, 40% Ni
Manganina	82% Cu, 15% Mn, 3% Ni
Plata alemana	52-60% Cu, 25% Zn, 15-23% Ni

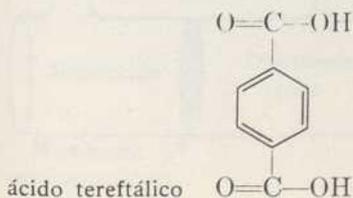
17. Una barra de aluminio se disolverá más fácilmente en una disolución de hidróxido acuoso que en ácido clorhídrico. De forma semejante el óxido de aluminio se disuelve más fácilmente en las bases que en los ácidos. ¿Cómo justifica la segunda observación lo indicado por la primera?

18. Proponer una fórmula estructural para el producto que resulta como consecuencia de la polimerización del metacrilato de metilo.

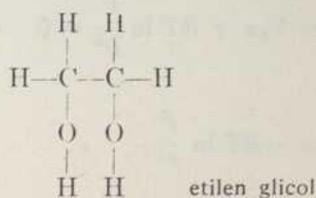
19. Proponer una fórmula estructural para el producto que se forma por polimerización del cloruro de vinilo $H_2C=CHCl$.

20. ¿Cuál es la masa de una molécula de un polímero que posee un peso molecular de 500.000 g/mol? Suponiendo que el polímero en cuestión tenga una densidad aproximada a $1,0 \text{ g/cm}^3$ y que la molécula pueda adoptar una forma aproximadamente esférica, calcular el radio de dicha molécula. ¿Podría verse a simple vista? Estimar el peso molecular de la molécula más pequeña de este polímero que podría verse a simple vista.

21. Los ésteres polímeros lineales preparados a partir de ácido tereftálico y etilenglicol se venden bajo los nombres comerciales de Dacrón y Mylar en forma de fibras y de películas. Las fórmulas estructurales del ácido tereftálico y del etilenglicol son:



y



Proponer una fórmula estructural para un fragmento del poliéster.

22. A base de la ecuación de van't Hoff (12.69) o de la ecuación de Boltzmann (19.13) predecir el efecto de un aumento de la temperatura sobre la conductividad eléctrica y sobre la resistencia de un semiconductor intrínseco.

23. Considerar un experimento de medida de la presión osmótica (ver Capítulo 7) realizado en el aparato representado en la Fig. 19.20. Primeramente se coloca disolvente a ambos lados de la membrana semipermeable (permeable para el disolvente pero no para el soluto) y se deja que el sistema alcance el equilibrio. Después se añade al disolvente un poco de soluto en el compartimento de la izquierda para que se forme una disolución diluída y se aplica una presión suficiente al pistón para impedir que el disolvente pase desde el compartimento de la derecha a través de la membrana al compartimento de la izquierda. La adición de un soluto tiende siempre a disminuir la tendencia a escaparse del disolvente, de modo que es necesario aplicar una presión a la izquierda para mantener iguales las tendencias a escaparse del disolvente situado a ambos lados de la membrana.

La disminución de energía libre (por mol de disolvente) que resulta como consecuencia de la adición de soluto puede expresarse en función de la disminución de la presión de vapor del agua, según

$$\Delta G = RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (\text{deducida de 12,26})$$

en que P y P^0 representan la presión de vapor del disolvente sobre la disolución y sobre el disolvente puro.

El aumento de energía libre (también por mol de disolvente) diluído a la presión aplicada π se obtiene integrando (19.25) como sigue:

$$\int dG = \int_0^\pi V_1 dP \quad (\text{los líquidos son aproximadamente incompresibles, de modo que } V_1 \text{ se supone independiente de } P.)$$

$$\Delta G = V_1 \pi$$

en que V_1 representa el volumen molar del disolvente.

Como la presión aplicada π se escogió de forma que se mantuviese el equilibrio, el cambio neto de energía libre debe ser cero, tal como expresa

$$\Sigma \Delta G = V_1 \pi + RT \ln \frac{P}{P^0} = 0$$

o

$$\pi V_1 = -RT \ln \frac{P}{P^0}.$$

El disolvente obedece a la ley de Raoult en todas las disoluciones diluídas, de modo que P/P^0 puede ser substituído por la fracción molar del disolvente X_1 (ver ecuación 7.6), con lo que se obtendrá

$$\pi V_1 = -RT \ln X_1.$$

Como la fracción molar del disolvente X_1 es igual a $(1 - X_2)$ (ver ecuación 7.3), la ecuación anterior puede expresarse en función de la fracción molar del soluto X_2

$$\pi V_1 = -RT \ln (1 - X_2).$$

Cuando X_2 es muy pequeño, como sucede para las disoluciones diluídas,

$$\ln (1 - X_2) \cong -X_2.$$

Combinando las dos ecuaciones inmediatamente precedentes, se obtiene

$$\pi V_1 = RTX_2. \quad (19.38)$$

(a) Definiendo c como molaridad y recordando que estamos tratando de disoluciones muy diluídas, demostrar que

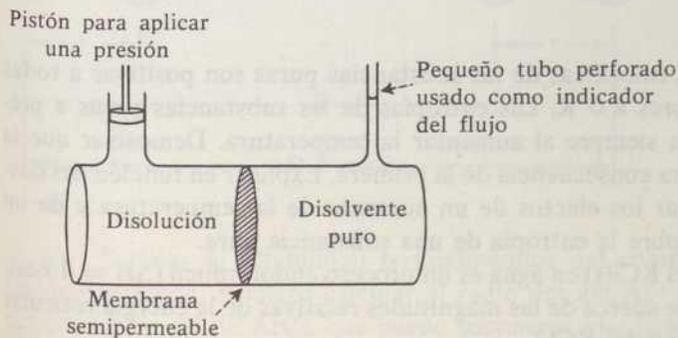
$$\pi = cRT \quad (19.39)$$

es una consecuencia de (19.38). Indicación: Ver la ecuación (7.2) y recordar que $\sum n_i \cong n_i$ para disoluciones diluídas.

(b) Indicar de qué forma se puede usar la ecuación (19.39) para el cálculo del peso molecular del soluto.

FIGURA 19.20

Representación esquemática de un aparato para la medida de la presión osmótica. La presión osmótica es la presión aplicada necesaria para impedir que el disolvente fluya de un compartimento al otro.

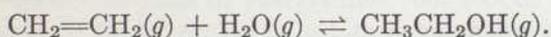


(c) Deducir la ecuación (19.39) a partir de una consideración de un experimento con gases en el aparato representado en la Fig. 19.20. Indicación: Usar la ley de Dalton de las presiones parciales.

24. Una muestra de un polímero que pesa 2,50 g se disuelve en 100 cm³ de benceno a 298°K. La presión osmótica π de la disolución resultante es $2,51 \times 10^{-3}$ atm. (a) ¿Cuál es el peso molecular medio del polímero? Usar la ecuación (19.39). (b) Calcular la disminución del punto de congelación de la disolución del benceno puro. La constante correspondiente al descenso del punto de congelación es 5,1 grados litro/mol. (e) Las presiones osmóticas pueden determinarse con precisión mayor de 10^{-5} atm y las disminuciones de los puntos de congelación con precisión algo mayor de 1×10^{-4} grados. ¿Qué método se recomendaría para la determinación de los pesos moleculares de los polímeros?

25. Usar los datos de la Tabla 19.9 para:

(a) Calcular la constante de equilibrio a 298°K para la reacción



(b) ¿Cuál es el efecto de un aumento de la temperatura sobre la constante de equilibrio correspondiente a esta reacción? ¿Cómo podría calcularse la constante de equilibrio a una temperatura superior a 298°K?

(c) ¿Qué condiciones de presión y de temperatura sugiere la termodinámica (principio de Le Chatelier) para la máxima conversión del etileno en alcohol etílico?

TABLA 19.9

DATOS TERMODINÁMICOS (A 298°K)		
Substancia	ΔH° (Kcal/mol)	S° (cal/grado mol)
$\text{C}_2\text{H}_4(g)$	12,50	52,5
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(g)$	-56,24	67,4
$\text{H}_2\text{O}(g)$	-57,80	45,1

26. Las capacidades caloríficas de las sustancias puras son positivas a todas las temperaturas superiores a 0°K. Las entropías de las sustancias puras a presión constante aumentan siempre al aumentar la temperatura. Demostrar que la segunda afirmación es una consecuencia de la primera. Explicar en función del desorden o el caos molecular los efectos de un aumento de la temperatura y de un aumento de la presión sobre la entropía de una sustancia pura.

27. La disolución del $\text{KCl}(s)$ en agua es un proceso endotérmico ($\Delta H = 4$ kcal/mol). ¿Qué puede decirse acerca de las magnitudes relativas de la energía reticular y la energía de hidratación del KCl ?

28. Se ha afirmado en el texto que las moléculas polares (tales como el BrCl) se atraen entre sí mediante fuerzas dipolo-dipolo, así como mediante fuerzas de Van der Waals. Considérense las moléculas polares ordenadas tal como se indica en la Fig. 19.21.

La energía potencial ϕ viene dada por el producto de las cargas que entran en interacción dividida por la distancia de separación.

La energía potencial mutua de los átomos (1) y (3) es

$$\phi_{13} = \frac{+e^2}{R} \quad (\text{las cargas del mismo signo se repelen, } \phi \text{ positiva})$$

y la de los átomos (1) y (4) es

$$\phi_{14} = \frac{-e^2}{R+r} \quad (\text{las cargas de signo contrario se atraen, } \phi \text{ negativa}).$$

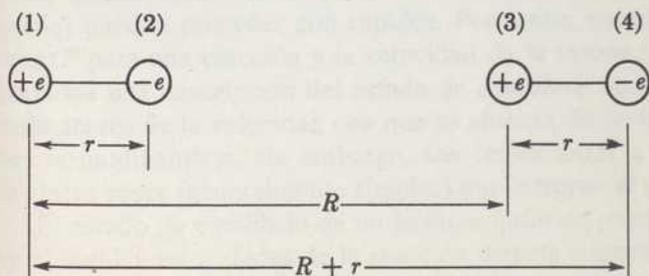
La suma $\phi_{13} + \phi_{14} + \phi_{23} + \phi_{24}$ nos da la ϕ , total deseada, que puede expresarse por

$$\phi = e^2 \left(\frac{2}{R} - \frac{2R}{(R+r)(R-r)} \right). \quad (19.40)$$

Deducir la ecuación (19.40) y demostrar después que el término de la derecha dentro del paréntesis es mayor que $2/R$, de modo que ϕ es negativo y, por tanto, corresponde a una atracción.

FIGURA 19.21

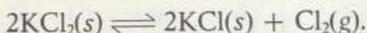
Ilustración correspondiente a moléculas polares. Ver el problema 28.



29. Estimar la estabilidad termodinámica del compuesto iónico hipotético, cloruro de argón. Primero calcular el radio del ion Ar^+ y después la energía reticular del cristal de ArCl , que puede suponerse que tiene la estructura del NaCl

con una constante de Madelung 1,784. Buscar los demás datos que se necesiten en el texto.

30. Calcular ΔH^0 para el proceso



Estimar primero el radio del ion K^{++} y calcular la energía reticular del cristal hipotético KCl_2 , que puede suponerse que poseerá la misma estructura que el fluoruro de calcio con una constante de Madelung de 5,039. ¿Qué relación guarda el valor calculado de ΔH^0 con la posibilidad de obtener o de conservar algo de KCl_2 ?

CINÉTICA QUÍMICA

INTRODUCCIÓN

La cinética química trata de las velocidades de los distintos procesos, de la aplicación de la teoría de las velocidades de reacción y de los datos correspondientes para obtener conocimientos acerca de los mecanismos de las reacciones químicas. El término mecanismo significa la secuencia de pasos elementales mediante los que se produce la transformación total desde los reactivos a los productos.

Comenzaremos el estudio de la cinética química teniendo en cuenta algunos métodos experimentales para determinar las velocidades de reacción y después veremos cómo los datos referentes a las velocidades de reacción se pueden resumir de forma útil mediante ciertas ecuaciones. A continuación volveremos a considerar algunas teorías de la cinética química y estableceremos relaciones entre la velocidad de reacción y el mecanismo de reacción.

Consideraremos las relaciones entre la termodinámica y la cinética. Muchas reacciones que se caracterizan por poseer un valor de ΔG^0 completamente negativo (gran constante de equilibrio) se producen con lentitud. Otras reacciones que están menos favorecidas termodinámicamente (constante de equilibrio más pequeña) pueden proceder con rapidez. Por tanto, no existe relación entre el valor de ΔG^0 para una reacción y la velocidad de la misma. La termodinámica nos proporciona una descripción del estado de *equilibrio* de un sistema pero no nos dice nada acerca de la velocidad con que se alcanza dicho equilibrio. Las consideraciones termodinámicas, sin embargo, son importantes a veces en conexión con los distintos pasos (generalmente simples) que integran el mecanismo de una reacción.

El estado de equilibrio de un sistema químico puede definirse como un estado en el que las velocidades de la reacción directa e inversa son iguales. Por ello, las medidas de *velocidad* pueden llevarnos en casos favorables al conocimiento de la *constante de equilibrio* y, por tanto, del valor de ΔG^0 correspondiente a la reacción.

Las combinaciones de consideraciones termodinámicas y cinéticas han conducido a las industrias químicas y similares a algunos de sus procesos más impor-

tantes. Los cálculos termodinámicos de las condiciones de equilibrio nos permiten realizar la elección de las condiciones de presión y de temperatura óptimas para las diferentes reacciones, mientras que las investigaciones cinéticas han conducido al desarrollo de catalizadores que hacen que la aproximación al equilibrio se produzca con rapidez suficiente para tener interés práctico. La fabricación de amoníaco sintético y de ácido nítrico a partir del nitrógeno atmosférico y las operaciones de elaboración del petróleo son ejemplos especialmente importantes de los beneficios que se derivan de las combinaciones de la termodinámica y la cinética.

EXPERIMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA

Muchos experimentos de cinética química se realizan para obtener información cuantitativa acerca de las velocidades de los procesos químicos. La naturaleza de las medidas que se realizan dependen de las propiedades de los reactivos y de los productos y del tiempo disponible para las medidas. Veremos más adelante algunos ejemplos específicos.

Las velocidades de desintegración de los átomos radioactivos fueron estudiadas brevemente en el Capítulo 2. Estos procesos de desintegración pueden representarse en general por



en que A , B y *partícula* representan la sustancia radioactiva inicial, el producto atómico de la desintegración radioactiva y la partícula emitida (partícula α , electrón, llamado partícula β^- , etc.). Los rayos gamma o los rayos X deben incluirse también en (20.1) en muchas desintegraciones radioactivas.

La investigación de las velocidades de desintegración en procesos tales como el (20.1) *podrían* adoptar la forma de la realización de medidas de las cantidades de A o de B presentes en diferentes momentos, pero el procedimiento usual es «contar» las partículas emitidas mediante un instrumento adecuado, tal como el contador de Geiger. Los datos registrados en el libro de notas del investigador podrían ser el número de cuentas registradas en el instrumento detector al cabo de cada minuto transcurrido. Después, el investigador podría deducir el número de partículas contadas en un minuto concreto substrayendo del número total de cuentas registradas, al final del minuto considerado, el número de cuentas registradas al principio del mismo. Después de realizado este cálculo para cada minuto a partir del comienzo del experimento, hasta el final, el investigador podría resumir sus resultados en una tabla de datos en que una columna se titulase «Desintegraciones/minuto» y la otra columna «Tiempo». El tiempo *cero* será probablemente el momento en que el instrumento contador empieza a contar *partículas*. El dar a la columna el nombre «Desintegraciones/minuto», cuando en realidad lo que se detecta es el número de partículas emitidas y contadas, implica la existen-

cia de una correspondencia uno es a uno entre las partículas emitidas y las desintegraciones, lo que debe comprobarse mediante alguna especie de análisis.

Cuando el investigador ha completado su gráfica o tabla de datos, frecuentemente pasa del experimento a la representación matemática de los datos y entonces trata de obtener algunos conocimientos con respecto al mecanismo de la reacción que está estudiando. Se dispone de varios principios teóricos que constituyen una importante ayuda para encontrar una ecuación que represente los datos correspondientes a las medidas experimentales de velocidad y que son esenciales para dilucidar el mecanismo de la reacción.

La discusión anterior implica una separación mayor entre la teoría y la experiencia de lo que es frecuente o deseable en la mayoría de las investigaciones. Frecuentemente la teoría de alguien (posiblemente a medio formar) o el deseo de obtener información que ha de usarse de alguna forma no conectada directamente con el experimento de cinética, constituye la base para emprender una determinada investigación. Después, una cierta combinación de experiencia, teoría e intuición, sugiere cuáles son las cantidades importantes que deben medirse y finalmente deben tabularse o representarse gráficamente. Sin embargo, seguiremos encontrando conveniente mantener una separación artificial entre el experimento y las matemáticas y la teoría mientras estudiamos algunas otras medidas en cinética química.

Las investigaciones de las velocidades de la mayoría de las reacciones químicas se reducen usualmente a determinaciones cuantitativas realizadas en diferentes momentos de las cantidades (o concentraciones) de una o más de las especies que participan en la reacción. La mayor parte de los métodos analíticos utilizados se clasifican como métodos químicos o físicos.

Una forma de investigar la cinética de las reacciones químicas es preparar una gran porción de mezcla de reacción y después se toman a intervalos de tiempo conocidos pequeñas muestras para realizar análisis. Si el procedimiento analítico es rápido comparado con la reacción que se somete a la investigación, el análisis inmediato de la muestra nos da la concentración deseada o la cantidad de producto químico en el momento en que la muestra se extrae del recipiente de reacción. Sin embargo, es más frecuente que el procedimiento analítico sea relativamente lento, de modo que se hace necesario detener la reacción (o al menos hacerla muy lenta) por un cambio brusco tal como una disminución de temperatura, separando uno de los reactivos o un catalizador o añadiendo un inhibidor.

Los métodos físicos de análisis son, en general, los mejores para realizar investigaciones de cinética química. Un método físico general se basa en medidas de presión para reacciones en las que intervengan uno o más gases. El análisis de las disoluciones puede hacerse por varios métodos ópticos o eléctricos que supongan medidas de la absorción de la luz de determinadas longitudes de onda, de la rotación del plano de polarización de la luz, del índice de refracción, de la conductividad eléctrica o de la constante dieléctrica. Otras investigaciones cinéticas se

basan en la medida del calor que se desprende durante una reacción o de los cambios de volumen que acompañan a las reacciones en disolución. Los métodos físicos tienen la ventaja de ser casi instantáneos, de modo que permiten la realización de determinaciones casi continuas sin sacar muestras del recipiente en que se produce la reacción.

ECUACIONES DE VELOCIDAD DE REACCIÓN

La ecuación que representa la desintegración radioactiva del C^{14} es



Se ha observado experimentalmente que el número de partículas beta que aparecen en la unidad de tiempo es proporcional a la cantidad de C^{14} presente. Como cada partícula beta procede de la desintegración de un C^{14} , la velocidad de desintegración del C^{14} es también proporcional a la cantidad de C^{14} presente. Estas afirmaciones se expresan matemáticamente diciendo

$$\frac{d(\beta^-)}{dt} = \lambda(C^{14}) \quad (20.3)$$

y

$$-\frac{d(C^{14})}{dt} = \lambda(C^{14}). \quad (20.4)$$

El signo negativo de (20.4) indica la *desaparición* de C^{14} , mientras que el signo positivo de (20.3) indica la *aparición* o producción de partículas β . Puede deducirse de (20.3) y (20.4) que

$$\frac{d(\beta^-)}{dt} = -\frac{d(C^{14})}{dt} = \frac{d(N^{14})}{dt}.$$

La ecuación diferencial (20.4) puede integrarse de la forma siguiente:

$$\int_{\text{cantidad a } t=0}^{\text{cantidad a } t=t} -\frac{d(C^{14})}{(C^{14})} = \int_{t=0}^t \lambda dt$$

$$-\ln \frac{(C^{14})_t}{(C^{14})_0} = \lambda t. \quad (20.5)$$

El período de semidesintegración $t_{1/2}$ es el tiempo que se requiere para la desintegración de la mitad de la muestra del material radioactivo, es decir, $t_{1/2}$ es el tiempo para el que $(C^{14})_t / (C^{14})_0 = \frac{1}{2}$.

A partir de las ecuaciones (20.5)

$$-\ln\left(\frac{1}{2}\right) = 2.303 \log 2 = \lambda t_{1/2}$$

y, por tanto,

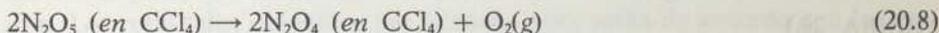
$$\lambda = \frac{0.693}{t_{1/2}} \quad \text{o} \quad t_{1/2} = \frac{0.693}{\lambda} \quad (20.6)$$

La ecuación (20.5) puede expresarse también en la forma

$$\ln(C^{14})_t = \ln(C^{14})_0 - \lambda t \quad (20.7)$$

obteniéndose una ecuación que puede ensayarse y utilizarse gráficamente. Una representación gráfica de $\log(C^{14})$ en función de t nos da una línea recta, lo que confirma (20.7) y también (20.4) y (20.5), a partir de las que se derivó (20.7). La pendiente de la línea recta es $-\lambda/2,303$, lo que permite la evaluación del $t_{1/2}$ por medio de (20.6).

Consideremos ahora una reacción química que procede a una velocidad que podemos representar mediante una ecuación semejante a (20.4). El pentóxido de nitrógeno disuelto en tetracloruro de carbono se descompone dando N_2O_4 y O_2 , tal como indica la ecuación ajustada



La velocidad de descomposición del N_2O_5 ha sido determinada por Eyring y Daniels, que midieron el volumen de oxígeno cedido a presión constante y a temperatura también constante. A partir de estos datos calcularon el número de moles de N_2O_5 descompuesto. Como la concentración inicial de N_2O_5 era conocida, el conocimiento del número de moles de N_2O_5 descompuestas en diferentes momentos permitió el cálculo del N_2O_5 que quedó sin descomponer en los mismos, tal como indica la Tabla 20.1.

