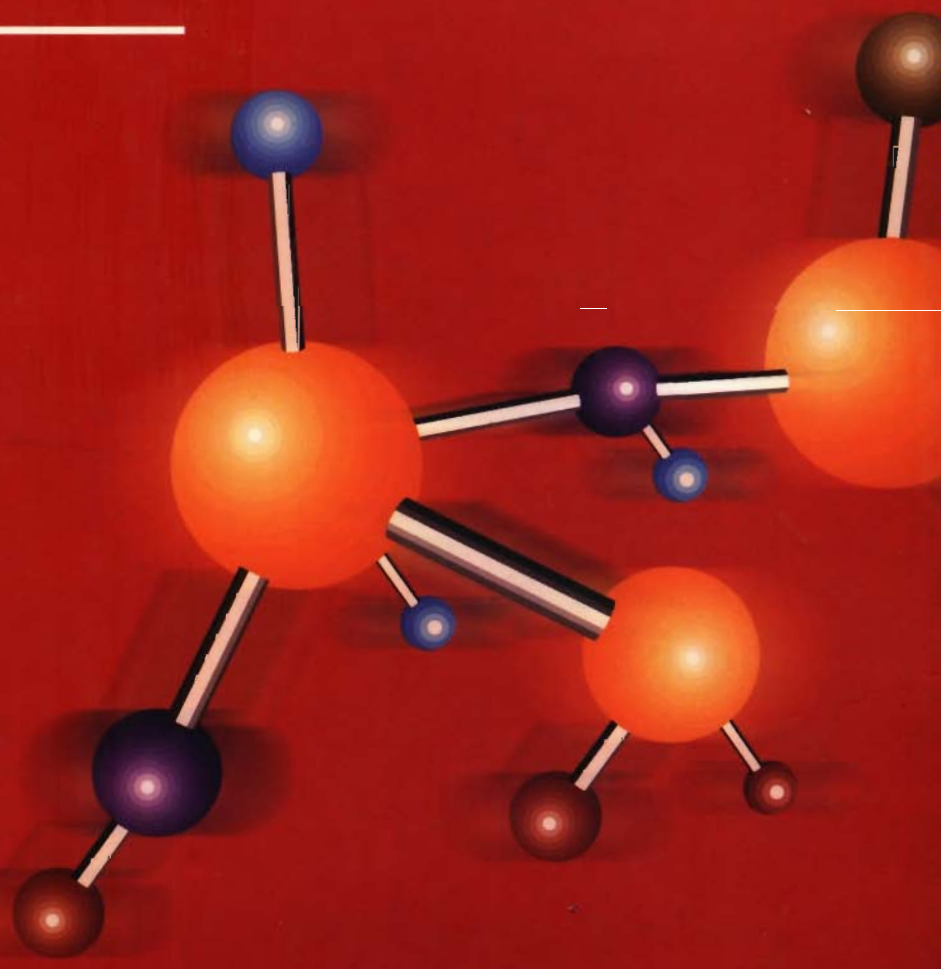
# QUÍMICA

## ESTRUCTURA Y DINÁMICA



James N. Spencer
George M. Bodner
Lyman H. Rickard

CECSA

# QUÍMICA:
## ESTRUCTURA Y DINÁMICA

**JAMES N. SPENCER**
*Franklin y Marshall College*

**GEORGE M. BODNER**
*Universidad de Purdue*

**LYMAN H. RICKARD**
*Universidad de Millersville*

PRIMERA EDICIÓN
MÉXICO, 2000

**COMPAÑÍA EDITORIAL CONTINENTAL**

**Para establecer comunicación con nosotros puede hacerlo por:**

**correo:**
Renacimiento 180, Col. San Juan Tlihuaca, Azcapotzalco, 02400, México, D.F.

**fax pedidos:**
(015) 561 4063 • 561 5231

**e-mail:**
info@patriacultural.com.mx

**home page:**
http://www.patriacultural.com.mx

Título original de la obra:
*Chemistry: structure and dynamics: core text / James N. Spencer, George M. Bodner, Lyman H. Rickard.*

ISBN 0-471-05387-2

Traducción autorizada por:
© 1999, John Wiley & Sons, Inc.
All rights reserved.

Traducción:
Virgilio González Pozo
Perito traductor

Revisión técnica:
M. en Q. María del Carmen González Cortés
Coord. Tronco General de DCBI
UAM-Azcapotzalco

Ing. José Clemente Reza García
Profesor titular de química de la ESIQIE
Instituto Politécnico Nacional

Dr. Javier Ramírez A.
Profesor de planta Departamento de Ciencias Básicas
ITESM-Campus Estado de México

Gerente divisional: Javier Enrique Callejas
Coordinadora editorial: Alma Sámano Castillo
Editora: Elisa Pecina Rosas
Coordinadora de edición: Carmen Paniagua Gómez
Coordinador de producción: Jorge Manzano Olmos
Diseño de interiores: Guillermo Rodríguez Luna
Diseño de portada: José Antonio Alfaro Nieto

*Química: estructura y dinámica*
Derechos reservados respecto a la edición en español:
© 1999, James N. Spencer, George M. Bodner, Lyman H. Rickard.
© 2000, GRUPO PATRIA CULTURAL, S.A. DE C.V.
bajo el sello de Compañía Editorial Continental
Renacimiento 180, Colonia San Juan Tlihuaca,
Delegación Azcapotzalco, Código Postal 02400, México, D.F.

Miembro de la Cámara Nacional de la Industria Editorial
Registro núm. 43

ISBN 970-24-0038-4

Queda prohibida la reproducción o transmisión total o parcial del contenido de la presente obra en cualesquiera formas, sean electrónicas o mecánicas, sin el consentimiento previo y por escrito del editor.