TABLA 20.1

DESCOMPOSICIÓN DEL N_2O_5 EN CCl_4 A $45^\circ C$

Tiempo (segundos)	Molaridad del N_2O_5
0	2.33
319	1.91
526	1.67
867	1.36
1198	1.11
1877	0.72
2315	0.55
3144	0.34

Supondremos ahora que la velocidad de descomposición es proporcional a la concentración de N_2O_5 , tal como expresa la ecuación

$$-\frac{d(N_2O_5)}{dt} = k(N_2O_5) \quad (20.9)$$

en que k se llama *constante de velocidad*. La integración de (20.9) como integral indefinida, nos da

$$-\ln(N_2O_5) = c + kt$$

o

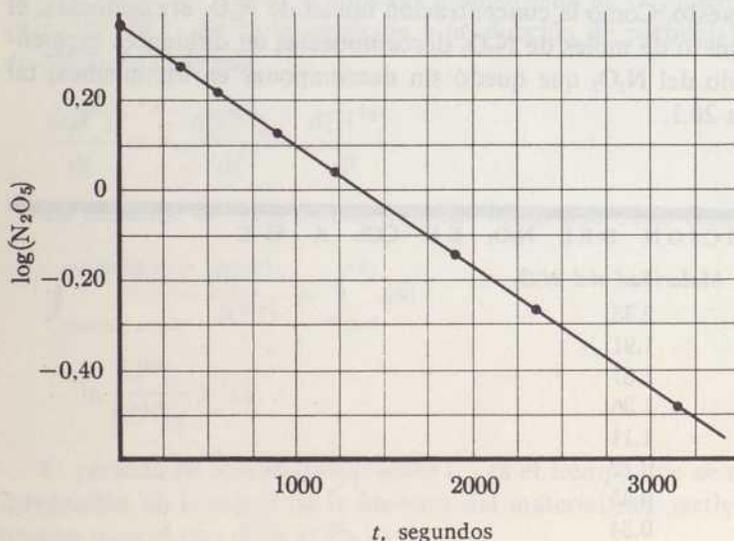
$$\ln(N_2O_5) = -c - kt. \quad (20.10)$$

La integración definida de (20.9) indica que $-c = \ln(N_2O_5)_0$.

Una representación gráfica de $\ln(N_2O_5)$ o de $\log(N_2O_5)$ en función de t debe darnos una línea recta de pendiente $-k$ o $-k/2,303$, si la velocidad de descomposición sigue (20.9) y (20.10). La línea de la Fig. 20.1 basada en los datos de la Tabla 20.1 es recta y tiene una pendiente de $-2,7 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$, lo que nos lleva a $k = 6,2 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$.

FIGURA 20.1

Gráfica de los datos de velocidad correspondientes a la descomposición del N_2O_5 en una disolución de CCl_4 .



Las reacciones que poseen velocidades que siguen las ecuaciones tales como (20.4) y (20.9) se llaman reacciones de *primer orden*, que siguen una ley de velocidad de *primer orden*. Téngase en cuenta que el *orden* de la ley de velocidad no se encuentra relacionado necesariamente con los coeficientes de la ecuación ajustada que representa a la reacción.

Muchas reacciones siguen leyes de velocidad que no son de primer orden. Por ejemplo, consideremos la descomposición del yoduro de hidrógeno a alta temperatura para formar yodo e hidrógeno, tal como indica la ecuación ajustada



Aun cuando una investigación completa de la reacción (20.11) en un amplio campo de condiciones habrá de tener en cuenta la inversa de la reacción, es decir, la combinación de H_2 y de I_2 para formar HI, en las primeras fases de la descomposición puede ignorarse esta reacción inversa.

Kistiakowsky investigó la velocidad de descomposición del HI calentando bulbos que contenían HI durante diversos intervalos de tiempo en un baño de plomo fundido de temperatura constante. Después de transcurrido el tiempo deseado, se interrumpe la reacción efectivamente mediante un enfriamiento brusco de los bulbos. El análisis del contenido de los mismos nos dio las composiciones de las mezclas de reacción en el momento en que se sacaron los bulbos del baño y se enfriaron. Los resultados obtenidos por Kistiakowsky están de acuerdo con la ley o ecuación correspondiente a los procesos de *segundo orden*

$$-\frac{d(\text{HI})}{dt} = k(\text{HI})^2 \quad (20.12)$$

en que $(\text{HI})^2$ indica el cuadrado de la concentración de HI, que suele expresarse en moles/litro. La integración de (20.12) como integral indefinida, nos proporciona

$$\begin{aligned} -\int \frac{d(\text{HI})}{(\text{HI})^2} &= -\int (\text{HI})^{-2} d(\text{HI}) = \int k dt \\ \frac{1}{(\text{HI})} &= kt + \text{constante}. \end{aligned} \quad (20.13)$$

Una representación gráfica de las inversas de la concentración (HI) en función del tiempo debe darnos una línea recta de pendiente k .

La ecuación de velocidad (20.12) puede integrarse también como integral definida a partir de las condiciones iniciales hasta las condiciones en el tiempo t [es decir, desde $t = 0$ y $(\text{HI})_0$ a t y $(\text{HI})_t$] con lo que se obtendrá

$$\frac{1}{(\text{HI})_t} - \frac{1}{(\text{HI})_0} = kt. \quad (20.14)$$

La ecuación (20.14) indica que la constante de (20.13) tiene el valor $1/(HI)_0$, lo que puede confirmarse haciendo $t = 0$ en (20.13).

Antes de proseguir con la consideración de ecuaciones de segundo orden más complicadas, debemos volver a insistir en que no existe ninguna relación necesaria entre la expresión de la ecuación ajustada para la reacción y la forma de la ecuación de velocidad. Un ejemplo llamativo de esta falta de correlación es la complicada ecuación de velocidad

$$\frac{d(HBr)}{dt} = \frac{k(H_2)(Br_2)^{1/2}}{1 + k' \frac{(HBr)}{(Br_2)}} \quad (20.15)$$

para la reacción representada por la ecuación ajustada simple



Consideremos ahora reacciones del tipo



algunas de las cuales siguen una cinética de segundo orden expresada por la ecuación diferencial de velocidad

$$-\frac{d(A)}{dt} = k(A)(B) \quad (20.18)$$

en que (A) y (B) indican concentraciones de A y B . Recordemos que no existe ninguna conexión necesaria entre los coeficientes a y b en la ecuación de reacción (20.17) y el orden de la ecuación de velocidad.

Una forma de investigar una reacción del tipo (20.17), que se sospecha sigue la ecuación de velocidad (20.18), es medir la velocidad de reacción cuando $(B) \gg (A)$, de modo que la variación de (B) sea despreciable a medida que avanza la reacción. Considerando (B) como constante $(B)_0$, la integración de (20.18) nos da

$$-\int \frac{d(A)}{(A)} = k(B)_0 \int dt$$

$$\log(A) = \text{constante} - \frac{k(B)_0}{2.303} t. \quad (20.19)$$

Una representación gráfica de $\log(A)$ en función de t debe darnos una línea recta de pendiente $-k(B)_0/2.303$.

El tratamiento que hemos dado anteriormente es suficiente para demostrar que la dependencia existente entre la velocidad de reacción y (A) se expresa correctamente mediante las ecuaciones (20.18) y (20.19) pero no nos da ninguna informa-

ción acerca de la dependencia existente entre la velocidad de reacción y (B) . Una forma de obtener información acerca de esta dependencia entre la velocidad de reacción y (B) es repetir los experimentos y los cálculos que hemos descrito precedentemente, pero a partir de una concentración inicial $(B)_0$ de diferente valor. La pendiente de la línea basada en (20.19) debe depender de $(B)_0$ de forma que se obtenga el mismo valor para k a partir de los resultados de diferentes experimentos. Otra forma de encontrar el papel de (B) en la cinética de la reacción es invertir el procedimiento que hemos descrito y estudiar la velocidad de desaparición de B cuando $(A) \gg (B)$.

Problema. Ejemplo 20.1

Escribir la ley de velocidad de primer orden para la descomposición de N_2O_5 en CCl_4 , en función de la velocidad de desaparición de N_2O_5 y las velocidades de aparición del N_2O , y el O_2 . Deducir las relaciones entre las constantes de velocidad en estas leyes que expresan la velocidad.

Las leyes de velocidad de primer orden deseadas, son

$$-\frac{d(N_2O_5)}{dt} = k(N_2O_5) \quad (20.9)$$

$$+\frac{d(N_2O)}{dt} = k'(N_2O_5)$$

$$+\frac{d(O_2)}{dt} = k''(N_2O_5).$$

Vemos, por la ecuación ajustada que representa a la reacción (20.8), que n moles de N_2O_5 producen un número igual de moles de N_2O , y la mitad del número de moles de O_2 . Por tanto,

$$k = k' = 2k''.$$

Problema. Ejemplo 20.2

Un cierto gas Y se descompone a temperatura constante tal como indican los datos de la Tabla 20.2.

Demostrar que la reacción es de primer orden y hallar la constante de velocidad. ¿Cuál será la concentración de Y cuando sea $t = 168$ minutos? ¿En qué momento se hará la concentración de $Y = 0,0001$ moles/litro?

TABLA 20.2

DATOS CINÉTICOS CORRESPONDIENTES A LA DESCOMPOSICIÓN DE Y

t (minutos)	moles de Y /litro
0	0.0100
23	0.0075
56	0.0050
112	0.0025

Podríamos demostrar que esta reacción es de primer orden construyendo gráficas adecuadas para ver si los datos encajan dentro de una ley de velocidad de primer orden o de segundo orden, pero una prueba más simple de que la cinética es de primer orden se obtiene a partir de la ecuación (20.6) que se aplica a todas las reacciones de primer orden. De acuerdo con (20.6) el período de semidescomposición de una reacción de primer orden es independiente de la concentración inicial. Los datos de la Tabla 20.2 indican que la concentración de Y decrece de 0,0100 a 0,0050 moles/litro en 56 minutos y que después vuelve a reducirse a la mitad al cabo de otros 56 minutos. Concluimos que la reacción es de primer orden y usamos (20.6) en función de k , en lugar de λ , con lo que obtenemos

$$k = \frac{0,693}{56 \text{ min}} = 0,0124 \text{ min}^{-1}.$$

Como la inspección de los datos ha establecido que el período de semirreacción es 56 minutos y $112 + 56 = 168$, vemos que la concentración de Y para $t = 168$ minutos es $0,0025/2 = 0,00125$ moles/litro.

Para hallar el momento en que $(Y) = 0,0001$ moles/litro escribimos e integramos la ecuación de velocidad como sigue:

$$-\frac{d(Y)}{dt} = k(Y)$$

$$\int_0^t \frac{d(Y)}{(Y)} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{(Y)}{(Y)_0} = -kt \quad \text{or} \quad \log \frac{(Y)_t}{(Y)_0} = -kt/2,303$$

He aquí calculado que $k = 0,0124 \text{ min}^{-1}$ y después usamos los datos para calcular que $\log (Y)_t / (Y)_0 = \log 10^{-2} = -2$. La substitución de estas cantidades en la ecuación anterior nos conduce a $t = 371$ minutos.

Problema. Ejemplo 20.3

La cinética de muchas reacciones entre un sólido y un gas (o una disolución) es influida por la formación de un producto sólido que recubre la superficie del sólido que reacciona. En tales casos, la velocidad de la reacción decrece a medida que progresa la reacción, porque la capa protectora de producto sólido se hace más gruesa y más protectora. Sea A la extensión de la reacción, que es proporcional al grosor del recubrimiento. Podremos escribir las siguientes leyes de velocidad a guisa de ensayo:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{k}{A} \quad (20.20)$$

$$\frac{dA}{dt} = \frac{k_1}{1 + k_2 A} \quad (20.21)$$

Indicar cómo pueden someterse a ensayo las ecuaciones (20.20) y (20.21).

Integrando (20.20), se obtiene

$$\int_0^A A dA = \int_0^t k dt$$

$$\frac{A^2}{2} = kt \quad \text{o} \quad A^2 = 2kt. \tag{20.22}$$

Una representación de A^2 en función de t nos dará una línea recta con pendiente $2k$, en caso de que la ley de velocidad (20.20) sea aplicable a la reacción que consideramos

Integrando (20.21), nos da

$$\int_0^A dA = k_1 \int_0^t \frac{dt}{1 + k_2 t} = \frac{k_1}{k_2} \int_0^t \frac{k_2 dt}{1 + k_2 t}$$

$$A = \frac{k_1}{k_2} \ln(1 + k_2 t) \quad \text{o} \quad A = k_3 \ln(1 + k_2 t). \tag{20.23}$$

Para ensayar (20.23) representando A en función de $\ln(1 + k_2 t)$ debemos obtener un valor para k_2 . Un procedimiento que ha sido usado es ensayar valores de k_2 y trazar las gráficas apropiadas hasta que se obtenga el mejor valor o se encuentre que los datos experimentales son incompatibles con (20.21) y (20.23). Ver el Problema 5 para hallar un método para obtener un valor aproximado para k_2 y disminuir al mínimo los tanteos para buscar el mejor valor a usar en la representación gráfica de A en función de $\ln(1 + k_2 t)$.

La velocidad de oxidación del níquel por el O_2 sigue la ley parabólica (20.22) y la ecuación logarítmica (20.23) describe la velocidad de la reacción



Problema. Ejemplo 20.4

En la Tabla 20.3 se dan los datos correspondientes a la reacción

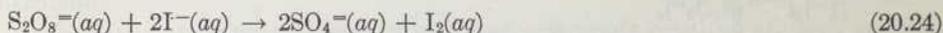


TABLA 20.3

DATOS CINÉTICOS DE LA REACCIÓN (20.24) A 25°C C

Primer experimento:

Concentración inicial de $S_2O_8^{2-} = 0,00016 \text{ M}$

Concentración inicial de $I^- = 0,024 \text{ M}$

Tiempo	($S_2O_8^{2-}$)
0 min	0.00016 M
7 min	0.00012 M
14 min	0.00009 M

Segundo experimento:

Concentración inicial de $S_2O_8^{2-} = 0,00016 \text{ M}$

Concentración inicial de $I^- = 0,012 \text{ M}$

El disolvente correspondiente al segundo experimento fue nitrato potásico 0,012 M en lugar de agua. Esta concentración de la disolución de nitrato potásico se utilizó con el fin de mantener la concentración de iones en disolución igual a la que existió en el primer experimento para disminuir a un mínimo el efecto de los coeficientes de actividad.

Tiempo	(S ₂ O ₈ ⁼)
0 min	0,00016 M
14 min	0,00012 M
X	0,00009 M

Usar los datos anteriores para determinar la ley de velocidad y la constante de velocidad correspondiente a la reacción (20.24) y el tiempo X. Nótese que (I⁻) ≫ (S₂O₈⁼) para ambos experimentos, de modo que (I⁻) pueda tratarse como constante y asignarle el valor (I⁻)₀.

Los datos correspondientes al primer experimento demuestran que una cuarta parte de los iones peroxodisulfato reacciona cada 7 minutos, lo que sugiere que la reacción es de primer orden con respecto a la (S₂O₈⁼). Como la reducción de la concentración de ion yoduro a la mitad (como se ve en el segundo experimento), duplica el tiempo requerido (es decir, reduce a la mitad la velocidad) para que reaccione una cuarta parte del peroxodisulfato, la reacción resulta también de primer orden con respecto a los iones yoduro. La ley de velocidad es

$$-\frac{d(S_2O_8^{=})}{dt} = k(S_2O_8^{=})(I^-). \quad (20.25)$$

Haremos (I⁻) = (I⁻)₀ e integraremos (20.25) como sigue:

$$\begin{aligned} -\int_0^t \frac{d(S_2O_8^{=})}{(S_2O_8^{=})} &= k(I^-)_0 \int_0^t dt \\ -\ln \frac{(S_2O_8^{=})_t}{(S_2O_8^{=})_0} &= k(I^-)_0 t \\ k &= \frac{2.303}{(I^-)_0 t} \log \frac{(S_2O_8^{=})_0}{(S_2O_8^{=})_t}. \end{aligned} \quad (20.26)$$

Substituyendo los datos del primer experimento en (20.26), se obtiene

$$k = \frac{2.303}{0.024 \times 7.0} \log \frac{0.00016}{0.00012} = 1.70 \text{ litros mol}^{-1} \text{ minuto}^{-1}.$$

Los lectores deben comprobar que las unidades de *k* son litros mol⁻¹ minuto⁻¹ y que los otros datos de la Tabla 20.3 conducen al mismo valor de *k*, con lo que se confirma la ley de velocidad (20.25).

Ya se ha mencionado que la velocidad de reacción en el segundo experimento era la mitad que en el primero. Por tanto, X = 28 minutos. Podríamos obtener este tiempo recordando (20.26) y calculando como sigue:

$$\begin{aligned} t &= \frac{2.303}{(I^-)_0 k} \log \frac{(S_2O_8^{=})_0}{(S_2O_8^{=})_t} \\ t &= \frac{2.303}{0.012 \times 1.70} \log \frac{(0.00016)}{(0.00009)} \\ t &= 28 \text{ minutos.} \end{aligned}$$

Los lectores deben comprobar que este t viene dado en minutos en el cálculo anterior.

TEORÍA DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

Teoría de Arrhenius y teoría de la colisión. La primera teoría razonablemente satisfactoria de las velocidades de reacción fue propuesta en 1889 por Arrhenius, que fue también el primero que reconoció que muchos solutos se encuentran disociados en disolución acuosa en iones. En la teoría de Arrhenius y especialmente en otras teorías posteriores desarrolladas por otros, se postuló que la velocidad de reacción entre las moléculas A y B en fase gaseosa es proporcional al número de colisiones en unidad de tiempo de moléculas A con moléculas B . La teoría cinética de los gases demuestra que el número total de colisiones de moléculas A con moléculas B es proporcional al producto de las concentraciones, lo que explica la forma de la ley de velocidad de segundo orden

$$-\frac{d(A)}{dt} = k_r(A)(B).$$

De forma semejante, la forma de la ley de velocidad

$$-\frac{d(A)}{dt} = k_r(A)^2$$

para las reacciones de segundo orden de A con moléculas de A se explica a base de las colisiones bimoleculares. En esta sección y en la siguiente utilizaremos k_r para representar la constante de velocidad de reacción y k para la constante de Boltzmann.

Arrhenius y otros postularon también que solamente resultan eficaces aquellas colisiones en que intervienen energías superiores a una cierta cantidad crítica denominada *energía de activación*. De acuerdo con la teoría cinética de los gases, que se basa en la ecuación de Boltzmann (19.13), la fracción de moléculas que tienen una energía superior a una cierta energía ϵ_a es proporcional al factor $e^{-\epsilon_a/kT}$, siendo ϵ_a la energía de activación por molécula. Como es más conveniente tratar de energías por mol que de energías por molécula, solemos decir que la fracción de moléculas que tienen energías mayores que la energía de activación es proporcional a $e^{-\Delta E_a/RT}$, en que ΔE_a representa la energía de activación por mol. La constante de velocidad es, por tanto, proporcional a $e^{-\Delta E_a/RT}$ como en

$$k_r = A e^{-\Delta E_a/RT} \quad (20.27)$$

o

$$\ln k_r = -\frac{\Delta E_a}{RT} + \ln A. \quad (20.28)$$

Las representaciones gráficas de $\ln k_r$ en función de $1/T$ dan líneas rectas de acuerdo con la ecuación (20.28).

La idea de una energía de activación para las reacciones puede representarse tal como se ha hecho en la Fig. 20.2, que representa la energía de activación como una especie de barrera que las moléculas reaccionantes han de superar para transformarse en productos. Esta misma idea se utilizó en la Fig. 16.6 que se refería a las distribuciones de equilibrio de las judías saltadoras idealizadas.

Algunas orientaciones de las moléculas que chocan es más probable que conduzcan a una reacción que otras orientaciones y uno de los defectos de la teoría de la colisión que hemos descrito es que no contiene consideración alguna acerca de los efectos de la orientación. Este defecto ha sido «remediado» introduciendo un *factor empírico* p en (20.27), con lo que se obtiene

$$k_r = pAe^{-\Delta E_a/RT} \quad (20.29)$$

y

$$\ln k_r = -\frac{\Delta E_a}{RT} + \ln pA. \quad (20.30)$$

Originalmente se supuso que p representaba la probabilidad de que dos moléculas que chocan queden apropiadamente orientadas para que se produjera la reacción, pero actualmente parece que otros factores influyen también sobre p .

Teoría del estado de transición. Varias limitaciones de las teorías de la colisión de las que una de las más importantes es que estas teorías sólo se aplican a ciertas reacciones simples en fases gaseosa, condujeron a Henry Eyring y otros al desarrollo de la teoría del estado de transición de las velocidades de reacción. La teoría del estado de transición incluye las teorías de los choques como casos particulares.

La teoría del estado de transición trata específicamente de las especies que aparecen en el proceso de reacción a las que corresponde la máxima energía en el diagrama de la Fig. 20.2. Por ejemplo, consideremos una reacción



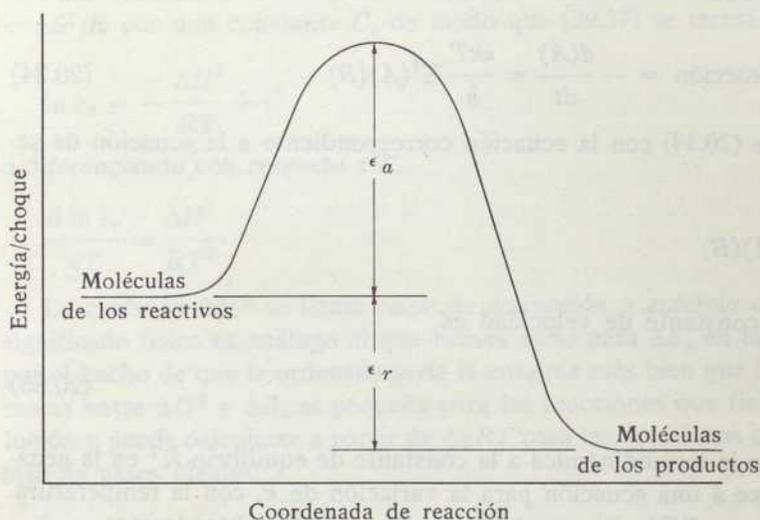
que se sabe que obedece a una ley de velocidad de segundo orden. La especie llamada *complejo activado*, que corresponde al máximo de energía en la Fig. 20.2, tiene la composición AB y se representa por AB^\ddagger . La ecuación (20.31) puede escribirse por tanto



Se considera que el complejo activado se comporta como otras moléculas en cuanto a que puede moverse, girar y vibrar. La descomposición de AB^\ddagger para formar los productos de reacción o los reactivos tiene lugar cuando una vibración

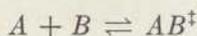
FIGURA 20.2

La energía molar de activación ΔE_a y la energía molar de reacción ΔE son muy aproximadamente $N\epsilon_a$ y $N\epsilon_r$, respectivamente.



molecular rompe el complejo. La velocidad de la reacción depende de la concentración de AB^\ddagger y de la frecuencia con que el complejo activado se rompe para formar los productos.

En la teoría del estado de transición se postula que los reactivos se encuentran en equilibrio termodinámico con el complejo activado, tal como indica



y

$$K^\ddagger = \frac{(AB^\ddagger)}{(A)(B)} \quad (20.33)$$

siendo K^\ddagger una constante de equilibrio. De la expresión de la constante de equilibrio deducimos

$$(AB^\ddagger) = K^\ddagger(A)(B).$$

La frecuencia de la vibración que conduce a la descomposición del complejo activado es $\sim kT/h$ (siendo k la constante de Boltzmann y h la constante de Planck) para todos los complejos activados. Llamando κ (*kappa*) a la probabilidad de que la vibración conduzca a una descomposición con formación de los productos en lugar de formar los reactivos, la velocidad de descomposición del complejo acti-

vado para dar los productos será $\kappa kT/h$, estando κ comprendida necesariamente entre 0 y 1 y recibiendo algunas veces el nombre de factor de transmisión.

Como la velocidad de reacción viene dada por el producto de la concentración del complejo activado por la frecuencia de descomposición con formación de los productos, escribiremos

$$\text{Velocidad de reacción} = -\frac{d(A)}{dt} = \frac{\kappa kT}{h} K^\ddagger(A)(B). \quad (20.34)$$

La comparación de (20.34) con la ecuación correspondiente a la ecuación de segundo orden

$$-\frac{d(A)}{dt} = k_r(A)(B)$$

demuestra que la constante de velocidad es

$$k_r = \frac{\kappa kT}{h} K^\ddagger. \quad (20.35)$$

La aplicación de la termodinámica a la constante de equilibrio K^\ddagger en la ecuación (20.35) conduce a una ecuación para la variación de k_r con la temperatura. Combinando $\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$ con $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$, obtendremos

$$-RT \ln K^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

que puede expresarse también en la forma

$$\ln K^\ddagger = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

o

$$K^\ddagger = e^{-\Delta H^\ddagger/RT} e^{\Delta S^\ddagger/R}. \quad (20.36)$$

Substituyendo en el segundo miembro de (20.36) por K^\ddagger en (20.35), se obtiene

$$k_r = \frac{\kappa kT}{h} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} e^{\Delta S^\ddagger/R}$$

y por tanto

$$\ln k_r = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \ln\left(\frac{\kappa kT}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}. \quad (20.37)$$

Como los términos $\ln(\kappa kT/h)$ y $\Delta S^\ddagger/R$ cambian con mucha menos rapidez con la temperatura que el término $\Delta H^\ddagger/RT$, debemos esperar, teniendo en cuenta

(20.37) que una representación de $\ln k_r$ en función de $1/T$ nos dé (muy aproximadamente) una línea recta con pendiente (muy aproximada) $-\Delta H^\ddagger/R$. Las gráficas de $\ln k_r$ en función de $1/T$ nos da líneas rectas o casi rectas como se deduce de (20.37) y también de (20.30) y (20.28) de la teoría de los choques.

Para muchos fines es suficientemente satisfactorio reemplazar $\ln(\kappa kT/h) + \Delta S^\ddagger/R$ por una constante C , de modo que (20.37) se transforma en

$$\ln k_r = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + C \quad (20.38)$$

o diferenciando con respecto a T ,

$$\frac{d \ln k_r}{dT} = \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2} \quad (20.39)$$

La cantidad ΔH^\ddagger se llama *calor de activación* o *entalpía de activación* y su significado físico es análogo al que hemos dado para ΔE_a en la Fig. 20.2 excepto por el hecho de que la ordenada sería la entalpía más bien que la energía. La diferencia entre ΔH^\ddagger y ΔE_a es pequeña para las reacciones que tienen lugar en disolución y puede calcularse a partir de ΔnRT para las reacciones que tienen lugar en fase de gases ideales.

Problema. Ejemplo 20.5

Un aumento de 10° (en las proximidades de la temperatura ambiente) duplica, aproximadamente, las velocidades de muchas reacciones. Calcular ΔH^\ddagger para dichas reacciones.

Escribimos la ecuación (20.38) en la forma

$$\ln k_{300} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R(300^\circ)} + C$$

y

$$\ln k_{290} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R(290^\circ)} + C$$

en que se han tomado 300° y 290° como temperaturas próximas a la temperatura ambiente que difieren en 10° . Restando la segunda ecuación de la primera se obtiene

$$\ln \frac{k_{300}}{k_{290}} = \frac{\Delta H^\ddagger}{R(290^\circ)} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R(300^\circ)}$$

que puede expresarse también en la forma

$$\ln \frac{k_{300}}{k_{290}} = \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \left(\frac{300^\circ - 290^\circ}{290^\circ \times 300^\circ} \right) \quad (20.40)$$

La reacción a 300° transcurre con doble rapidez que a 290° en caso de que k_{300} sea el doble de k_{290} . Substituyendo $k_{300}/k_{290} = 2$ y $R = 1,987$ cal/grado mol en (20.40) se puede obtener $\Delta H^\ddagger = 12 \times 10^1$ cal/mol = 12 kcal/mol.

La ecuación (20.40) puede obtenerse también integrando la (20.39) como integral definida, lo que dejamos al lector como ejercicio.

Nótese la semejanza de las ecuaciones (20.38), (20.39) y (20.40) con la ecuación de van't Hoff en sus distintas formas.

MECANISMO DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

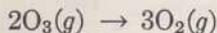
Una interpretación completa del mecanismo de una reacción debe ser algo como una película lenta en que se aprecie cómo los átomos o moléculas que reaccionan se juntan, posiblemente siguiendo una serie de pasos complicados, rompiéndose y formándose enlaces, transformándose finalmente en forma de productos de reacción. Esta sección está dedicada al estudio de la relación entre la ley de velocidad correspondiente a una reacción y los pasos a través de los cuales se transforman los reactivos en los productos de reacción. Por mecanismo de reacción entendemos la serie de pasos que conducen a la reacción total representada por la ecuación ajustada. Un mecanismo de reacción *completo* debe incluir también una descripción detallada de los enlaces que se rompen y se forman y los distintos reajustes atómicos o moleculares que tienen lugar durante la formación y descomposición del complejo activado, pero en este libro nos limitaremos a considerar la secuencia de fases de reacción que conducen a la reacción general.

Las dos reglas siguientes contribuyen a establecer relaciones entre la ley de velocidad y el mecanismo de una reacción:

(1) La velocidad correspondiente a cualquiera de las fases de una reacción es proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos durante esta fase. Esta regla es una consecuencia directa de la idea de que la velocidad de una reacción es proporcional al número de colisiones apropiadas por unidad de tiempo y por tanto es proporcional al producto de las concentraciones.

(2) La fórmula del complejo activado (correspondiente al paso lento que determina la velocidad) es la suma de todas las especies que aparecen en el numerador menos todas las especies que aparecen en el denominador de la ley de velocidad. Esta regla, que aplicaremos en los párrafos siguientes, se deduce de la forma de K^\ddagger , como en la ecuación (20.33).

La descomposición del ozono para producir oxígeno, cuya reacción general es



sigue la ley de velocidad

$$-\frac{d(\text{O}_3)}{dt} = \frac{k_r(\text{O}_3)^2}{(\text{O}_2)} \quad (20.41)$$

La regla 2 que hemos mencionado nos dice que la composición del complejo activado para el paso lento es $(2 \times 3) - 2 = 4$ átomos de oxígeno, lo que indica que el paso lento es $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2\text{O}_2$.

Postulamos que el mecanismo de la reacción es



Nótese que la suma de las fases del mecanismo postulado da el cambio químico general representado por la ecuación ajustada correspondiente a la reacción.

De acuerdo con el principio expresado en la regla 1, la velocidad del paso lento es

$$-\frac{d(\text{O}_3)}{dt} = k_a(\text{O})(\text{O}_3) \quad (20.44)$$

La constante de equilibrio correspondiente al equilibrio rápido (20.42) es

$$K = \frac{(\text{O}_2)(\text{O})}{(\text{O}_3)}$$

que resuelta da

$$(\text{O}) = \frac{K(\text{O}_3)}{(\text{O}_2)}$$

que puede substituirse en (20.44) dando

$$-\frac{d(\text{O}_3)}{dt} = \frac{k_a K (\text{O}_3)^2}{(\text{O}_2)} \quad (20.45)$$

Las ecuaciones (20.41) y (20.45) indican que la constante de velocidad de reacción k_r , determinada a partir de los datos cinéticos, es igual a $k_a K$.

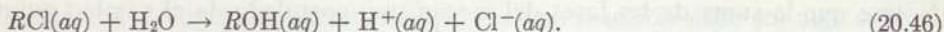
El mecanismo propuesto, ecuaciones (20.42) y (20.43), conduce a una ley de velocidad de la misma forma que la que se deduce de los experimentos. Como es posible que algún otro mecanismo también condujera a una ley de velocidad de la forma correcta, no queda demostrada la corrección del mecanismo propuesto. La prueba (en favor o contraria) del mecanismo propuesto puede tomar la forma de la determinación o cálculo de K acoplada con la determinación de k_a a partir de la investigación de la velocidad de descomposición del ozono en presencia de una concentración conocida de átomos de oxígeno.

Llegar a la prueba completa de un mecanismo es muy difícil, de modo que usualmente nos conformamos con un mecanismo químicamente razonable que nos conduzca a una ley de velocidad que tenga la misma forma que la ley de velocidad experimental.

Aun cuando sea posible deducir una ley única de velocidad a partir de un mecanismo, no es posible deducir a la inversa el mecanismo de una reacción a partir de la ley de velocidad.

Problema. Ejemplo 20.6

Muchos compuestos orgánicos halogenados reaccionan con el agua (se «hidrolizan»), dando el alcohol correspondiente, tal como indica la ecuación de reacción



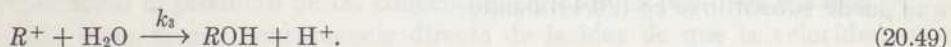
La investigación de la cinética de un gran número de tales reacciones ha conducido a leyes de velocidad de la forma

$$-\frac{d(RCl)}{dt} = +\frac{d(ROH)}{dt} = \frac{k_a(RCl)}{1 + k_b(Cl^-)}. \quad (20.47)$$

Como la concentración de agua es grande y constante, cuando estas reacciones se verifican en disoluciones acuosas, la (H_2O) no aparece en la ley de velocidad y la ley de velocidad no nos dice nada acerca de la hidratación de las distintas especies que intervienen en la reacción.

¿Qué mecanismo es consistente en la ley de velocidad (20.47)?

Cuando la concentración de (Cl^-) es muy baja, será $1 + k_b(Cl^-) \cong 1$, el complejo activado es RCl . Cuando la (Cl^-) es mayor, cuando $1 + k_b(Cl^-) \cong k_b(Cl^-)$, el complejo activado es $RCl - Cl^- = R^+$. Un mecanismo que concuerda con RCl y R^+ como complejos activados es el siguiente:



Las constantes de velocidad k_1 y k_2 se refieren a las reacciones directa e inversa representadas por (20.48).

Para simplificar las matemáticas que intervienen en la búsqueda de la ley de velocidad asociada con el mecanismo anterior supondremos que la concentración de R^+ alcanza un *estado estacionario*, de modo que $d(R^+)/dt \cong 0$. El tratamiento siguiente, del estado estacionario, queda justificado si (R^+) es suficientemente pequeño (como en este caso) y puede justificarse en otros casos especiales. La velocidad de aparición de R^+ , según la reacción directa (20.48), es

$$\frac{d(R^+)}{dt} = k_1(RCl).$$

Las velocidades de desaparición de R^+ , debidas a la reacción inversa (20.48) y a (20.49), son

$$-\frac{d(R^+)}{dt} = k_2(R^+)(Cl^-)$$

y

$$-\frac{d(R^+)}{dt} = k_3(H_2O)(R^+) = k_3'(R^+).$$

Como en el estado estacionario es $d(R^+)/dt = 0$, combinamos las tres ecuaciones anteriores, con lo que obtendremos

$$k_1(RCl) - k_2(R^+)(Cl^-) - k_3'(R^+) = 0.$$

Esta ecuación se puede expresar también según

$$k_1(RCl) = (R^+)[k_3' + k_2(Cl^-)]$$

y se resuelve, encontrando

$$(R^+) = \frac{k_1(RCl)}{k_3' + k_2(Cl^-)}.$$

De acuerdo con (20.49), la velocidad de aparición del alcohol es

$$\frac{d(ROH)}{dt} = k_3' \left[\frac{k_1(RCl)}{k_3' + k_2(Cl^-)} \right].$$

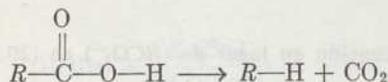
El miembro de la derecha se puede ordenar,

$$\frac{d(ROH)}{dt} = \frac{k_1(RCl)}{1 + \frac{k_2}{k_3'}(Cl^-)}. \quad (20.50)$$

La ley de velocidad (20.50) es de la misma forma que (20.47) y podemos identificar k_1 con k_a y k_2/k_3' con k_b .

Problema. Ejemplo 20.7

La descomposición de algunos ácidos carboxílicos, de acuerdo con la ecuación general ajustada,



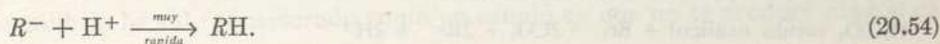
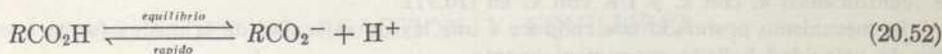
sigue leyes de velocidad de la forma

$$\frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = \frac{k_a \Sigma(\text{RCO}_2\text{H})}{1 + k_b(\text{H}^+)} \quad (20.51)$$

en que $\Sigma(\text{RCO}_2\text{H})$ representa la suma de las concentraciones de RCO_2^- y RCO_2H no ionizado.

¿Qué mecanismo químicamente razonable concuerda con la anterior ley de velocidad?

Postulamos el siguiente mecanismo:



Nótese ante todo que la suma de las tres ecuaciones anteriores es la ecuación de reacción ajustada.

A partir de (20.53)

$$\frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = k_r(\text{RCO}_2^-). \quad (20.55)$$

Antes de que podamos comparar (20.55) con (20.51) debemos expresar (RCO_2^-) en función de $\Sigma(\text{RCO}_2\text{H})$ y (H^+) . A este fin escribimos

$$K = \frac{(\text{RCO}_2^-)(\text{H}^+)}{(\text{RCO}_2\text{H})}$$

que escribiremos

$$\frac{(\text{RCO}_2\text{H})}{(\text{RCO}_2^-)} = \frac{(\text{H}^+)}{K}$$

Añadiendo 1 a cada miembro y operando

$$\frac{(\text{RCO}_2\text{H}) + (\text{RCO}_2^-)}{(\text{RCO}_2^-)} = \frac{(\text{H}^+) + K}{K}$$

Como el numerador de la izquierda ha sido definido como $\Sigma(\text{RCO}_2\text{H})$, la ecuación anterior puede expresarse

$$\frac{\Sigma(\text{RCO}_2\text{H})}{(\text{RCO}_2^-)} = \frac{(\text{H}^+) + K}{K}$$

de donde

$$(\text{RCO}_2^-) = \frac{K\Sigma(\text{RCO}_2\text{H})}{K + (\text{H}^+)}$$

Substituyendo el miembro de la derecha de esta ecuación en lugar de (RCO_2^-) en (20.55) nos da

$$\frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = \frac{k_r K \Sigma(\text{RCO}_2\text{H})}{K + (\text{H}^+)}. \quad (20.56)$$

Dividimos el numerador y denominador del término de la derecha de (20.56) por K , obteniendo

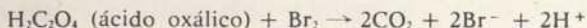
$$\frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = \frac{k_r \Sigma(\text{RCO}_2\text{H})}{1 + \frac{1}{K}(\text{H}^+)}$$

e identificamos k_r con k_a y $1/K$ con k_b en (20.51).

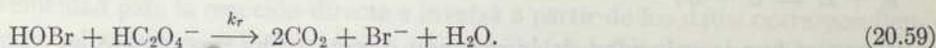
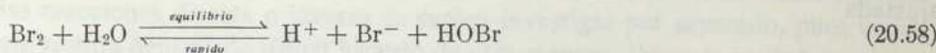
El mecanismo postulado nos conduce a una ley de velocidad de la misma forma que la ley de velocidad hallada experimentalmente.

Problema. Ejemplo 20.8

Se ha sugerido que la reacción (en disolución acuosa)



procede a través del mecanismo



¿Qué ley de velocidad corresponde al mecanismo postulado?

De (20.59)

$$\frac{1}{2} \frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = k_r(\text{HOBr})(\text{HC}_2\text{O}_4^-). \quad (20.60)$$

Las expresiones de equilibrio para (20.57) y (20.58) son

$$K_1 = \frac{(\text{H}^+)(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}$$

y

$$K_2 = \frac{(\text{H}^+)(\text{Br}^-)(\text{HOBr})}{(\text{Br}_2)}$$

Estas ecuaciones se resuelven dando

$$(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = \frac{K_1(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{(\text{H}^+)}$$

y

$$(\text{HOBr}) = \frac{K_2(\text{Br}_2)}{(\text{H}^+)(\text{Br}^-)}$$

La sustitución de (HOBr) y (HC₂O₄⁻) en (20.60) da

$$\frac{1}{2} \frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = \frac{k_r K_1 K_2 (\text{Br}_2) (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{(\text{H}^+)^2 (\text{Br}^-)}$$

De acuerdo con esta ley de velocidad el complejo activado es (BrC₂O₄)⁻ · nH₂O. La ecuación (20.59) indica que el complejo activado es (HOBr · HC₂O₄)⁻ o (BrC₂O₄)⁻ · 1H₂O.

VELOCIDADES DE REACCIÓN Y EQUILIBRIO

Los estudios anteriores de este libro se han dedicado a la termodinámica correspondiente al estado de equilibrio de los sistemas de interés químico. El estado de equilibrio ha sido considerado como un estado en que no se produce ningún cam-

bio *neto*, sin que esto quiera decir que se trate de un estado estático. Más bien, un estado de equilibrio es un estado en que las velocidades directa e inversa son iguales.

Consideremos primeramente una reacción para la que se verifique la ecuación ajustada



Supongamos que la velocidad de la reacción directa se ha investigado en condiciones tales que la velocidad de la reacción inversa sea despreciable y que la ley de velocidad hallada sea

$$-\frac{d(A)}{dt} = k_f(A)(B). \quad (20.62)$$

Dada la forma de la ley de velocidad, deducimos que la composición del complejo activado debe ser la suma de las composiciones de *A* y *B*.

Supongamos ahora que la velocidad de la reacción inversa se ha investigado en condiciones tales que la velocidad de la reacción directa sea despreciable y que la ley de velocidad hallada es

$$+\frac{d(A)}{dt} = k_i(C)(D). \quad (20.63)$$

La composición del complejo activado para la reacción inversa es la suma de las composiciones de *C* y *D*, que es la misma composición que corresponde al complejo activado de la reacción directa. El complejo activado debe ser el mismo para la reacción directa e inversa en el equilibrio.

Supondremos ahora que las leyes de velocidad (20.62) y (20.63) son válidas durante todo el intervalo de la reacción. Como la velocidad de la reacción directa es igual a la velocidad de la reacción inversa durante el equilibrio, igualaremos los miembros de la derecha y de la izquierda de (20.62) y (20.63), obteniendo

$$k_d(A)(B) = k_i(C)(D) \quad (20.64)$$

que puede escribirse

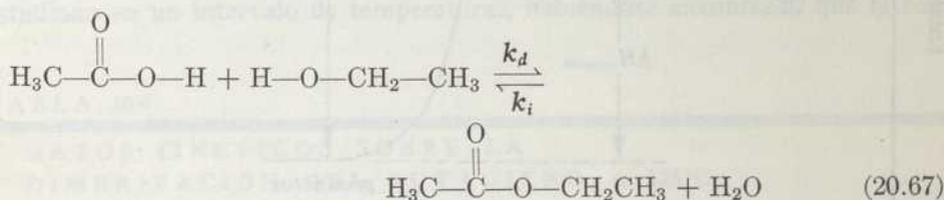
$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{(C)(D)}{(A)(B)} \quad (20.65)$$

El miembro de la derecha de (20.65) es igual a la constante de equilibrio correspondiente a la reacción (20.61), de modo que tendremos

$$\frac{k_d}{k_i} = K. \quad (20.66)$$

Hemos deducido la ecuación (20.66) para un caso muy especial, pero el resultado es completamente general. Las velocidades de las reacciones reversibles se suelen investigar en condiciones tales que puedan desprejarse la velocidad de la reacción directa o la de la reacción inversa. Es decir, las velocidades iniciales de las reacciones directa o inversa se suelen investigar por separado, pues usualmente resulta demasiado difícil hacerlo de otra manera. Después se deducen leyes de velocidad para la reacción directa e inversa a partir de los datos correspondientes a la velocidad inicial. Si las leyes de velocidad resultantes son aplicables a las velocidades directa e inversa en el equilibrio, al igual que en las condiciones de la investigación experimental, la ecuación (20.66) es válida y puede ser útil.

En 1897 Knoblauch estudió la velocidad de esterificación del ácido acético por el alcohol etílico (en agua, con ácido clorhídrico como catalizador) y estudió también la velocidad de la hidrólisis del acetato de etilo (también en el seno de agua con ácido clorhídrico como catalizador). Van't Hoff usó los datos de Knoblauch para calcular los valores de k_d y k_i para



y después utilizó estos valores substituyéndolos en (20.66) para calcular la constante de equilibrio K . La K basada en datos de velocidad está de acuerdo con la K deducida de las composiciones de equilibrio de las disoluciones de ácido acético, alcohol etílico y acetato de etilo en el agua.

La relación entre las energías de activación (ΔH^\ddagger) de las reacciones directa e inversa y el valor de ΔH correspondiente a la reacción es la que se ha representado en la Fig. 20.3.

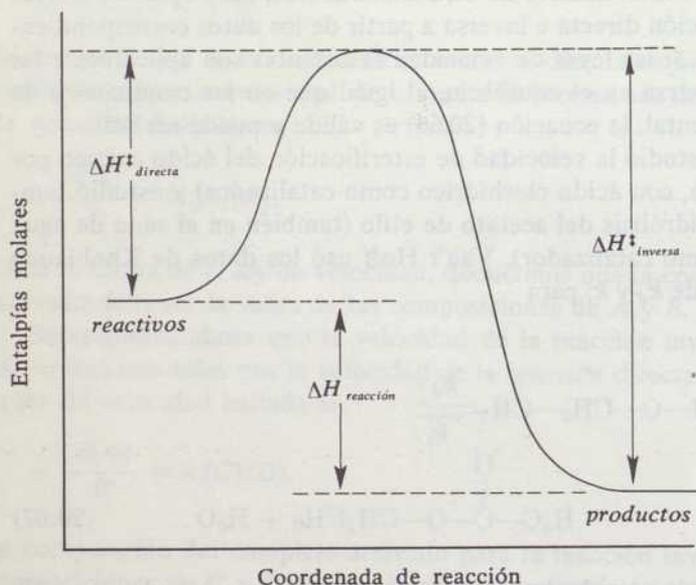
PROBLEMAS

1. Integrar la ecuación (20.4) como integral indefinida y demostrar que los resultados concuerden con las ecuaciones (20.5) y (20.7).
2. Integrar la ecuación (20.9) como integral definida.
3. La dimerización del butadieno, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, en fase gaseosa, se ha estudiado midiendo la presión total del gas. Los resultados son los dados en la Tabla 20.4 de la página

Hallar la ley de velocidad y calcular la constante de velocidad correspondiente a la reacción de dimerización. (El dímero del butadieno es un gas a 326°C .)

FIGURA 20.3

El grabado muestra la relación entre ΔH^\ddagger de las reacciones directa e inversa y ΔH de la reacción



4. Las medidas de velocidad han demostrado que la descomposición del SO_2Cl_2 para dar SO_2 y Cl_2 es de primer orden, con $k_r = 2 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$ a 320°C . ¿Qué fracción de una muestra de SO_2Cl_2 mantenida a 320°C se descompondrá en una hora? ¿Cuánto tiempo tardará en descomponerse la mitad de una muestra de SO_2Cl_2 ?

5. La ecuación de velocidad integrada $A = k_3 \ln(1 + k_2t)$ fue estudiada en el Problema ejemplo 20.3, donde se indicó que podía comprobarse representando A en función de $\ln(1 + k_2t)$. Elaborar con detalle los métodos aproximados sugeridos más adelante para obtener un valor preliminar de k_2 que ha de usarse en la gráfica de A en función de $\ln(1 + k_2t)$.

(a) En las fases iniciales de la reacción k_2t es suficientemente inferior a la unidad para que

$$\ln(1 + k_2t) \cong k_2t - \frac{(k_2t)^2}{2}$$

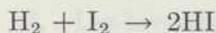
b) Después que la reacción ha tenido lugar durante un tiempo prolongado k_2t es suficientemente grande con respecto a la unidad para que

$$(1 + k_2t) \cong \ln(k_2t).$$

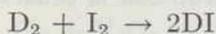
6. Taylor y Crist han apuntado los siguientes datos:

reacción en fase gaseosa

ley de velocidad a 425°C



$$-d(\text{I}_2)/dt = 0.0067(\text{I}_2)(\text{H}_2)$$



$$-d(\text{I}_2)/dt = 0.0034(\text{I}_2)(\text{D}_2).$$

El hidrógeno natural contiene aproximadamente 0,016 % de D_2 . ¿Puede usarse la reacción del hidrógeno natural con yodo para obtener hidrógeno enriquecido en deuterio? Explicar la respuesta.

7. La descomposición de primer orden del ciclobutano para dar etileno se ha estudiado en un intervalo de temperaturas, habiéndose encontrado que la cons-

TABLA 20.4

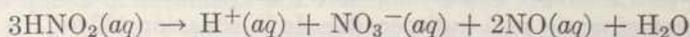
DATOS CINÉTICOS SOBRE LA
DIMERIZACIÓN DEL BUTADIENO A 326°C

Tiempo (minutos)	Presión (mm-Hg)
0	632,0
3.25	618,5
8.02	599,4
12.18	584,2
24.55	546,8
42.50	509,3
68.05	474,6
119.00	432,8
259.50	381,0

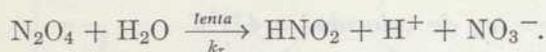
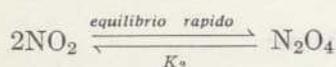
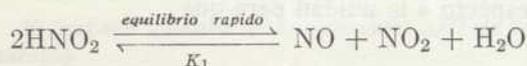
tante de velocidad de primer orden puede expresarse mediante $k_r = Ae^{-62500/RT}$. ¿Cuál es la energía de activación correspondiente a esta reacción? (R se da en cal/grado mol.)

8. Si una reacción transcurre con doble rapidez a 10°C que a 0°C, ¿cuál será el factor que exprese el aumento de velocidad cuando la temperatura aumenta desde 100°C a 110°C? ¿Cuál es el valor de ΔH para esta reacción?

9. Se ha sugerido que el mecanismo de la reacción



es el siguiente



(a) Demostrar que el mecanismo propuesto está de acuerdo con la ecuación ajustada que hemos propuesto anteriormente.

(b) Deducir la ley de velocidad que corresponde al anterior mecanismo.

(c) ¿Cuál es la fórmula del complejo activado correspondiente a esta reacción?

10. Se ha observado que la velocidad de la reacción acuosa



en presencia de $\text{Ag}^+(\text{aq})$ como catalizador, viene dada por

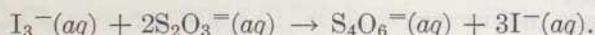
$$-\frac{d(\text{S}_2\text{O}_8^{=})}{dt} = k(\text{S}_2\text{O}_8^{=})(\text{Ag}^+).$$

También se ha comprobado que la velocidad de la reacción en medio acuoso

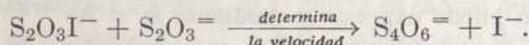
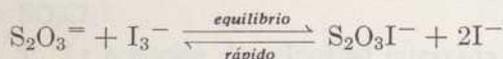


viene expresada por la misma ley de velocidad con la misma constante si se verifica en presencia de $\text{Ag}^+(\text{aq})$. Deducir los mecanismos de estas reacciones.

11. Una reacción importante en química analítica es



Se ha sugerido que un mecanismo para esta reacción es



Deducir una ecuación para $-d(\text{I}_3^-)/dt$.

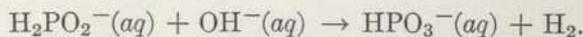
12. Si se investigase la cinética de la reacción (20.46) únicamente en disoluciones en las que fuese grande (Cl^-) , ¿qué ley de velocidad se encontraría?

13. Considerar la descomposición del ozono en las ecuaciones (20.42) y (20.43) en función de un mecanismo de estado estacionario en el que $d(0)/dt = 0$. (Ver el Problema ejemplo 20.6.) ¿En que condiciones la ley de velocidad deducida del mecanismo de estado estacionario será indiscernible de la ecuación (20.41)?

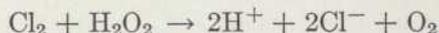
14. Deducir un mecanismo que sea compatible con la ley de velocidad

$$-\frac{d(\text{H}_2\text{PO}_2^-)}{dt} = k(\text{H}_2\text{PO}_2^-)(\text{OH}^-)^2$$

para la reacción



15. Las investigaciones cinéticas de la reacción acuosa



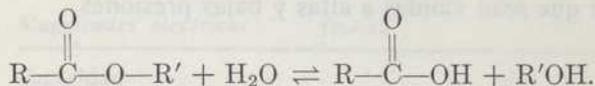
han conducido a la ley de velocidad

$$\frac{d(\text{O}_2)}{dt} = \frac{k_1(\text{Cl}_2)(\text{H}_2\text{O}_2)}{1 + k_2(\text{H}^+)(\text{Cl}^-)}$$

Postular un mecanismo químicamente razonable para esta reacción y demostrar que dicho mecanismo conduce a una ley de la misma forma que la ley de velocidad indicada anteriormente. (Indicación: HOOCI)

16. Se han estudiado las velocidades directa e inversa de una reacción particular a varias temperaturas, habiéndose observado que ΔH^\ddagger (directa) = 20 Kcal/mol y ΔH^\ddagger (inversa) = 15 Kcal/mol. Hallar el valor de ΔH^0 para la reacción.

17. La ecuación correspondiente a la saponificación de un éster es



Suponer que se conocen las constantes de velocidad a varias temperaturas para la reacción directa (saponificación) y para la reacción inversa (esterificación). Esquematizar los cálculos que podrían hacerse con estos datos.

18. En 1916 Langmuir aplicó la idea de la igualdad de las velocidades directa e inversa en el equilibrio a la adsorción de los gases sobre las superficies sólidas. Derivó una ecuación llamada isoterma de adsorción, que expresa la cantidad de gas adsorbido en función de la presión del gas a temperatura constante. Langmuir consideró que una superficie sólida contenía un gran número de puntos activos idénticos en que se produce la adsorción y también supuso que la presencia de una molécula adsorbente en uno de estos puntos no tiene ningún efecto sobre la adsorción, sobre los puntos vecinos.

La velocidad de desorción es $r\theta$, en que r y θ representan la velocidad de desorción desde una superficie completamente recubierta y la fracción de puntos de la superficie que quedan ocupados por moléculas adsorbidas. La velocidad de adsorción queda determinada por velocidad a que las moléculas gaseosas chocan contra la superficie y quedan adheridas. Como la velocidad de la colisión de las mo-

lécúlas gaseosas con la superficie, a temperatura constante es proporcional a la concentración o presión del gas y la probabilidad de que la molécula que choca contra la pared caiga sobre un punto de adsorción vacío es proporcional a $(1 - \theta)$, la velocidad de adsorción será $k(1 - \theta)p$.

En el equilibrio las velocidades de adsorción y desorción serán iguales, por lo cual,

$$r\theta = k(1 - \theta)p.$$

Se puede deducir que

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp} \quad (\text{en que } b = k/r).$$

Como la cantidad de gas adsorbido (V_a) es proporcional a θ

$$V_a = \frac{abp}{1 + bp}.$$

Se deduce que

$$\frac{1}{V_a} = \frac{1}{a} + \frac{1}{abp}$$

Sugerir un método gráfico para evaluar a y b . Deducir formas límites de la isoterma de adsorción de Langmuir que sean válidas a altas y bajas presiones.

DIMENSIONES, UNIDADES Y CONSTANTES FUNDAMENTALES

DIMENSIONES

(M, L y T representan
masa, longitud y tiempo.)

Magnitudes mecánicas

Aceleración	LT^{-2}
Densidad	ML^{-3}
Energía y trabajo	ML^2T^{-2}
Fuerza	MLT^{-2}
Frecuencia y velocidad angular	T^{-1}
Momento (<i>angular</i>)	ML^2T^{-1}
Momento (<i>lineal</i>)	MLT^{-1}
Potencia	ML^2T^{-3}
Presión	$ML^{-1}T^{-2}$
Velocidad (<i>lineal</i>)	LT^{-1}

Magnitudes eléctricas (u.e.s.)

Capacidad	L
Carga (<i>cantidad de electricidad</i>)	$M^{1/2}L^{3/2}T^{-1}$
Intensidad	$M^{1/2}L^{3/2}T^{-2}$
Potencial eléctrico	$M^{1/2}L^{1/2}T^{-1}$
Resistencia	$L^{-1}T$

UNIDADES DE ENERGÍA Y FACTORES DE CONVERSIÓN

ERGIO El ergio tiene las dimensiones $g\text{ cm}^2\text{ seg}^{-2}$ y es la unidad fundamental de energía en el sistema *cgs*. Un ergio es igual a una dina cm. La dina es la unidad de fuerza en el sistema *cgs* y tiene las dimensiones $g\text{ cm}\text{ seg}^{-2}$ (masa \times aceleración).

JOULE Un joule es igual a 10^7 ergios. En calorimetría, la energía expresada en joules se suele obtener como $(\text{volts})^2 (\text{ohms})^{-1}$ (segundos) o como $(\text{amperios})^2 (\text{ohms})$ (segundos). El *watio*, una importante unidad de potencia, es igual a un voltio-amperio y también a un joule por segundo.

ELECTRÓN-VOLTIO Un electrón-voltio corresponde a la energía que adquiere un electrón cuando se acelera cayendo a través de una diferencia de potencial de un voltio.

Relaciones entre las diferentes unidades de energía:

1 joule =	10^7 ergios
1 cal =	4,1840 joules
1 Kcal =	1.000 cal
1 litro atm =	101,33 joules = 24,218 cal
1 electrón-voltio =	$1,602 \times 10^{-12}$ erg
1 electrón-volt molécula ⁻¹ =	23.062 cal mol ⁻¹

OTROS FACTORES DE CONVERSIÓN

<i>Longitud</i>	1 m =	100 cm = 1000 mm
	1 cm =	10^8 Angstroms
	1 pulgada =	2,54 cm
<i>Masa</i>	1 Kg =	1000 g = 2,20 libras
<i>Volumen</i>	1 litro =	1000 ml = 1000,028 cm ³
	1 galón =	3,79 litros
<i>Presión</i>	1 bar =	10^6 dinas cm ⁻²
	1 atm =	1,013 bars = 760 mm Hg

CONSTANTES FUNDAMENTALES

<i>c</i>	velocidad de la luz	$2,99793 \times 10^{10}$ cm seg ⁻¹
<i>h</i>	constante de Planck	$6,6252 \times 10^{-27}$ erg seg
<i>e</i>	carga del electrón	$4,8029 \times 10^{-10}$ ues
		$1,6021 \times 10^{-19}$ culombios
<i>m_e</i>	masa en reposo del electrón	$9,1083 \times 10^{-28}$ g
<i>m_p</i>	masa en reposo del protón	$1,6724 \times 10^{-24}$ g
<i>N</i>	número de Avogadro	$6,0229 \times 10^{23}$ moléculas mol ⁻¹
<i>k</i>	constante de Boltzmann	$1,3805 \times 10^{-16}$ erg grado ⁻¹ molécula ⁻¹
		$1,9872$ cal grado ⁻¹ mol ⁻¹
<i>R</i>	constante de los gases	$8,3147$ joules grado ⁻¹ mol ⁻¹
		$82,05$ cm ³ atm grado ⁻¹ mol ⁻¹
		$0,08205$ litros atm grado ⁻¹ mol ⁻¹
<i>F</i>	constante de Faraday	$96,489$ culombios (mol de electrones) ⁻¹
<i>g</i>	constante gravitatoria standard	$980,665$ cm seg ⁻²

PRESIONES DE VAPOR DEL AGUA

$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{mm-Hg}$	$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{mm-Hg}$
-20	0.8	30	31.8
-15	1.2	40	55.3
-10	2.0	50	92.5
-5	3.0	60	149.2
0	4.6	70	233.7
5	6.5	80	355.1
10	9.2	90	525.8
15	12.8	100	760.0
20	17.5	110	1074.6
25	23.8	150	3570.5

APÉNDICE III

DATOS TERMODINÁMICOS

(Todos estos datos, tomados en su mayoría de la Circular 500 del National Bureau of Standards, se refieren a substancias a 298°K.)

Substancia	Estado	ΔH_f° (Kcal/mol)	ΔG_f° (Kcal/mol)	S° (cal/grado mol)
Ar	<i>g</i>	0	0	
Ar ⁺	<i>g</i>	363.345		
H ₂	<i>g</i>	0	0	31.211
H	<i>g</i>	52.089	48.575	27.393
H ⁺	<i>g</i>	367.083		
H ⁺	<i>aq</i>	0	0	0
O ₂	<i>g</i>	0	0	49.003
O	<i>g</i>	59.159	54.994	38.469
H ₂ O	<i>liq</i>	-68.317	-56.690	16.718
H ₂ O	<i>g</i>	-57.798	-54.635	45.106
OH ⁻	<i>aq</i>	-54.957	-37.595	-2.52
H ₂ O ₂	<i>liq</i>	-44.84		
H ₂ O ₂	<i>g</i>	-31.83		
F ₂	<i>g</i>	0	0	48.6
F	<i>g</i>	18.85		
F ⁻	<i>g</i>	-64.65		
F ⁻	<i>aq</i>	-78.66		
Cl ₂	<i>g</i>	0	0	53.286
Cl	<i>g</i>	29.012	25.192	39.457
Cl ⁻	<i>g</i>	-58.3		
Cl ⁻	<i>aq</i>	-40.023	-31.350	13.2
HCl	<i>g</i>	-22.063	-22.769	44.617
Br ₂	<i>liq</i>	0	0	36.4
Br ₂	<i>g</i>	7.34	0.751	58.64
Br	<i>g</i>	26.71	19.69	41.81
Br ⁻	<i>g</i>	-55.3		
Br ⁻	<i>aq</i>	-28.90	-24.57	19.29

(Todos estos datos, tomados en su mayoría de la Circular 500 del National Bureau of Standards, se refieren a sustancias a 298°K.)

Substancia	Estado	ΔH_f° (Kcal/mol)	ΔG_f° (Kcal/mol)	S° (cal/grado mol)
HBr	<i>g</i>	-8.66	12.72	47.437
I ₂	<i>s</i>	0	0	0
I ₂	<i>g</i>	14.876	4.63	62.280
I	<i>g</i>	25.482	16.766	43.184
I ⁻	<i>g</i>	-50.2		
I ⁻	<i>aq</i>	-13.37	-12.35	26.14
HI	<i>g</i>	6.2	0.31	49.314
S	<i>rómbico</i>	0	0	7.62
S	<i>monoclinico</i>	0.071	0.023	7.78
SO ₂	<i>g</i>	-70.76	-71.79	59.40
SO ₃	<i>g</i>	-94.45	-88.52	61.24
SO ₄ ⁻	<i>aq</i>	-216.90	-177.34	4.1
H ₂ S	<i>g</i>	-4.815	-7.892	49.15
N ₂	<i>g</i>	0	0	45.767
NH ₃	<i>g</i>	-11.04	-3.976	46.01
NH ₄ Cl	<i>s</i>	-75.38		
NH ₄ NO ₃	<i>s</i>	-87.27		
N ₂ H ₄	<i>liq</i>	12.1		
N ₂ O	<i>g</i>	19.49	24.76	52.58
NO	<i>g</i>	-21.60	20.72	50.34
NO ₂	<i>g</i>	8.09	12.39	57.47
C	<i>grafito</i>	0	0	1.361
C	<i>diamante</i>	0.453	0.685	0.583
C	<i>g</i>	171.7		
CO	<i>g</i>	-26.416	-32.808	47.301
CO ₂	<i>g</i>	-94.052	-94.260	51.061
CH ₄	<i>g</i>	-17.889	-12.140	44.50
C ₂ H ₂	<i>g</i>	54.194	50.0	47.997
C ₂ H ₄	<i>g</i>	12.496	16.282	52.45
C ₂ H ₆	<i>g</i>	-20.236	-7.860	54.85
CH ₃ CHCH ₂	<i>g</i>	4.88		
CH ₃ CH ₂ CH ₃	<i>g</i>	-24.82		
C ₆ H ₆	<i>g</i>	19.820	30.989	64.34
C ₆ H ₆	<i>liq</i>	11.718	29.756	41.30
CH ₃ OH	<i>liq</i>	-57.036	-39.75	30.3

(Todos estos datos, tomados en su mayoría de la Circular 500 del National Bureau of Standards, se refieren a sustancias a 298°K.)

Substancia	Estado	ΔH_f° (Kcal/mol)	ΔG_f° (Kcal/mol)	S° (cal/grado mol)
CH ₃ OH	<i>g</i>	-48.10	-38.70	56.8
C ₂ H ₅ OH	<i>liq</i>	-66.38	-41.77	38.4
C ₂ H ₅ OH	<i>g</i>	-56.24	-40.30	67.4
Na	<i>s</i>	0	0	12.2
Na	<i>g</i>	25.98	18.67	36.715
Na ⁺	<i>g</i>	146.015		
Na ⁺	<i>aq</i>	-57.279	-62.589	14.4
NaCl	<i>s</i>	-98.232	-91.785	17.30
K	<i>s</i>	0	0	15.2
K	<i>g</i>	21.51	14.62	38.296
K ⁺	<i>g</i>	123.07		
K ⁺⁺	<i>g</i>	858.15		
K ⁺	<i>aq</i>	-60.04	-67.46	24.5
KCl	<i>s</i>	-104.175	-97.592	19.76
Mg	<i>s</i>	0	0	7.77
Mg	<i>g</i>	35.9	27.6	35.504
Mg ⁺	<i>g</i>	213.663		
Mg ⁺⁺	<i>g</i>	561.788		
Mg ⁺⁺	<i>aq</i>	-110.41	-108.99	-28.2
MgO	<i>s</i>	-143.84	-136.13	6.4
Mg(OH) ₂	<i>s</i>	-221.00	-199.27	15.09
MgF ₂	<i>s</i>	-263.5	-250.8	13.68
MgCl ₂	<i>s</i>	-153.40	-141.57	21.4
Ca	<i>s</i>	0	0	9.95
Ca	<i>g</i>	46.04	37.98	36.99
Ca ⁺	<i>g</i>	188.459		
Ca ⁺⁺	<i>g</i>	463.64		
Ca ⁺⁺	<i>aq</i>	-129.77	-132.18	-13.2
CaO	<i>s</i>	-151.9	-144.4	9.5
Ca(OH) ₂	<i>s</i>	-235.8	-214.33	18.2
CaCO ₃	<i>s</i>	-288.5	-269.7	22
CaSO ₄	<i>s</i>	-342.42	-315.56	25.5
CaF ₂	<i>s</i>	-290.3	-277.7	16.46
CaCl ₂	<i>s</i>	-190.0	-179.3	27.2
Ba	<i>s</i>	0	0	16
Ba	<i>g</i>	41.96	34.60	40.70

(Todos estos datos, tomados en su mayoría de la Circular 500 del National Bureau of Standards, se refieren a sustancias a 298°K.)

Substancia	Estado	ΔH_f° (Kcal/mol)	ΔG_f° (Kcal/mol)	S° (cal/grado mol)
Ba ⁺	<i>g</i>	163.582		
Ba ⁺⁺	<i>g</i>	395.705		
Ba ⁺⁺	<i>aq</i>	-128.67	-134.0	3
BaO	<i>s</i>	-133.4	-126.3	16.8
Ba(OH) ₂	<i>s</i>	-226		
BaCO ₃	<i>s</i>	-291.3	-272.2	26.8
BaSO ₄	<i>s</i>	-350.2	-323.4	31.6
BaF ₂	<i>s</i>	-287	-272.5	
BaCl ₂	<i>s</i>	-205.56	-193.8	30
Pb	<i>s</i>	0	0	15.51
Pb	<i>g</i>	46.34	38.47	41.890
Pb ⁺⁺	<i>g</i>	566.89		
Pb ⁺⁺	<i>aq</i>	0.39	-5.81	5.1
MoO ₃	<i>s</i>	-178.0		
Cu	<i>s</i>	0	0	7.68
Cu	<i>g</i>	81.52	72.04	39.74
Cu ⁺⁺	<i>g</i>	730.118		
Cu ⁺⁺	<i>aq</i>	15.39	15.53	-23.6
Ag	<i>s</i>	0	0	10.21
Ag	<i>g</i>	69.12	59.84	41.32
Ag ⁺	<i>g</i>	245.274		
Ag ⁺	<i>aq</i>	25.31	18.430	17.67
AgCl	<i>s</i>	-30.362	-26.224	22.97
AgBr	<i>s</i>	-23.78	-22.930	25.60
AgI	<i>s</i>	-14.91	-15.85	27.3
Zn	<i>s</i>	0	0	9.95
Zn	<i>g</i>	31.19	22.69	38.45
Zn ⁺⁺	<i>g</i>	664.902		
Zn ⁺⁺	<i>aq</i>	-36.34	-35.184	-25.45
Hg	<i>liq</i>	0	0	18.5
Hg	<i>g</i>	14.54	7.59	41.80
Hg ⁺⁺	<i>g</i>	698.56		
Hg ⁺⁺	<i>aq</i>	41.56	39.38	-5.4
Hg ₂ SO ₄	<i>s</i>	-177.34	-149.12	47.98
Hg ₂ Cl ₂	<i>s</i>	-63.32	-50.35	46.8

APÉNDICE IV

CONSTANTES DE EQUILIBRIO A 25°C

$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	1.0×10^{-14}
$\text{HAc}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Ac}^-(\text{aq})$	1.8×10^{-5}
$\text{HCN}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{CN}^-(\text{aq})$	4×10^{-10}
$\text{NH}_4^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq})$	5.8×10^{-10}
$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	1.8×10^{-5}
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{aq})$	2×10^{-5}
$\text{HOCl}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OCl}^-(\text{aq})$	3×10^{-8}
$\text{HF}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{F}^-(\text{aq})$	6.7×10^{-4}
$\text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{HOCl}(\text{aq})$	4.7×10^{-4}
$\text{HClO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{ClO}_2^-(\text{aq})$	1×10^{-2}
$\text{HSO}_4^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	1.3×10^{-2}
$\text{HSO}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$	5.6×10^{-8}
$\text{HIO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{IO}_3^-(\text{aq})$	0.2
$\text{H}_5\text{IO}_6(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{H}_4\text{IO}_6^-(\text{aq})$	5×10^{-4}
$\text{H}_4\text{IO}_6^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{H}_3\text{IO}_6^{2-}(\text{aq})$	10^{-7}
$\text{H}_4\text{IO}_6^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{IO}_4^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	40
$\text{NH}_2\text{OH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{OH}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	7×10^{-9}
$\text{HNO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_2^-(\text{aq})$	4.5×10^{-4}
$\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HS}^-(\text{aq})$	1.1×10^{-7}
$\text{HS}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$	1.3×10^{-13}
$\text{HCrO}_4^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$	3×10^{-7}
$2\text{HCrO}_4^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	40
$\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$	4×10^{-7}
$\text{HCO}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	5×10^{-11}
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{FeOH}^{2+}(\text{aq})$	5×10^{-3}
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{AlOH}^{2+}(\text{aq})$	1×10^{-5}
$\text{Bi}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{BiOH}^{2+}(\text{aq})$	10^{-2}
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{CrOH}^{2+}(\text{aq})$	1×10^{-4}
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{FeOH}^+(\text{aq})$	5×10^{-9}
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{ZnOH}^+(\text{aq})$	3×10^{-10}
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2\text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq})$	1.7×10^7
$\text{I}_2(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_3^-(\text{aq})$	1.4×10^2
$\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	1.78×10^{-10}
$\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{aq})$	4.8×10^{-7}
$\text{AgCl}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	3.6×10^{-4}
$\text{AgCl}(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgCl}_2^-(\text{aq})$	~ 40
$\text{AgBr}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$	4.1×10^{-13}

$\text{AgI}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq) + \text{I}^-(aq)$	5.2×10^{-17}
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{++}(aq) + 2\text{Cl}^-(aq)$	1.1×10^{-18}
$\text{Hg}_2\text{Br}_2(s) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{++}(aq) + 2\text{Br}^-(aq)$	1.3×10^{-22}
$\text{Hg}_2\text{I}_2(s) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{++}(aq) + 2\text{I}^-(aq)$	4.5×10^{-29}
$\text{Hg}(liq) + \text{Hg}^{++}(aq) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{++}(aq)$	166
$\text{MgCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Mg}^{++}(aq) + \text{CO}_3^{--}(aq)$	1×10^{-5}
$\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Ca}^{++}(aq) + \text{CO}_3^{--}(aq)$	5×10^{-9}
$\text{SrCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Sr}^{++}(aq) + \text{CO}_3^{--}(aq)$	7×10^{-10}
$\text{BaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{++}(aq) + \text{CO}_3^{--}(aq)$	1×10^{-9}
$\text{MgF}_2(s) \rightleftharpoons \text{Mg}^{++}(aq) + 2\text{F}^-(aq)$	6×10^{-9}
$\text{CaF}_2(s) \rightleftharpoons \text{Ca}^{++}(aq) + 2\text{F}^-(aq)$	2×10^{-10}
$\text{SrF}_2(s) \rightleftharpoons \text{Sr}^{++}(aq) + 2\text{F}^-(aq)$	8×10^{-10}
$\text{BaF}_2(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{++}(aq) + 2\text{F}^-(aq)$	2×10^{-5}
$\text{BaSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{++}(aq) + \text{SO}_4^{--}(aq)$	1×10^{-10}
$\text{BaCrO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{++}(aq) + \text{CrO}_4^{--}(aq)$	1×10^{-10}
$\text{PbSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Pb}^{++}(aq) + \text{SO}_4^{--}(aq)$	2×10^{-8}
$\text{PbCrO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Pb}^{++}(aq) + \text{CrO}_4^{--}(aq)$	2×10^{-16}
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(aq) + \text{CrO}_4^{--}(aq)$	2×10^{-12}
$\text{Mg}(\text{OH})_2(s) \rightleftharpoons \text{Mg}^{++}(aq) + 2\text{OH}^-(aq)$	9×10^{-12}
$\text{Ca}(\text{OH})_2(s) \rightleftharpoons \text{Ca}^{++}(aq) + 2\text{OH}^-(aq)$	1×10^{-6}
$\text{Al}(\text{OH})_3(s) \rightleftharpoons \text{Al}^{+++}(aq) + 3\text{OH}^-(aq)$	$\sim 10^{-34}$
$\text{Cd}(\text{OH})_2(s) \rightleftharpoons \text{Cd}^{++}(aq) + 2\text{OH}^-(aq)$	2×10^{-14}
$\text{ZnS}(s) \rightleftharpoons \text{Zn}^{++}(aq) + \text{S}^-(aq)$	1×10^{-20}
$\text{CuS}(s) \rightleftharpoons \text{Cu}^{++}(aq) + \text{S}^-(aq)$	10^{-37}
$\text{HgS}(s) \rightleftharpoons \text{Hg}^{++}(aq) + \text{S}^-(aq)$	10^{-52}
$\text{MnS}(s) \rightleftharpoons \text{Mn}^{++}(aq) + \text{S}^-(aq)$	5×10^{-15}
$\text{PbS}(s) \rightleftharpoons \text{Pb}^{++}(aq) + \text{S}^-(aq)$	10^{-28}
$\text{Ag}_2\text{S}(s) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(aq) + \text{S}^-(aq)$	10^{-50}
$\text{SnS}(s) \rightleftharpoons \text{Sn}^{++}(aq) + \text{S}^-(aq)$	10^{-26}
$\text{CdS}(s) \rightleftharpoons \text{Cd}^{++}(aq) + \text{S}^-(aq)$	10^{-28}
$\text{FeS}(s) \rightleftharpoons \text{Fe}^{++}(aq) + \text{S}^-(aq)$	6×10^{-18}

POTENCIALES DE OXIDACIÓN NORMALES PARA DISOLUCIONES ACUOSAS A 25°C

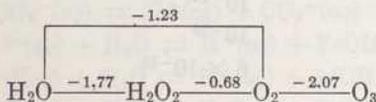
(La mayoría de los potenciales de oxidación que damos, y otros muchos, han sido tabulados por W. M. Latimer en *Oxidation Potentials*, Prentice-Hall, Inc., 1952.)

Todos los potenciales se dan en voltios.

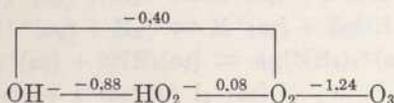
HIDRÓGENO Y OXIGENO

$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$	0.00
$H_2 \rightleftharpoons 2H^+(10^{-7}M) + 2e^-$	0.41
$H_2 + 2OH^- \rightleftharpoons 2H_2O + 2e^-$	0.83
$2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e^-$	-1.23
$2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+(10^{-7}M) + 4e^-$	-0.82
$4OH^- \rightleftharpoons O_2 + 2H_2O + 4e^-$	-0.40
$H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + 2H^+ + 2e^-$	-0.68
$OH^- + HO_2^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O + 2e^-$	0.08
$2H_2O \rightleftharpoons H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	-1.77
$3OH^- \rightleftharpoons HO_2^- + H_2O + 2e^-$	-0.88
$O_2 + H_2O \rightleftharpoons O_3 + 2H^+ + 2e^-$	-2.07
$O_2 + 2OH^- \rightleftharpoons O_3 + H_2O + 2e^-$	-1.24

DISOLUCIÓN ÁCIDA



DISOLUCIÓN BÁSICA



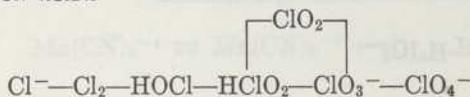
HALÓGENOS

$2F^- \rightleftharpoons F_2 + 2e^-$	-2.87
$2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e^-$	-1.36

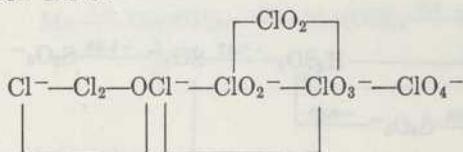
$1/2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOCl} + \text{H}^+ + e^-$	-1.63
$1/2\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} + e^-$	-0.40
$\text{Cl}^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0.89
$\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-1.64
$\text{OCl}^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0.66
$\text{HClO}_2 \rightleftharpoons \text{ClO}_2 + \text{H}^+ + e^-$	-1.28
$\text{ClO}_2^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2 + e^-$	-1.16
$\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^-$	-1.15
$\text{ClO}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + e^-$	0.50
$\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^-$	-1.21
$\text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0.33
$\text{OCl}^- + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	-0.50
$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-1.19
$\text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0.36

Los estudiantes deberán utilizar los potenciales anteriores para completar los siguientes diagramas.

DISOLUCIÓN ÁCIDA

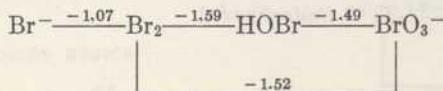


DISOLUCIÓN BÁSICA

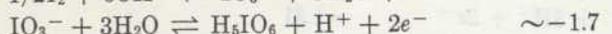
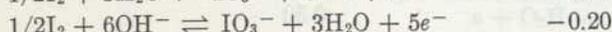
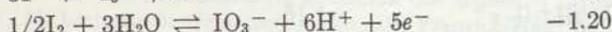
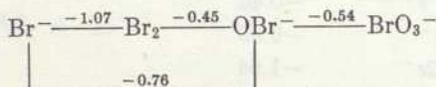


$2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{aq}) + 2e^-$	-1.09
$2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{liq}) + 2e^-$	-1.07
$1/2\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOBr} + \text{H}^+ + e^-$	-1.59
$1/2\text{Br}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{OBr}^- + \text{H}_2\text{O} + e^-$	-0.45
$\text{Br}^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{OBr}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	-0.76
$\text{HOBr} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e^-$	-1.49
$\text{OBr}^- + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{BrO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	-0.54
$1/2\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^-$	-1.52

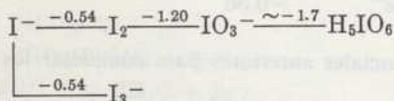
DISOLUCIÓN ÁCIDA



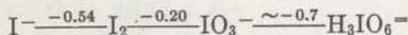
DISOLUCIÓN BÁSICA



DISOLUCIÓN ÁCIDA

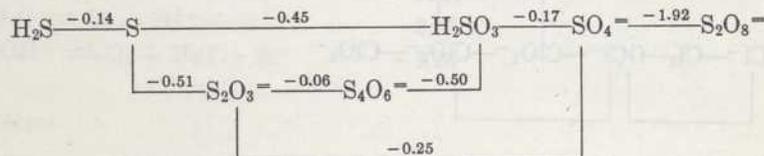


DISOLUCIÓN BÁSICA

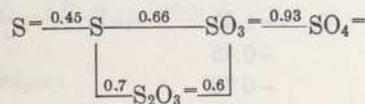


AZUFRE

DISOLUCIÓN ÁCIDA



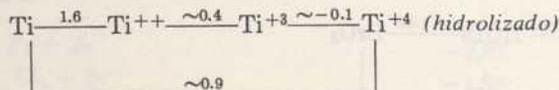
DISOLUCIÓN BÁSICA



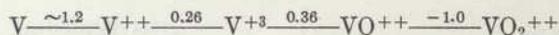
NITRÓGENO (Ver Capítulo 17)

METALES DE TRANSICIÓN

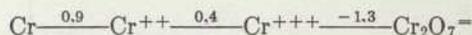
DISOLUCIÓN ÁCIDA



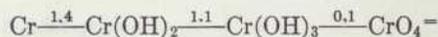
DISOLUCIÓN ÁCIDA



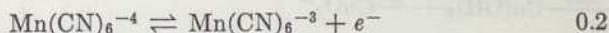
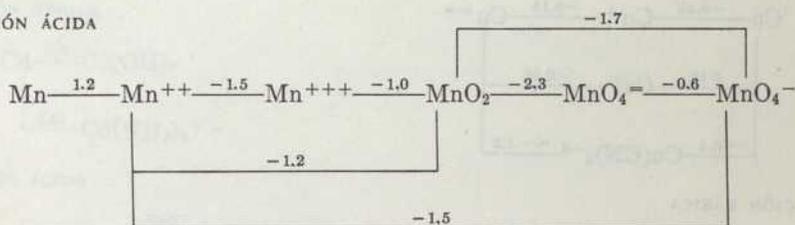
DISOLUCIÓN ÁCIDA



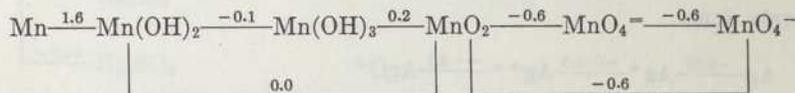
DISOLUCIÓN BÁSICA



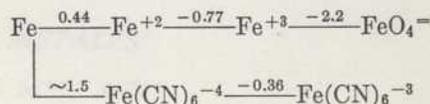
DISOLUCIÓN ÁCIDA



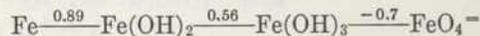
DISOLUCIÓN BÁSICA



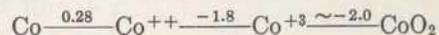
DISOLUCIÓN ÁCIDA



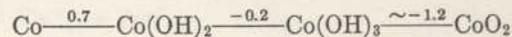
DISOLUCIÓN BÁSICA



DISOLUCIÓN ÁCIDA



DISOLUCIÓN BÁSICA



RESPUESTAS A LOS PROBLEMAS

- CAPÍTULO 2: 1. $5,6 \times 10^6$ átomos 2. 2×10^{-15}
 5. 19 protones y 20 neutrones 6. partículas β^-
 10. ${}_{86}\text{Rn}^{222}$
- CAPÍTULO 3: 1. 1×10^{15} seg $^{-1}$ 3. $1,8 \times 10^4$ cm seg $^{-1}$
 7. $3,8 \times 10^{14}$ seg $^{-1}$ 9. $9,8 \times 10^7$ cm seg $^{-1}$
- CAPÍTULO 5: 1. $3,1 \times 10^{23}$ átomos 3. 2×10^{-23} g átomo $^{-1}$
 5. 58,5 litros 7. 0,066 por ciento 9. 27,3 peso por ciento
 12. 0,84 g litro $^{-1}$ 13. CH_2Cl_2 15. C_2H_5
- CAPÍTULO 6: 1. 0,76 g 2. 0,43 moles 7. 3,57 moles
 8. 10,0 moles 11. 11,2 litros 12. 3,97 g
 14. Re_2O_7 15. *P* decrece 19. 0,6 g de Al
- CAPÍTULO 7: 3. 1,09 molal 5. 0,341 molar 6. 0,0171 molar
 11. 31,3 mm Hg 12. 0,86 g 14. 47 g mol $^{-1}$
- CAPÍTULO 8: 1. 1,03 g 7. Ambos son electrolitos débiles 8. 0,029 C_1
 9. 3×10^{19} iones hidrógeno
- CAPÍTULO 9: 1. no lineal, considerable enlace por hidrógeno. 2. 8,34 g
 4. 0,667 moles 5. 52,7 litros de aumento
- CAPÍTULO 10: 1c. $\Delta H^0 = -42,28$ Kcal mol $^{-1}$ 3. 0,0027 por ciento
 6. 233 atm 8. 600 cal 10. $q = w$
 14a. $\Delta H = -192$ Kcal 16. $\Delta H_f^0 = -140,7$ Kcal mol $^{-1}$
 18. $\Delta H^0 = +453$ cal mol $^{-1}$
- CAPÍTULO 11: 2. (+) 3. $\Delta H_{\text{vap}} \cong 7400$ cal mol $^{-1}$
 5. $\Delta S > 0$ por tanto $\Delta G < 0$ 6. 3,76 cal grado $^{-1}$
 10. $\Delta S = 5,43$ cal grado $^{-1}$ mol $^{-1}$
- CAPÍTULO 12: 3. $344^\circ\text{K} = 71^\circ\text{C}$ 4. $K = 1,8$ 6. 0,38 atm.
- CAPÍTULO 14: 1. $3,3 \times 10^{-3}$ molal 3. $K = 5,6 \times 10^{-10}$ 9. pH = 10,26
 12. $(\text{H}^+) = 3,32 \times 10^{-7}$ molal (no $3,16 \times 10^{-7}m$)
 19. $(\text{H}^+) = 3,4 \times 10^{-5}$ molal
- CAPÍTULO 15: 1. $\Delta H^0 = -134,462$ kcal 3a. 5920 cal g $^{-1}$
 8. $\Delta H^0 = -351,2$ kcal 11. 1 mol 13. ${}_{85}\text{At}^{219}$

- CAPÍTULO 16: 1. 0,168 g 7. $K = 2,8 \times 10^{-19}$ 17. $\mathcal{E}^0 = 1,38$ volts
18. $\gamma = 0,05$
- CAPÍTULO 17: 2. 0,2 moles 6. número impar de electrones por molécula
9. 0,76 moles 15. 0,33 moles 17. Cl_2
29. 2,74 moles
- CAPÍTULO 18: 5. La solubilidad aumenta por acción de los ácidos; las bases tienen poco efecto.
6. El UO_2 es más ácido y más soluble 7. El pH aumenta
18. $(\text{Zn}^{++}) = 7 \times 10^{-12}$ 19. $(\text{H}^+) = 0,037$
- CAPÍTULO 19: 2. 4 4. alta presión 5. negativo 13. el SiO_2 es ácido
15. El aumento de P hace que aumente el $p.f.$ 25a. $K = 1,9 \times 10^7$
- CAPÍTULO 20: 4. 7 por ciento de descomposición; 580 minutos
9b. $-d(\text{HNO}_2)/dt = k_1 K_1^2 K_2 (\text{HNO}_2)^4 / (\text{NO})^2$
12. $-d(\text{RX})/dt = k_2 (\text{RCl}) / k_3 (\text{Cl}^-)$
16. $\Delta H^0 \cong +5 \text{ kcal mol}^{-1}$

ÍNDICE

- Aceleración, 17
Acero, 455
Aceros especiales, 455
Acetileno, 321
(Fórmula electrónica), 70
Ácido acético, 164
(Disolución), 280
(Fórmula), 280
no ionizado, 281
adípico, 399
-base en disolución, 292
brómico, 377
cianhídrico, 293
clorhídrico (Constante dieléctrica), 155
(Disoluciones), 117, 163
(Momento dipolar), 155
cloroso, 375
glutámico, 395
hipobromoso, 375
hipocloroso, 374, 375
hiponitroso, 385
metaperyódico, 375, 377
nitróico, 384
(Reducción), 387
nitroso, 384
paraperyódico, 375, 378
perclórico, 375
peroxidisulfúrico, 184
pirosulfúrico, 183
sulfúrico, 178, 183
(Oxidación electrolítica), 184
sulfuroso, 182
tereftálico, 475
yódico, 375, 377
Ácidos, 162
débiles, 280
Actínidos, 400, 406
Actinio, 407
Actividad, 277, 279
Activación (Calor), 497
(Coeficiente), 279
(Energía), 493
(Entalpía), 497
Acumulador de plomo, 341
Acumuladores, 331
Afinidades químicas, 209
Agua, 150
(Capacidad conductora), 287
(Conductividad), 356
(Constante dieléctrica), 155
(Disociación), 160
(Ecuación), 108
(Enlace p^2), 77
(Enlaces por hidrógeno), 154
(Formación), 107
(Ionización), 162, 287
(Momento dipolar), 155
(Propiedades), 150
(Punto de ebullición normal), 128
de mar, 313
de mar (Disolución), 123
desionizada, 328
dura, 326
pesada, 30
regia, 423
y hielo en equilibrio, 215, 237
Aguas (Dureza), 326
Agente oxidante, 167
reductor, 167
Aire, 175
Alanina, 394
Alcalinas (Substancias), 162
Aleaciones, 453
del cobre, 475
Alcohol butílico (Constante dieléctrica), 155
(Momento dipolar), 155
etilico, 103
(Constante dieléctrica), 155
(Momento dipolar), 155
metílico (Constante dieléctrica), 155
(Momento dipolar), 155
propílico (Constante dieléctrica), 155
(Momento dipolar), 155
Alotropía, 176
Alto horno, 454
Aluminio (Oxidación), 169
(Producción), 333
(Radios iónicos del grupo), 435
Amida sódica, 392
Amina, 427
Aminas, 392
Aminoácidos, 393
Ammina, 427
Amoníaco, 384, 385
(Constante dieléctrica), 155
(Enlace p^1), 77
(Momento dipolar), 155
(Obtención), 383
(Producción), 250
líquido, 390
Amperio, 19
Análisis (Métodos físicos), 483
de disoluciones, 483
Anfiboles, 448
Anfolitos, 293
Anfóteras (Substancias), 273
Anfóteros, 187
Anhídrido nítrico, 385
Anilina, 393
(Colorantes), 393
Aniones, 274, 332
Ánodo, 173, 332
Anortita, 449
Anticongelante, 138
Antifluorita (Estructura), 441
Antilogaritmo, 4
Apolares (Enlaces), 73
(Moléculas), 73

- Argón, 382
 Arrhenius, Svante, 140, 141, 143, 358, 493
 (Teoría), 493
 (Teoría de la disociación), 141
 Asbesto, 314
 Aston, F. W., 28, 31
 Atómico (Número), 30
 Átomo de hidrógeno (Teoría), 44
 nuclear, 28
 Átomos, 21
 (configuraciones electrónicas), 54, 400
 (Electrones), 39
 del número elemento, 29
 Aufbau, 401
 Avogadro, Amadeo, 93
 (Ley), 92
 (Número), 97, 108, 512
 Azida de sodio, 398
 Azufre, 180
 (Configuración electrónica), 180
 (Forma monoclinica), 2
 (Forma rómbica), 2
 (Formas), 2
 (alotrópicas), 180
 (Propiedades), 180
 (Vapor), 180
 líquido, 180
 monoclinico, 180
 rómbico, 180
- Bandas (Teoría), 451**
 Baritina, 314
 Bases, 162
 acuosas, 290
 fuertes, 290
 Bauxita, 334
 Becquerel, 35
 Benceno (Constante dieléctrica), 155
 (Energía), 450
 (Momento dipolar), 155
 Berilio (Configuración electrónica), 55
 berilo, 314
 Berzelius, 93
 Bessemer (Procedimiento), 455
 Bisulfato, 178
 Bisulfito, 182
 de sodio, 182
 Black, 224
 Blum, H. F., 228
- Bohr, Niels, 39, 44, 45, 46, 48
 (Teoría), 44
 Boltzmann (Constante), 512
 Bomba calorimétrica, 193
 Born, 367
 Boro (Configuración electrónica), 55
 Boyle (Experiencias), 83
 (Ley), 84
 Robert, 83
 Bragg, Lawrence, 434
 William, 434
 Bravais, 434
 Bromatos (Preparación), 377
 Bromo, 363
 (Propiedades), 364
 Bromuro de etileno, 380
 de hidrógeno (Disolución), 372
 de plata, 367
 Bronce, 475
 Brönsted, J. N., 165, 291
 Butadieno (Dimerización), 507
- Cadmio (Configuración electrónica), 403
 (Estados de oxidación), 421
 Cady, H. P., 269, 390
 Cal, 321
 apagada, 321
 viva, 321
 Calcio, 330
 (Configuración electrónica), 401
 (Deficiencia), 320
 Cálculo diferencial, 9
 infinitesimal, 9
 Cálculos numéricos, 3
 Caliza, 314
 Calomelanos, 423
 Calor, 189
 (Unidad), 193
 de activación, 497
 de sublimación, 317
 de vaporización, 231
 y energía, 193
 y eutropía, 222
 Calores de formación, 197
 de reacción, 195
 específicos, 194
 Caloría, 193
 Calorífica (Capacidad), 194
 Calorífico (Contenido), 194
 Calorímetro, 202
 Cambios de fase, 236
 Campo cristalino (Teoría), 429
 de los ligandos (Teoría), 429
- Canje aniónico, 328
 catiónico, 328
 iónico, 327
 (Resinas), 327
 Cannizzaro, Stanislao, 99
 Configuraciones electrónicas de los átomos, 54
 Capacidad, 20
 calorífica, 194, 234
 Capacidades caloríficas (Aparato), 201
 Capacitancia, 156
 Capas (Electrones), 54
 Carbonato de calcio (Descomposición), 276
 de sodio, 319
 Carbonilo (Compuestos), 407
 Carbonilos metálicos, 400
 metálicos (Preparación), 410
 Carbono (Configuración electrónica), 55
 (Enlaces), 76
 (Formas), 1
 (Isótopo más abundante), 33
 (Nivel energético), 59
 halógeno (Compuestos), 379
 nitrógeno (Compuestos), 392
 Carburo de calcio, 321
 Carga (Unidad electrostática), 97
 (Unidades), 19
 del electrón, 512
 de un condensador, 20
 electrón, 19
 Carnot, S., 209, 224
 Carothers, 455
 Catalizador, 176
 Cationes, 332
 Cátodo, 173, 332
 Caucho natural, 459
 Celofán, 139
 Celsius (Escala), 85
 (Grados), 5
 Células animales, 139
 fotoeléctricas, 41
 unidad, 437
 Células vegetales, 139
 Cesio, 315, 406
 Cianamida, 392
 de calcio, 321
 Cianógeno, 392
 Cianuros alcalinos, 392
 complejos, 426
 Ciclopentadieno, 417

- Cinc (Configuración electrónica), 403
(Estado de oxidación), 421
(Reacciones), 267
- Cinética química, 481
(Experimentos), 481
- Clapeyron (Ecuación), 238
- Clausius, R., 209, 223, 224
Clapeyron (Ecuaciones), 239
- Cloramina, 385
- Clorato potásico, 175
- Cloratos (Preparación), 377
- Cloro, 363
(Isótopos), 33
(Propiedades), 364
- Clorobenceno, 379
- Cloroformo, 379
(Constante dieléctrica), 155
(Momento dipolar), 155
- Cloruro crómico (Hidratos), 413
de etilo, 379
de hidrógeno (Disoluciones), 372, 280
de metileno, 379
de metilo, 379
(Constante dieléctrica), 155
(Momento dipolar), 155
nitrilo, 385
nitrosilo, 385
plata, 367
(Solubilidad), 269, 303
zinc, 117
- mercurioso, 423
- sódico (Cristal), 67, 98
(Formación), 109
(Fórmula electrónica), 71
(Solubilidad), 269, 298
fundido (Electrólisis), 332
- Cobalticianuro, 426
- Cobalto (Configuración electrónica), 403
(Estados de oxidación), 418
- Cobaltocianuro, 426
- Cobre (Aleaciones), 475
(Configuración electrónica), 403
(Estados de oxidación), 419
(Producción), 338
- Coefficiente de actividad, 279
- Coligativas (Propiedades), 139
- Colisión (Teoría), 493
de una molécula con una pared, 90
- Colorantes, 393
- Complejo activo de, 494
- Composición nuclear, 33
- Compuestos carbono-halógeno, 379
de carbonilo, 407
de carbono-nitrógeno, 392
de coordinación, 424
los metales alcalinos, 319
de los metales alcalino-térreos
nitrógeno, 384
halógeno-oxígeno, 374
intermetálicos, 453
orgánicos no saturados, 380
saturados, 380
químicos, 64
- Concentración, 124
de un sólido, 277
- Condensador, 20
(Capacitancia), 156
(Carga), 20
- Conductancia, 357
específica, 357
molar, 358
- Conductividad (Aparato para medir), 357
(Pilas), 357
eléctrica, 140, 356
- Configuración tetraédrica del metano, 78
- Configuraciones electrónicas, 62
electrónicas (Tabla), 404
de gases nobles, 64
de los átomos, 400
de metales alcalinos, 64
- Congelación (Punto), 127
- Conservación de la energía, 189
- Constantan, 475
- Constantes de Boltzmann, 512
de equilibrio, 245, 247, 481
(Uso), 250
a varias temperaturas, 257
en función de las concentraciones, 248
de Faraday, 512
de los gases, 512
de Madelung, 471
de Planck, 40, 48, 512
de velocidad, 486
dieléctrica, 19, 156
dieléctrica de algunos líquidos, 155
gravitatoria, 18
- Constante gravitatoria standard, 512
- Constantes de Van der Waals, 92
fundamentales, 512
- Contador de Geiger, 482
- Contenido calorífico, 194
- Conversión (Factores), 512
- Coordinación (Compuestos), 424
- Coordinación (Índice), 160
- Copolímeros, 458
- Corriente eléctrica, 19
- Coulomb (Ley), 19
- Criolita, 314, 333
- Crist, R. H., 507
- Cristal de cloruro sódico, 67, 98
- Cristales, 433, 434
(Estructuras), 434
iónicos, 66
- Cristobalita, 447
(Estructura), 441
- Cromo (Configuración electrónica), 402
(Estados de oxidación), 412
- Cuántico (Número), 46, 48
- Cuantos, 39
(Teoría), 39
- Cuarzo, 446
(Estructura), 441
- Culombio, 19
- Curie (Esposos), 35
Chadwick, J., 28
- Charles, Jacques, 85
- Dacrón, 475
- Dalton, John, 29, 31, 93, 104
(Ley), 104
(Teoría atómica), 93
- Daniels, 485
- Daniell (Pila), 340
- Datos termodinámicos, 514
- Davisson, C., 49
- Davy, Humphrey, 315
- De Broglie, L., 39, 48, 49
- Debye, P., 142, 349
Hückel (Teoría), 143
- Demócrito, 433
- Dempster, A. J., 28
- Derivadas, 10
- Desintegración (Velocidades), 482
(Vida media), 36
radioactiva, 36
(Ecuación), 484
- Desintegraciones/minuto, 482

- Desorden. 217
 Desplazamiento. 17
 Destilación fraccionada. 175
 Deuterio. 30. 172
 Diamagnéticas (Substancias). 80
 Diamante. 1. 443
 (Célula cúbica unidad). 443
 Dieléctricos. 156
 Diferenciación. 10
 (Fórmulas). 10
 Difracción de partículas alfa. 27
 de rayos X. 453
 Dimensiones. 511
 (Magnitudes eléctricas). 511
 (Magnitudes mecánicas). 511
 Dimerización de butadieno. 507
 Dímero. 456
 Dimetilamina. 392
 Dina. 18. 511
 Dióxido de azufre. 79. 181. 186
 (Fórmula electrónica). 79
 carbono (Fórmula electrónica). 70
 de cloro. 374. 375
 (Preparación). 376
 nitrógeno. 385
 de plomo. 341
 Dipéptido. 395
 Dirac. 39
 Direcciones de los enlaces. 75
 Disociación (Grado). 358
 (Teoría). 141
 del agua. 160
 Disolución (Reacciones). 278
 acuosa de sal común. 2
 concentrada. 124
 de ácido clorhídrico. 117
 diluida. 124
 electrolítica (Conductividad). 356
 saturada. 146
 de azúcar. 217
 de sal. 217
 sobresaturada. 146
 Disoluciones. 123
 (Análisis). 483
 (Conductividad eléctrica). 140
 (Propiedades). 128
 (Puntos de congelación). 136
 ácidas. 280
 (Reacciones de oxidación-reducción). 465
 acuosas. 2
 (Potenciales de oxidación). 520
 diluidas. 138
 básicas (Reacciones de oxidación-reducción). 168
 de ácido clorhídrico. 163
 de electrolitos. 140
 estables (Formación espontánea). 130
 ideales. 132
 líquidas. 123
 reales. 135
 reguladoras. 284. 285
 Disolvente. 123
 Distribución al azar. 217
 Dolomita. 314
 Dureza de aguas. 326
 Dureza temporal. 326
 Ebullición (Punto). 127
 Ecuación de Clapeyron. 238
 de desintegración radioactiva. 484
 de Einstein. 465
 de Kirchhoff. 213
 de Nernst. 346
 de Newton. 46
 de Schrödinger. 52. 53
 de Van der Waals. 91
 de Van't Hoff. 258
 general de los gases ideales. 100
 iónica neta. 118
 Ecuaciones correspondientes a reacciones químicas. 107
 de Clausius-Clapeyron. 239
 de estado. 91
 de las semirreacciones. 166
 de los gases ideales. 85
 de segundo grado. 6
 de velocidad de reacción. 484
 químicas. 2
 (Ajuste). 119
 Endotérmica (Reacción). 195
 Energías de enlace. 203
 Enlace (Energía). 203
 Entalpías de formación. 197
 Edison (Acumulador). 419
 Efecto del ion común. 285
 fotoeléctrico. 41
 Einstein. A. 41. 42. 43. 46. 189. 433. 461. 464
 (Ecuación). 465
 (Teoría cuántica). 45
 Electroafinidades. 66
 de los halógenos. 66
 Electrolitos. 140
 (Disoluciones). 140
 débiles. 143. 164
 fuertes. 143. 164
 Electrón. 21. 22. 482
 (Carga). 512
 (Masa en reposo). 512
 (Aumento angular). 46
 -voltio. 63. 511
 Electronegatividad. 73
 Electronegatividades para algunos elementos. 74
 Electrones (Capas). 54
 (Clasificación de acuerdo con sus energías). 54
 (Subcapas). 54
 enlazados a amoníaco. 392
 en los átomos. 39
 libres (Teoría). 450
 Electroquímica. 331
 Elemento. 29
 químico. 29
 Elementos (Electronegatividad). 74
 de transición. 403
 Energía. 18
 (Conservación). 189
 (Formas). 189
 (Relación entre unidades). 512
 (Unidades). 511
 cinética. 18
 de activación. 493
 de resonancia. 450
 eléctrica. 19
 libre. 225
 de formación. 243
 de Gibbs. 226
 de Helmholtz. 226
 Energía libre y equilibrio. 225. 243
 potencial. 19
 reticular. 323
 Energías de ionización. 63
 de metales alcalinos. 65
 Enlace coordinado covalente. 424
 covalente. 69
 polar. 73
 por hidrógeno y entropía. 231
 químico. 69
 Enlaces (Dirección). 75
 apolares. 73
 covalentes (Polaridad). 73



- híbridos, 79
 polares, 73
 por hidrógeno en el agua, 154
 por pares de electrones, 68
Entalpía, 194
 de activación, 497
Entropía, 209, 217
 (Cambio), 220
 y calor, 222
 y enlace por hidrógeno, 231
Equilibrio, 215
 (Constante), 163, 245, 247, 481
 (Estado), 245
 de un sistema, 481
 y energía libre, 225
Ergio, 511
 (Dimensiones), 47
Escala absoluta, 85
 Celsius, 5, 85
 centígrada, 5, 85
 de pH, 288
 Fahrenheit, 5
 Kelvin, 85
 de pesos atómicos, 99
Escandio (Configuración electrónica), 402
 (Estados de oxidación), 410
Esmeraldas, 448
Espato flúor, 314
Espectrografía de masas, 97
Espectrógrafo de masa, 29
Espectroscopia de absorción, 44
 de emisión, 44
Espectroscopistas de masas, 99
Espodumeno, 314, 448
Espontaneidad, 217
Estado de oxidación, 113
 de oxidación +1, 68
 -1, 68
 +2, 68
 equilibrio, 245, 481
 transición (Teoría), 494
Estados estacionarios, 45, 52
 normales, 243
 permitidos, 52
 de referencia, 243
 standard, 243
Estearato de sodio, 326
Ésteres, 456
Esterificación, 509
Estroncio (Configuración electrónica), 403
Estructura atómica, 59
 fina del espectro, 98
Estructuras cristalinas
 (Datos), 441
 de los cristales, 434
Etano (Fórmula electrónica), 70
Éter dimetílico, 103
 (Constante dieléctrica), 155
 (Momento dipolar), 155
Etilendiamina, 161
Etilenglicol, 475
Etileno (Fórmula electrónica), 70
Exotérmica (Reacción), 195
Expansión isoterma, 215, 222
 y reversible, 222
Exponenciales, 3
 (Reglas algebraicas), 3
Eyring, Henry, 485, 494

Factor de Van't Hoff, 142
Factores de conversión, 512
Fahrenheit (Grados), 5
Fajans, 367
Faraday, M., 21, 22, 93
 (Carga), 333
 (Constante), 512
Fase (Cambios), 236
Fases, 123
Feldespatos de potasio, 314
Feldespatos, 449
Fenilalanina, 395
Ferroceno, 417
 (Estructura sandwich), 418
Ferricianuro, 426
Ferrocianuro, 426
Flúor, 363
 (Configuración electrónica), 56
 (Propiedades), 364
Fluorita (Estructura), 441, 442
Fluorocarburos, 380
Fluoruro de plata, 370, 420
 sódico, 336
 (Electrólisis), 337
Fluoruros de oxígeno, 374
Formaldehído, 381
Fórmulas electrónicas, 69
 químicas, 2
Forsterita, 447
Fotoelectrones (Energía cinética máxima), 42
Fotografía, 420
 (Imagen latente), 421
Fotones, 40
 discretos, 48
Fracción molar, 105, 124

Franck, 367
Francio, 314
Franklin, 269, 390
Franz, 474
Frecuencia, 41
Friedrich, W., 434
Fuerza mecánica, 17
Fuerzas atractivas intermoleculares, 151
 de Van der Waals, 151
Fugacidad, 130, 279
Función (Máximos o mínimos), 9
 de partición, 463
 de trabajo del metal, 42
Fusión (Punto), 127

Galio (Configuración electrónica), 403
Galvani, Luigi, 339
Gas de agua, 173
 desprendido en una reacción, 119
 hipotético o modelo, 89
 ideal, 89
 (Descripción), 89
 (Ecuación de estado), 126
 perfecto, 89
Gases, 83
 (Constante), 512
 (Difusión), 83
 (Masa), 96
 (Mezclas), 104
 (Presiones parciales), 104
 (Teoría cinética molecular), 89
 ideales, 83
 (Ecuaciones), 85
 (Ecuación general), 100
 (Leyes), 83
 combinadas, 86
Gases nobles, 64
 (Configuraciones electrónicas), 64
Gases y sólidos (Reacciones entre), 276
Gay-Lussac, J., 85
 (Ley), 85
Germer, 49
Giauque, W. F., 32, 461
Gibbs, J. W., 209, 223, 225
 (Energía libre), 226
Glicerina (Polimerización), 458
Glicina, 393
Glutamina, 395
Grado de disociación, 358
Grafito, 445

- (Estructura). 445
 Gravedad. 18
 Grignard (Reactivo). 381
 V.. 381
 Gutapercha. 459
- Haber. F.. 367, 383, 389
 (Proceso). 250
 Hafnio. 406
 Halógeno-oxígeno
 (Compuestos). 374
 Halógenos. 66, 363
 (Calores de hidratación).
 366
 (Colores). 364
 (Electroafinidades). 66, 364
 (Electronegatividad). 74
 (Potenciales de oxidación).
 365
 (Propiedades). 364
 (Reacciones). 274
 Haluro (Iones). 363
 de plata. 421
 Haluros. 367
 (Propiedades). 367
 (Radios iónicos). 435
 de alcoholilo. 381
 de hidrógeno. 372
 de plata. 368
 (Datos termoquímicos).
 369
 (Energías reticulares).
 369
 (Solubilidad). 368
 Hall. Ch.. 333
 -Héroult (Proceso). 333
 Haüy. R. J.. 433, 434
 Heisenberg. 39, 51
 (Principio de indeterminación). 51
 Helio. 35
 Helmholtz (Energía libre). 226
 Hematites. 453
 Hemoglobina (Peso molecular). 140
 Henry (Ley). 134, 279
 Heptóxido de cloro. 375
 Héroult, P.. 333
 Hess. G. H.. 196
 Hexametilendiamina. 399
 Hexóxido de cloro. 375
 Hibridación de orbitales. 428
 orbital. 76
 Híbrido por resonancia. 80
 Hidracina. 384, 390
 Hidratación (Índice). 160
 de un ion negativo. 159
 positivo. 159
- Hidratos. 159
 del cloruro crómico. 413
 Hidrógeno. 172
 (Isótopos). 30, 34, 172
 (Masa del átomo). 26
 (Preparación). 172
 (Puentes). 153
 (Usos). 173
 molecular. 172
 pesado. 30, 172
 puro. 30
 -sulfato. 178
 -sulfito. 182
 Hidrólisis. 293
 Hidronio (Ion). 161
 Hidróxido de sodio (Fórmula electrónica). 71
 Hidróxidos. 274
 de metales alcalinos. 290
 alcalino-térreos. 290
 Hidroxilamina. 384, 385
 (Preparación). 389
 Hidruros. 174
 metálicos. 174
 Hielo. 1, 150
 y agua en equilibrio. 215,
 237
 Hierro (Alto horno). 454
 (Configuración electrónica).
 403
 (Estados de oxidación). 416
 (Minerales). 453
 (Obtención). 453
 (Oxidación). 168
 Hiposulfato. 183
 Hooke. R.. 433
 Hückel. E.. 142, 349
- Indeterminación (Principio).
 51
 Índice de coordinación. 160
 de hidratación. 160
 Índices de oxidación. 113
 Índice (Configuración electrónica). 403
 Iniciador. 457
 Integración. 11
 (Símbolo). 13
 indefinida. 15
 Integrales. 13
 definidas. 15
 Intensidad (Unidad). 19
 Interacciones eléctricas entre
 iones. 356
 Ion. 63
 acetato. 111
 amida. 384, 385
 amonio. 111, 384, 385
 bario. 111, 321
 bicarbonato. 111
 bromato. 375
 bromuro. 111
 calcio. 111
 carbonato. 111
 cianuro. 111
 clorato. 111, 374, 375
 clorito. 111, 374, 375
 cloruro. 111
 común (Efecto). 285
 cromato. 111
 crómico. 111
 cromoso. 111
 cúprico. 111
 cuproso. 111
 dicromato. 111
 estánico. 111
 estannoso. 111
 estroncio. 111
 férrico. 111
 ferroso. 111
 fluoruro. 111
 hidracinio. 385
 hidratado. 159
 hidrógeno. 111
 cromato. 111
 sulfato. 111
 hidronio. 161
 hidróxido. 111
 hidruro. 111
 hipobromito. 375
 hipoclorito. 111, 375
 magnesio. 111
 manganoso. 111
 mercúrico. 111
 mercurioso. 111
 nitrato. 111, 384
 (Fórmula electrónica).
 112
 nitrilo. 111
 nitrato. 384
 nitronio. 385
 nitruro. 385
 óxido. 111
 perclorato. 111, 374, 375
 permanganato. 111
 peroxidisulfato. 184
 peróxido. 111
 plata. 111
 plomo. 111
 potasio. 111
 sodio. 111
 sulfato. 111
 sulfito. 111
 sulfuro. 111
 yodato. 111, 375
 yoduro. 111

- zinc, 111
- Iones ácidos de los metales, 297
- complejos, 271
- de plata amoníaco, 270
- comunes, 111
- halógeno-oxígeno, 374
- haluro, 363
- metálicos hidratados, 298
- (Constantes de acidez), 298
- nitrato (Reducción), 387
- sulfito, 182
- Ionización (Energías), 63
- (Potenciales), 63
- del agua, 162, 287
- Isopreno (Polímeros), 459
- Isotermo, 215
- Isótopo del manganeso, 32
- más abundante del carbono, 33
- Isótopos, 28
- del cloro, 33
- del hidrógeno, 34, 172
- del litio, 37
- del neón, 37
- del oxígeno, 32, 99, 175
- del uranio, 34
- Jabón, 326
- Jarabe edulcorante (Disolución), 123
- Johnston, 32
- Jones, G., 357
- Joute, J. H., 308
- Joule, J. P., 224, 511
- Judías saltadoras, 228
- Kelvin, W. T., 85, 209, 224
- (Escala), 85
- Kilocaloría, 193
- Kirchhoff (Ecuación), 213
- Kistiakowsky, G. B., 487
- Knoblauch, O., 505
- Kohlrausch, F., 141
- Koltthoff, I. M., 311
- Kraus, C. A., 269, 390, 391, 392
- Kriptón (Configuración electrónica), 403
- Langmuir, 509
- Lantánidos, 400, 406
- Lantano (Estados de oxidación), 410
- Latimer, W. M., 153, 352, 367
- Latón, 475
- Le Chatelier, 258
- (Principio), 258
- Lenguaje de la Química, 1
- Lenssing, D., 311
- Lewis, G. N., 39, 69, 209, 224, 348, 352, 466, 467, 468
- Ley de Avogadro, 92
- de Boyle, 84
- de conservación de la energía, 189
- de Coulomb, 19
- de Dalton, 104
- de Gay-Lussac, 85
- de las proporciones constantes, 93
- múltiples, 93
- de Henry, 134, 279
- de Ohm, 19
- de Raoult, 132
- de Wiedemann-Franz, 474
- Leyes combinadas de los gases ideales, 86
- de los gases ideales, 83
- de Newton, 45
- Ligando, 425
- Limonita, 453
- Líquidos, 126
- (Characterísticas), 126
- (Presiones de vapor), 127
- Litio (Configuración electrónica), 55, 401
- (Isótopos), 37
- Litopón, 321
- Logaritmos, 3
- (Operaciones aritméticas), 4
- comunes, 10
- naturales, 10
- London, 151
- Longitud de onda, 49
- Lorentz, H. A., 449
- Lowry, T. M., 165, 291
- Lucita, 458
- Lucrecio, 433
- Lutecio, 406
- Luz (Teoría cuantica), 48
- Luz (Velocidad), 41, 512
- Magnetita, 453
- Madelung (Constante), 471
- Magnesia calcinada, 321
- Magnitudes eléctricas
- (Dimensiones), 511
- mecánicas (Dimensiones), 511
- Manganeso (Configuración electrónica), 403
- (Isótopos), 32
- (Estados de oxidación), 415
- Manganina, 475
- Manveína, 393
- Masas absolutas, 97
- atómicas (Unidad), 99
- atómicas, 31
- Masa atómica (Unidad), 31
- en reposo del protón, 512
- de un gas, 96
- de un objeto macroscópico, 31
- Masas relativas, 30, 97
- (Técnicas de espectrografía), 97
- Martin, D. S., 308
- Siemens (Proceso), 455
- Matemáticas, 3
- Mecánica, 17
- cuántica, 51
- Mecanismo de reacción completo, 498
- Mecanismos de las reacciones, 481, 498
- Membranas semipermeables, 139
- Mendeleev, 62
- Mercurio (Estados de oxidación), 422
- Masa en reposo del electrón, 512
- Metacrilato de metilo, 458
- Metal Bell, 475
- (Función de trabajo), 42
- Metales, 449
- alcalinos, 64, 163, 313
- (Compuestos), 319
- (Compuestos poco solubles), 314
- (Átomos), 313
- (Configuraciones electrónicas), 64
- alcalinotérreos (Átomos), 313
- alcalinos (Electronegatividad), 74
- alcalinotérreos (Electronegatividad), 74
- alcalinos (Energías de ionización), 65
- (Hidróxidos), 290
- (Radios iónicos), 435
- (Reacciones), 315
- alcalinotérreos (Radios iónicos), 435
- alcalinotérreos, 65, 313
- (Compuestos), 320
- (Hidróxidos), 290
- (Minerales importantes), 314
- (Reacciones), 316

- (Caracteres), 449
 de transición (Compuestos de carbonilo), 407
 de transición, 400, 403 (Estados de oxidación), 410
 (Radios iónicos), 435
 (Iones ácidos), 297
 (Producción), 315
 (Reacciones), 314
 (Reacciones de algunos), 266
- Metano (Configuración tetraédrica), 78
 (Fórmula electrónica), 70
- Metanol (Presión de vapor), 240
- Metionina, 395
- Mezcla crómica, 415
 de orbitales, 76
- Mezclas de gases, 104
 de sal-agua-hielo, 131
- Mho, 357
- Miller, 434
- Millikan, 24, 25, 26 (Aparato), 22, 24
- Millikan, R. A., 22, 23
- Minerales de hierro, 453
- Mol, 96, 98
- Molalidad, 124, 141, 162
- Molaridad, 124
- Moléculas, 89
 apolares, 73
 polares, 479
 Momento, 18
 angular del electrón, 46
 dipolar, 73, 156, 157
 de algunas moléculas, 155
- Mond (Proceso), 407
- Monohidrato, 161
- Monómero, 456
- Monómeros que forman polímeros, 458
- Monóxido de carbono, 407
 de cloro, 374, 375
- Moseley, H. G. I., 30
- Movimiento browniano, 97
- Mylar, 475
- Naftaleno, 99
- Neón (Configuración electrónica), 56
 (Isótopos), 37
- Nernst, 467
- Nernst, W., 209
- Nernst (Ecuación), 346
- Neutrón, 21, 28
- Newton, 45
- (Ecuación), 46
 (Leyes), 45
- Nitruro de boro, 446
- Niveles energéticos, 463
 energéticos, 45
 moleculares, 72
- Níquel, 408
 (Configuración electrónica), 403, 408
 (Estados de oxidación), 419
- tetracarbonilo, 407
- Nitro, 319
- Nitrobenzeno, 393
- Nitrógeno, 381
 -carbono (Compuestos), 392
 (Compuestos), 384
 (Configuración electrónica), 56
 (Fórmula electrónica), 70
 (Niveles energéticos), 59
 (Obtención), 382
- Nitruro de litio, 382
- No electrólitos, 140
- No-metales (Reacciones), 274
- Nube electrónica, 52
- Nubes electrónicas, 58
- Número atómico, 30
 cuántico, 46, 48
 angular, 53
 azimutal, 53
 de Avogadro, 97, 108, 512
 de oxidación, 113
 cuántico de spin, 53
 de vibración, 464
 magnético, 53
 principal, 52
- Números atómicos, 30
 cuánticos (Símbolos), 52
 muy pequeños (Expresión), 4
- Nylon, 399
- Ohm (Ley), 19
- Ojos eléctricos, 41
- Onda (Longitud), 49
 (Longitudes), 40
- Ondas electrónicas en órbita circular, 50
- Operaciones aritméticas (Logaritmos), 4
- Órbita circular (Ondas electrónicas), 50
 del electrón (Radio), 47
- Orbital (Hibridación), 76
- Orbitales atómicas, 57, 72
 (Niveles energéticos), 57
 híbridas, 78, 426, 428
 (Mezcla), 76
- moleculares, 72
- Orbitales *p*, 60
- Orbital *s*, 60
- Oro, 419
- Ortoclasa, 449
- Ortosilicatos, 448
- Oxidación del aluminio, 169
 del hierro, 168
 (Estado), 113
 (Índices), 113
 (Número), 113
 (Potenciales), 352
 -reducción (Reacciones), 119
- Oxidante (Agente), 167
- Oxidos, 184, 274
 ácidos, 187
 anfóteros, 187
 básicos, 187
- Oxido de aluminio, 334
 de calcio, 182
 de sodio, 185
 nitroso, 384
 nítrico, 385
 (Preparación), 389
- Oxígeno, 175
 (Abundancia), 175
 (Configuración electrónica), 56, 176
 del aire, 175
 (Isótopos), 32, 99, 175
 líquido, 176
 (Niveles energéticos), 59
 (Radios iónicos del grupo), 435
 (Usos), 176
- Ozono, 176
 (Descomposición), 498
- Paramagnéticas (Substancias), 80
- Partición (Función), 463
- Partículas alfa, 28, 35, 482
 (Emisión), 35
 (Experimento de difracción), 27
 (Difracción), 27
 beta, 35, 482
 subatómicas, 21
- Pauli, 39
 (Principio de exclusión), 53
- Pauling, 39, 79, 80, 322, 428, 450
- Pendiente (Representación), 7
- Pentóxido de dinitrógeno, 385
 de fósforo, 449
 de nitrógeno, 485
 (Descomposición), 485

- de yodo, 375
- Polucita, 314
- Percloratos, 378
- Perey, 314
- Periodo de semidesintegración, 36, 484
- Permanganato potásico, 416
- Peróxidos, 178
 - de hidrógeno, 179
- Perrin, J., 97
- Perovskita (Estructura), 441, 442
- Peryodatos, 379
- pH (Escala), 288
- Peso atómico, 33, 95
 - físico, 99
- Pesos atómicos, 28, 31
 - (Escala), 99
 - moleculares, 95
 - Daniell, 340
 - de Edison, 419
 - (Trabajo eléctrico), 344
- Pilas, 339
 - de conductividad, 357
 - electroquímicas, 331
 - galvánicas, 339
 - (Potenciales de oxidación), 344
 - (Reacciones), 350
- Pilas (Reacción total), 333
 - (Termodinámica), 343
 - voltaicas, 339
- Pirita, 453
- Piroxenos, 448
- Pitzer, 367
- Planck, 43, 46, 433, 467
 - (Constante), 48, 512
 - Max, 39, 40
 - (Teoría cuántica), 45
- Plata alemana, 475
 - amoníaco (Iones complejos), 269
 - (Estados de oxidación), 419
- Plateado, 338
- Plomo tetraetilo, 315
- Plexiglás, 458
- Polar (Enlace), 73
- Polaridad de los enlaces covalentes, 73
- Polímeros, 455
- Polimerización por adición, 455, 457
 - por condensación, 455
 - (Reacciones), 459
- Polipéptido, 395
- Potasio (Configuración electrónica), 401
- Potencia eléctrica, 19
- Potencial eléctrico standard, 355
- Potenciales de ionización, 63
 - de oxidación, 352
 - de semirreacción, 355
 - eléctricos, 355
- Potencias (Uso), 4
- Potenciómetro, 343
- Presión, 18
- Presión osmótica, 139, 477
- Presiones de equilibrio (Relación), 245
 - de vapor de líquidos, 127
 - de vapor de agua, 513
- Primer principio de la Termodinámica, 189
- Principio de Le Chatelier, 258
 - de indeterminación, 51
 - de exclusión de Pauli, 53
- Probabilidad, 217
- Proceso de Mond, 407
- Procesos espontáneos, 224
 - de Haber, 250
 - Hall-Hérault, 333
 - Martin-Siemens, 455
- Procesos espontáneos, 215
 - espontáneos endotérmicos, 215
- Productos de solubilidad, 299
- Propiedades del agua, 150
 - del azufre, 180
 - coligativas, 139
 - dinámicas de un sistema, 233
- Propiedad intensiva, 220
 - termodinámicas de un sistema, 223
- Proporciones constantes (Ley), 93
 - múltiples (Ley), 93
- Proteínas, 395, 459
- Protón, 21, 26
 - (Masa en reposo), 512
- Proust, Joseph, 73
- Puentes de hidrógeno, 232
 - de hidrógeno, 153
 - peptídicos, 394
- Punto de congelación, 127
- Puntos de congelación de las disoluciones, 136
 - de ebullición, 127, 152, 153
 - (Elevación), 139
 - normal, 128, 231
 - de fusión, 127
- Puntos reticulares, 126
- Química (Definición), 1
- Química (Lenguaje), 1
- Radiaciones, 39
- Radiaciones (Información), 39
- Radical libre, 457
- Radical libre, 457
- Radioactividad, 35
- Radios iónicos, 435
- Ramsay, Sir William, 381
- Randall, 224, 465, 467, 468
- Raoult, 132
- Raoult (Ley), 132
- Raschig (Síntesis), 390
- Rayleigh, Lord, 382
- Rayos alfa, 35
 - beta, 35
 - catódicos, 22
 - gamma, 35, 482
 - positivos, 26
- Rayos X, 30, 35, 434, 482
 - (Difracción), 453
 - (Reflexión), 434
- Reacción anódica, 332
- Reacción (Calores), 195
 - catódica, 332
- Reacciones ácido-base en el agua, 292
 - de algunos metales, 266
 - de algunos no-metales, 274
- Reactivo de Grignard, 381
- Reacciones del cinc, 267
- Reacciones de los halógenos, 274
 - de metales alcalinos, 315
 - alcalinotérreos, 316
 - oxidación-reducción, 119, 165
 - reducción en disoluciónse ácidas, 165
 - reducción en disoluciones básicas, 168
- Reacción electroquímica total, 332
 - endotérmica, 195
 - exotérmica, 195
- Reacciones de primer orden, 487
 - de sustitución, 379
 - de segundo orden, 487
 - eléctricas, 335
 - (Sobretensión), 335
 - en disolución, 278
 - en las pilas, 350
 - entre sólidos y gases, 276
 - (Mecanismos), 481, 498
- Reacciones químicas, 107
 - (Ecuaciones correspondientes), 107
 - (Energía libre y equilibrio), 243

- (Gas desprendido), 119
 (Relaciones entre volúmenes), 116
 (Relaciones ponderales), 114
 redox, 119
 (Símbolos), 2
 Redox (Reacciones), 119
 Reductor (Agente), 167
 Regla de cálculo, 4
 de Trouton, 232
 Relaciones entre volúmenes en las reacciones, 116
 ponderales en las reacciones, 114
 Resinas de canje iónico, 327
 Resistencia específica, 357
 Resonancia, 79
 (Teoría), 79
 Reticulares (Puntos), 126
 Richards, 467
 Richards, T. W., 209
 Roberts, J. C., 81
 Rodebusch, W., 153
 Roentgen, 35, 434
 Rubidio (Configuración electrónica), 403
 Rumford, 224
 Rutherford, 27, 28, 30, 35, 44, 46, 93
 (Experimento), 27
 Rutilo, 411
 (Estructura), 441, 442
 Sal-agua-hielo (Mezclas), 131
 de Epsom, 321
 de roca, 436
 Sales hipotéticas (Solubilidad), 302
 reales (Solubilidad), 302
 Sal rosa, 319
 Saponificación, 509
 Schrödinger, 39, 51
 (Ecuación), 52, 53
 Segundo principio de Termodinámica, 209, 223
 Semiconductores, 450
 Semidesintegración, 484
 (Períodos), 36
 Semillas saltadoras, 228
 Semirreacciones, 166
 Series infinitas, 16
 Serina, 395
 Siderita, 453
 Silicatos, 447
 Sílice, 446
 Silicio, 447
 Símbolos, 1, 2, 107
 Síntesis de Raseling, 390
 Sistema Brönsted-Lowry, 291
 difásico, 123
 homogéneo, 123
 heterogéneo, 123
 monofásico, 123
 termodinámico, 190
 (Cambio de energía), 190
 trifásico, 123
 Sodamida, 398
 Sodoly, 35
 Sodio, 163
 (Bandas de energía), 452
 (Configuración electrónica), 401
 Sólido (Concentración), 277
 Sólidos, 433
 covalentes, 443
 iónicos, 443
 metálicos, 443
 moleculares, 443, 449
 (Tipos), 444
 (Termodinámica), 460
 y gases (Reacciones entre), 276
 Solubilidad, 144
 del cloruro sódico, 298
 en agua del azúcar, 145, 147
 de los haluros de plata, 368
 (Estado de equilibrio), 144
 en agua (Resumen), 147
 (Productos), 299
 (Sustancia sólida), 218
 Solubilidades (Algunas), 269
 en agua, 270
 Solutio, 123
 Sommerfeld, 48
 Soplete oxiacetilénico, 173
 Solvay (Método), 319
 Sosa cáustica, 319
 cristal, 319
 Stokes, 367
 Stoney, G. J., 22
 Subcapas (Electrones), 54
 Sublimación (Calor), 317
 Sustancia cristalina perfecta, 467
 Sustancias disueltas, 2
 (Símbolos), 2
 Sulfato de cobre, 420
 magnesio, 320
 sódico (Solubilidad en agua), 146
 Sulfito de sodio, 182
 Sulfuros, 181, 187
 ácidos, 187
 anfóteros, 187
 básicos, 187
 de cinc (Solubilidad), 270
 Suma (Signo), 13
 Tabla periódica, 59, 62
 Tablas de logaritmos, 4
 Taylor, 507
 Teflón, 380
 Teoría atómica, 21
 de Dalton, 93
 cinética molecular, 126
 de los gases, 89
 cuántica de Einstein, 45
 de la luz, 48
 de Planck, 45
 de Arrhenius, 493
 de Bohr, 44
 de Debye-Hückel, 143
 de la colisión, 493
 de la disociación, 141
 de la resonancia, 79
 de la velocidad de reacción, 493
 del átomo de hidrógeno, 44
 del campo cristalino, 429
 de los ligandos, 429
 del estado de transición, 494
 de las bandas, 451
 de los cuantos, 39
 de los electrones libres, 450
 Tercer principio de Termodinámica, 466
 Termodinámica, 189
 de las pilas, 343
 de los sólidos, 460
 (Fines), 217
 (Primer principio),
 (Segundo principio), 209, 223
 (Tercer principio), 466
 y cinética (Relaciones), 481
 Termodinámicos (Datos), 514
 Termoplásticos, 458
 Thorio, 406
 Tetracloruro de carbono, 379
 (Constante dieléctrica), 155
 (Momento dipolar), 155
 Tetramero, 456
 Tetróxido de dinitrógeno, 385
 Thomson, 26, 31, 93
 Thomson (Aparato), 23
 Thomson, J. J., 22, 28, 29
 Tierras raras, 400, 406
 Tiosulfatos, 183
 Tiroxina, 395
 Titanio (Configuración elec-

- trónica), 402
 (Estados de oxidación), 411
- Trabajo, 18, 189
 (Expresión), 191
 mecánico, 189
 (Subdivisión), 189
 (Unidades), 191
- Transición (Elementos), 400
- Trazadores radioactivos, 301
- Tridimita, 446
 (Estructura), 441
- Trióxido de azufre (Disolución), 280
- Trióxido de azufre, 182, 185, 186
- Triptofano, 395
- Tritio, 30, 172
- Trouton (Regla), 232
- Tubo de descarga simple, 22
- Unidades de carga, 19
 de energía, 511
- Unidad de masa atómica, 31, 99
 de intensidad, 19
 electrostática de carga, 47
 (u.e.s. de carga), 47
- Uranio (Isótopos), 34
- Van der Waals, 151
 (Constantes), 92
 (Ecuación), 91
 (Fuerzas), 151
- Vapor de agua (Presiones), 513
 de azufre, 180
- Vanadio (Configuración electrónica), 402
 (Estados de oxidación), 412
- Van't Hoff, 142, 505
 (Ecuación), 258
- Velocidad de la luz, 41
 de reacción (Teoría), 493
- Velocidades de reacción y equilibrio, 503
- Vibración (Frecuencia), 495
- Vida media para la desintegración, 36
- Vidrio, 447
- Vitriolo azul, 420
- Volta, Alessandro, 339
- Von Laue, Max, 434
- Watio, 511
- Wiedemann, 474
 Franz (Ley), 474
- Wilson, 48
- Willemita, 447
- Xenón (Configuración electrónica), 403
- Yodo, 363
 (Propiedades), 364
- Yodatos (Preparación), 377
- Yoduro de hidrógeno (Descomposición), 487
 (Disolución), 372
 de isopropilo, 380
 de metilo (Constante dieléctrica), 155
 (Momento dipolar), 155
 de plata, 367
- Yeso, 314
- Ytrio (Configuración electrónica), 403
- Ytrio (Estados de oxidación), 410
- Zeolitas, 449
- Zwitterion, 393

**PUBLICACIONES CIENTÍFICAS Y DE TECNOLOGÍA APLICADA
DE EDITORIAL REVERTÉ, S. A.**

CHEMICAL BOND APPROACH PROJECT

Sistemas Químicos

*Un volumen de 836 páginas, de 22 x 16 cm., a dos colores, con 323 figuras, 114 tablas,
4 láminas a todo color y numerosos problemas.*

Todos los materiales del programa C.B.A. han sido probados durante más de cuatro años por 20.000 estudiantes norteamericanos de enseñanza media. Los temas han sido cuidadosamente revisados, basándose en las recomendaciones de profesores y en los adelantos conseguidos por los alumnos, con el fin de asegurar que el programa fuese fácilmente comprensible sin interferir con los hechos de la química o con los puntos de vista de los químicos.

Los autores han estado en constante contacto con los profesores de las escuelas de Enseñanza Media para discernir qué temas debían ser tratados en los cursos y cuáles no debían serlo.

Se encontró que muchas de las ideas que fueron desechadas por considerarlas demasiado difíciles hicieron resaltar que se había subestimado la capacidad de los alumnos de enseñanza media.

Todos los experimentos incluidos en el MANUAL DEL LABORATORIO fueron completamente desarrollados y probados con estudiantes. Estos fueron ampliamente probados incluso en varios exámenes para determinar qué resultados se obtendrían si los estudiantes no seguían las normas trazadas. Esta información está ampliamente tratada en la GUIA DEL PROFESOR con el fin de ayudar a éstos a soslayar y resolver estas dificultades.

EXTRACTO DEL INDICE

1.^a PARTE. **La naturaleza del cambio químico.** 1. La ciencia del cambio químico. 2. Mezcla y cambio químico. 3. Gases, moléculas y masas. 2.^a PARTE. **Naturaleza eléctrica de los sistemas químicos.** 4. Electricidad y materia. 5. Separación de carga y energía. 6. Naturaleza eléctrica de la materia. 3.^a PARTE. **Los modelos como ayuda para la interpretación de los sistemas.** 7. Estructura química y eléctrica. 8. Teoría cinético-molecular. 9. Capacidad de cambio de temperatura. 10. Electrones, núcleos y orbitados. 4.^a PARTE. **Enlaces en los sistemas químicos.** 11. Metales. 12. Sólidos iónicos. 13. Iones en disolución. 5.^a PARTE. **Orden, desorden y cambio.** 14. Energía libre y transferencia de electrones. 15. Concentración y cambio químico. 16. Ácidos y bases. 17. Tiempo y cambio químico. 18. Agua.

QUÍMICA

UNA CIENCIA EXPERIMENTAL

*Un volumen de 496 páginas, de 19 × 26 cm, a dos colores, con 219 figuras,
5 láminas a todo color y numerosos problemas.*

Los libros que constituyen el envío o programa piloto del «CHEM STUDY» aparecen ahora en su versión castellana. Este programa corresponde al nivel de Enseñanza Media o estudios pre-universitarios de Química.

Este material de enseñanza preparado y ensayado durante tres años en los «High Schools» americanos, es fruto de la labor conjunta de numerosos profesores universitarios y de enseñanza media norteamericanos. Esta labor ha sido patrocinada por la National Science Foundation de los Estados Unidos.

Los primeros textos originales de este programa fueron experimentados en varios centenares de Escuelas de los Estados Unidos. La revisión consiguiente, a la luz de esta experiencia, produjo los textos que EDITORIAL REVERTÉ, S. A., publica ahora en castellano. La traducción a cargo de catedráticos de Química titulares españoles, ha sido revisada, para la unificación mayor posible de terminología y estilo del idioma, por Profesores americanos.

Las principales diferencias que hay entre el programa «CHEM STUDY» y los cursos «convencionales» son estas:

- 1.º Un cambio de énfasis de la química descriptiva hacia los principios químicos que representa adecuadamente la evolución de la química durante las dos últimas décadas.
- 2.º Un desarrollo sistemático de las relaciones entre los experimentos y la teoría, y
- 3.º Dará una mayor continuidad de la química y sistemas pedagógicos entre la enseñanza media y los modernos cursos de química, para aquellos estudiantes que desean seguir su enseñanza científica.

EXTRACTO DEL INDICE

1. Química: Una ciencia experimental. 2. Un modelo científico: La teoría atómica. 3. Reacciones químicas. 4. La fase gaseosa: Teoría cinética. 5. Líquidos y sólidos: Fases condensadas de la materia. 6. La estructura del átomo y la Tabla Periódica. 7. Efectos energéticos en las reacciones químicas. 8. La velocidad de las reacciones químicas. 9. Equilibrio en las reacciones químicas. 10. Equilibrios de solubilidad. 11. Ácidos y bases en solución acuosa. 12. Reacciones de oxidación y reducción. 13. Cálculos químicos. 14. Porqué creemos en los átomos. 15. Los electrones y la Tabla Periódica. 16. Las moléculas en la fase gaseosa. 17. Los enlaces en los sólidos y en los líquidos. 18. La química de los compuestos de carbono. 19. Los halógenos. 20. El tercer período de la Tabla Periódica. 21. La segunda columna de la Tabla Periódica. 22. El cuarto período: Elementos de transición. 23. Algunos elementos del sexto y del séptimo período. 24. Algunos aspectos de la Bioquímica: Una aplicación de la Química. 25. La Química de la tierra, de los planetas y de las estrellas, Apéndice 1: Descripción de una vela encendida. Apéndice 2: Fuerzas relativas de los ácidos. Apéndice 3: Potenciales normales de oxidación para algunas semireacciones. Apéndice 4: Nombres, fórmulas y cargas de algunos iones comunes.

OTRAS PUBLICACIONES DE ESTA EDITORIAL

Química orgánica. *Exposición abreviada de las teorías y métodos de la moderna Química orgánica*, por K. FREUDENBERG y H. PLIENINGER. Un volumen de 224 páginas, de 22 × 16 cm, con ilustraciones.

Química orgánica simplificada. *Introducción al estudio de las teorías electrónicas en Química orgánica*, por R. MACY. Un volumen de 560 páginas, de 22 × 16 cm, con 46 figuras.

Tratado de Química orgánica. (Primer tomo). *En esta obra quedan plasmados los modernos avances de la Ciencia y de la Técnica, así como los últimos conceptos de la Química orgánica teórica*, por F. KLAGES. Dos volúmenes de 1.200 páginas en total, de 22 × 16 cm.

Química inorgánica moderna. *Texto superior para uso de los estudiantes de las Facultades de Ciencias y Escuelas de Ingeniería*, por T. MOELLER. Un volumen de 950 páginas, de 22 × 16 cm, con 80 figuras y tablas.

Introducción a la química. *Tratado moderno para la enseñanza en las Universidades y Escuelas Técnicas superiores*, por H. L. RITTER. Un volumen de 652 págs, de 22,5 × 16,5 cm, con 109 figuras y tablas.

Química. Los elementos y sus reacciones. *Una presentación rigurosa de la Química general*, por E. HUTCHINSON. Un volumen de 840 páginas de 22 × 16 cm, con 373 ilustraciones.

Química inorgánica. *Un curso avanzado de Química inorgánica para estudiantes de Ciencias e Ingeniería*, por J. KLEINBERG, W. J. ARGERSINGER, Jr. y E. GRISWOLD. Un volumen de 720 páginas, de 22 × 16 cm, con ilustraciones.

Química inorgánica preparativa. *Recopilación que alcanza a los procesos comprobados y seguros*, por G. BRAUER. Un volumen de 1.200 páginas, de 22 × 16 cm, con 318 figuras.

Introducción a la Química orgánica de las macromoléculas de síntesis, por C. S. MARVEL. Un volumen de 88 páginas, de 22 × 16 cm.

Introducción a la química de los metales de transición. *Teoría del campo ligando*, por L. E. ORGEL. Un volumen de 144 páginas, de 22 × 16 cm.

Química orgánica fundamental. *Una visión sintética de la Química orgánica moderna*, por L. F. FIESER y M. FIESER. Un volumen de 378 páginas, de 23 × 18 cm, con 106 figuras.

Introducción a las prácticas de Química orgánica. *Parte general y analítica*, por E. HARDEGGER. Un volumen de 248 páginas, de 22 × 16 cm, con ilustraciones.

EDITORIAL REVERTÉ, S. A.

BARCELONA - BUENOS AIRES - MÉXICO

Quinta edición. 1950. 12 x 18 cm. 100 páginas. \$1.50.
Segunda edición. 1950. 12 x 18 cm. 100 páginas. \$1.50.

Quinta edición. 1950. 12 x 18 cm. 100 páginas. \$1.50.
Segunda edición. 1950. 12 x 18 cm. 100 páginas. \$1.50.

Quinta edición. 1950. 12 x 18 cm. 100 páginas. \$1.50.
Segunda edición. 1950. 12 x 18 cm. 100 páginas. \$1.50.

Quinta edición. 1950. 12 x 18 cm. 100 páginas. \$1.50.
Segunda edición. 1950. 12 x 18 cm. 100 páginas. \$1.50.

Quinta edición. 1950. 12 x 18 cm. 100 páginas. \$1.50.
Segunda edición. 1950. 12 x 18 cm. 100 páginas. \$1.50.

Quinta edición. 1950. 12 x 18 cm. 100 páginas. \$1.50.
Segunda edición. 1950. 12 x 18 cm. 100 páginas. \$1.50.

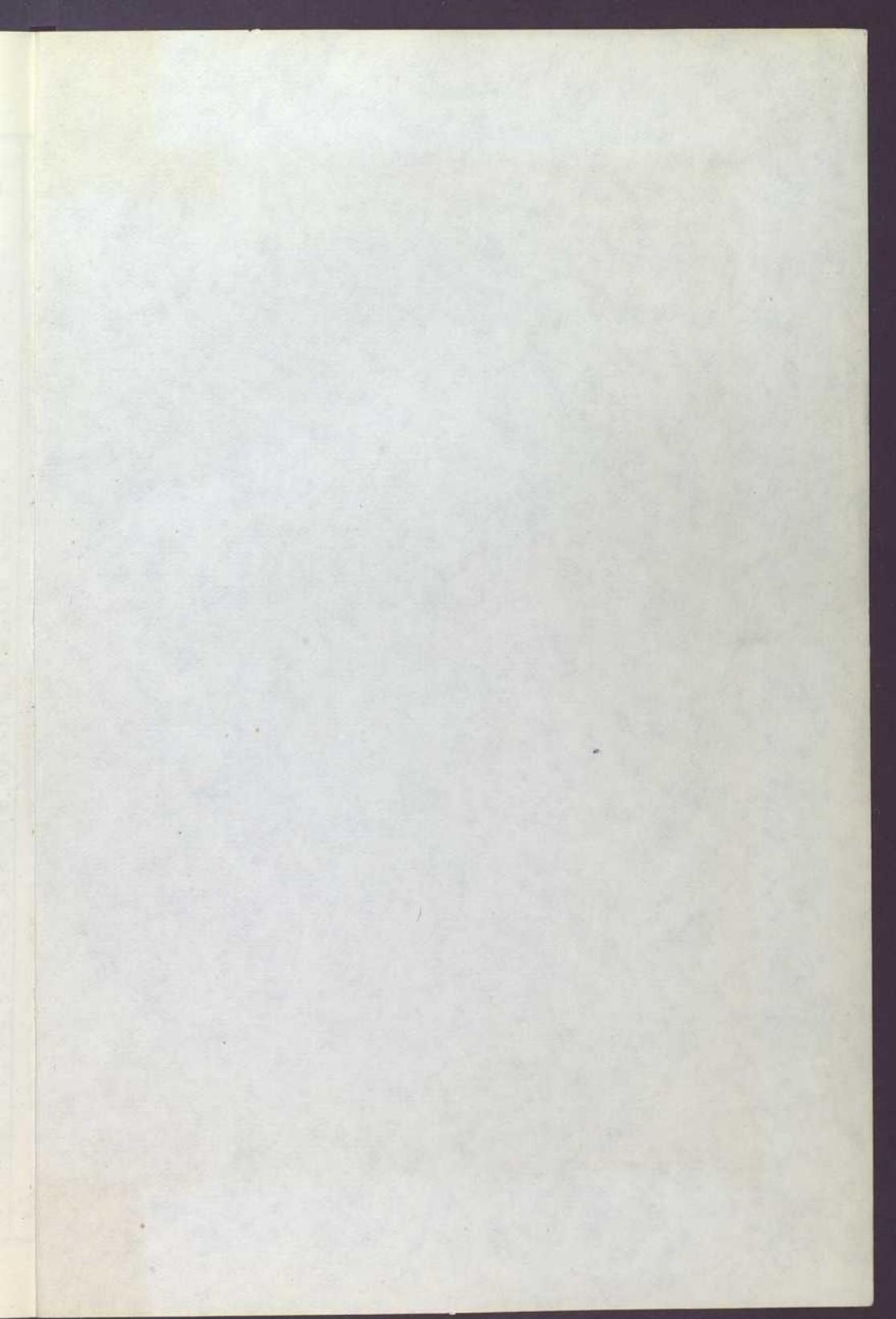
Quinta edición. 1950. 12 x 18 cm. 100 páginas. \$1.50.
Segunda edición. 1950. 12 x 18 cm. 100 páginas. \$1.50.

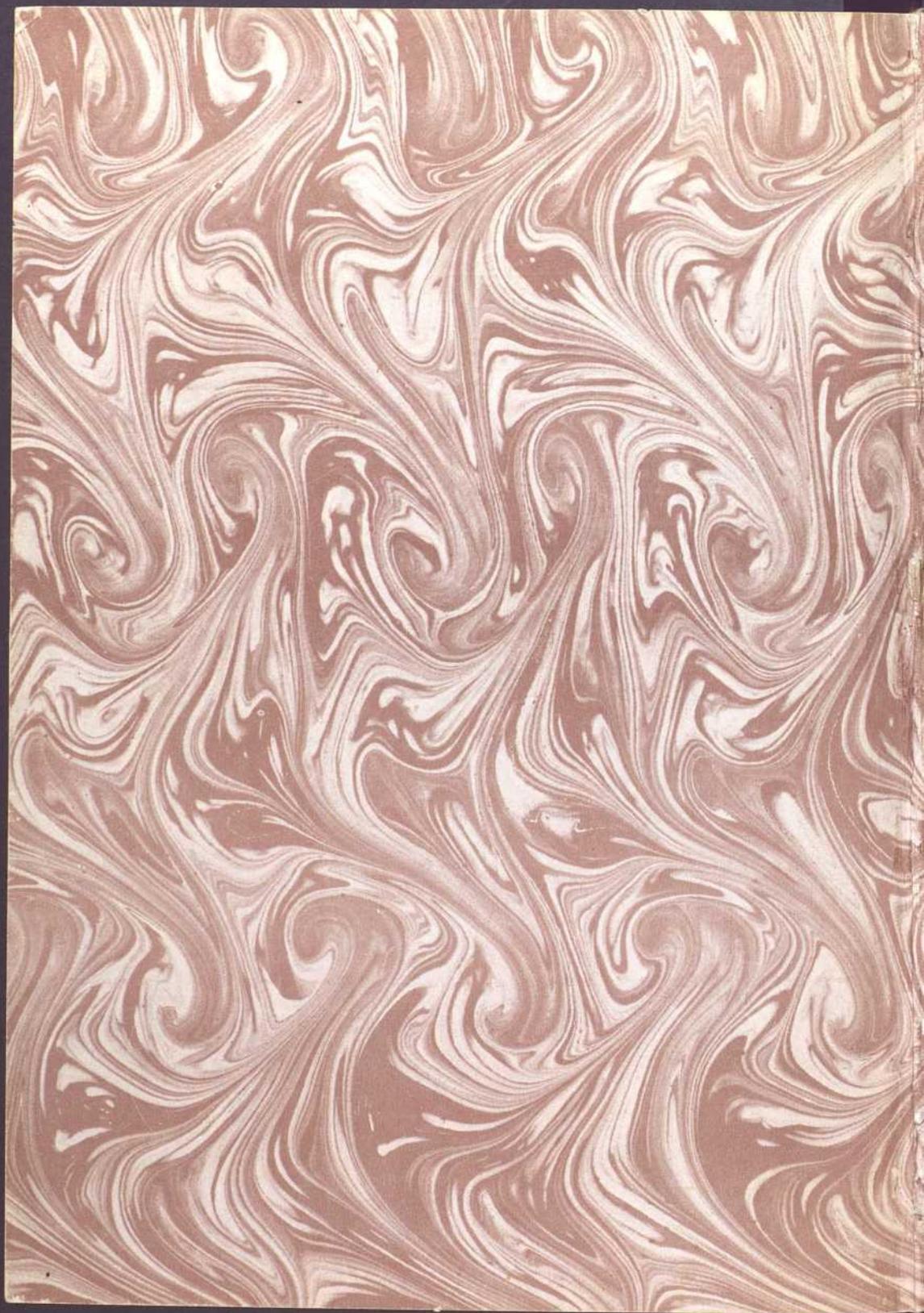
LOGARITMOS

Números naturales												Partes proporcionales									Números naturales
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
	10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37	
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34	56	
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31	57	
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29	58	
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27	59	
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25	60	
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24	61	
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22	62	
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21	63	
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20	64	
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19	65	
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18	66	
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17	67	
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17	68	
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16	69	
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15	70	
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15	71	
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14	72	
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14	73	
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13	74	
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13	75	
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12	76	
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12	77	
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12	78	
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11	79	
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11	80	
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11	81	
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10	82	
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10	83	
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10	84	
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10	85	
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9	86	
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9	87	
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9	88	
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9	89	
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9	90	
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8	91	
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8	92	
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8	93	
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8	94	
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8	95	
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8	96	
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7	97	
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7	98	
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7	99	

LOGARITMOS

ales		Números naturales											Partes proporcionales								
			0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
33	37	55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
30	34	56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
28	31	57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
26	29	58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
24	27	59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
22	25	60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
21	24	61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
20	22	62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
19	21	63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
18	20	64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
17	19	65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
16	18	66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
15	17	67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
15	17	68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
14	16	69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
14	15	70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
13	15	71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
13	14	72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
12	14	73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
12	13	74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
11	13	75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
11	12	76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
11	12	77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
10	12	78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
10	11	79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9026	1	1	2	2	3	3	4	4	5
10	11	80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
10	11	81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
9	10	82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
9	10	83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
9	10	84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
9	10	85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
8	9	86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
8	9	87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
8	9	88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
8	9	89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
8	9	90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
7	8	91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
7	8	92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
7	8	93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
7	8	94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
7	8	95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
7	8	96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
7	7	97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
6	7	98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
6	7	99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	4	4







BIBLIOTECA PÚBLICA DE TERUEL

Red de Bibliotecas de Aragón



1437286

N.R.:11101

D-2462 Titn:217402

FEPLER

PRINCIPIOS DE
QUIMICA

D-2462