Impreso en México
Printed in Mexico

**Primera edición: 2000**

# P R E F A C I O

La División de Educación Química, de la Sociedad Química Americana reconoció, en 1989, la necesidad de impulsar el desarrollo de planes alternativos de estudio de introducción a la química. Para llenar esta necesidad fue creada la Fuerza de Tarea sobre el Plan de Estudios de Química General. Nosotros fuimos miembros de esa Fuerza, y nuestro libro, *Química: Estructura y dinámica* es a lo que llegamos.

Este texto impulsa la innovación en la enseñanza de la química general, al presentar materiales flexibles que permiten a los profesores elaborar un plan de estudios a la medida, adecuado para sus alumnos. Logramos esta flexibilidad usando una estructura nuclear y modular. El texto contiene el núcleo y los apéndices de los capítulos. Los módulos se encuentran en el CD para el alumno. (Para mayor información sobre este CD comunicarse al departamento editorial). El núcleo tiene los fundamentos que necesitan todos los alumnos para prepararse para los programas de licenciatura en los que el curso de química es prerrequisito. Si seleccionan los temas de los apéndices de capítulo y los módulos, los profesores pueden amoldar su curso para satisfacer las necesidades de sus alumnos en particular.

El texto se escribió para alumnos que tomen química elemental para proseguir en ciencias y en matemáticas. Sin embargo, su flexibilidad lo hace apropiado para la mayor parte de cursos elementales de química. Basados en dos criterios hemos decidido cuáles conceptos incluir en el núcleo. En primer lugar, los conceptos deben ser los bloques fundamentales para comprender la química: conceptos que proporcionen la base tanto para el núcleo como para los módulos. En segundo lugar, *los alumnos* deben darse cuenta de que esos conceptos tienen aplicación directa en sus licenciaturas o en sus carreras.

*Química: Estructura y dinámica* se caracteriza por las siguientes propiedades exclusivas:

- **Brevedad.** El núcleo contiene unas 600 páginas, y 75 páginas de apéndices de capítulo.
- **Flexibilidad.** Los módulos y los apéndices de capítulo se pueden agregar al núcleo para tener un plan de estudio que cumpla con las necesidades de los alumnos en cada institución educativa.
- **Actualidad.** Para introducir el material se usan nuevos modelos y métodos actuales para comprender los conceptos químicos que todavía no aparecen en textos tradicionales.
- **Temas unificadores.** Para enlazar el material nuclear en un todo unificado se usan los temas principales.
- **Material balanceado.** En todo el texto se usan ejemplos de química orgánica y bioquímica para tener una exposición más equilibrada de todas las áreas de la química.
- **Naturaleza conceptual.** Se hace más hincapié sobre preguntas y problemas conceptuales al final de los capítulos. Se presenta una gran selección de problemas tradicionales, pero están suplementados con problemas de concepto, y con preguntas para discusión en las que se pide a los alumnos explicar, describir o sugerir experimentos.
- **Descripción de casos.** En el núcleo se ha incluido un capítulo sobre análisis químicos, único en los textos elementales. En este capítulo se presentan descripciones de casos para presentar a los alumnos los métodos y herramientas con los que los químicos resuelven problemas en el mundo real.

## EL NÚCLEO

Los textos tradicionales presentan conceptos y principios aislados, con poca relación, si es que la hay, entre cada concepto o principio y el resto del material. En *Química: Estructura y dinámica* se usan temas unificadores para integrar los temas del núcleo.

- El tema *proceso de la ciencia* incorpora datos experimentales en discusiones que en los textos tradicionales se presentan como el *producto* del proceso científico. Nuestro objetivo es dar a los alumnos la evidencia que les permita comprender por qué los químicos creen en lo que hacen.
- Un segundo tema es el de las interrelaciones entre la química en las escalas macroscópica y microscópica. Este tema se desarrolla para ayudar a los alumnos a entender por qué y cómo los químicos hacen observaciones a escala macroscópica para comprender el mundo microscópico de los átomos y moléculas, para después usar la idea resultante de la estructura y propiedades microscópicas para explicar, predecir y, lo más importante, controlar las propiedades macroscópicas de la materia.
- Las estructuras atómica y molecular se desarrollan al principio del texto, para emplearlas en forma repetida después y ayudar a que los alumnos comprendan las propiedades físicas y químicas de la materia.

El capítulo final del núcleo presenta a los alumnos los tipos de problemas reales que los químicos pueden ayudar a resolver, y los instrumentos que usan para hacerlo. Aunque la mayoría de los alumnos de un curso normal de introducción a la química no son especialistas en química, muchos de ellos necesitarán relacionarse con químicos en sus carreras. La mayor parte de esas interacciones implicarán análisis de muestras. Este capítulo presenta información acerca de cómo se analizan las muestras, y algunos de los métodos principales que usan los químicos. Se utilizaron descripciones de casos que representan problemas en una diversidad de campos para presentar los problemas del mundo real. Este capítulo no pretende hacer hicapié en el análisis instrumental ni en la interpretación de espectros, sino hacer que los instrumentos no parezcan cajas negras misteriosas y que la interpretación de los espectros no parezca arte de magia.

## LOS APÉNDICES DE CAPÍTULO Y LOS MÓDULOS

Los apéndices de capítulo amplían el material del núcleo. Por ejemplo, el capítulo sobre enlazamiento, describe las estructuras de Lewis, la geometría molecular y el concepto de polaridad. A continuación hay un apéndice donde se incluyen la hibridación, la teoría del enlace de valencia y la teoría del orbital molecular. Los módulos se diseñan para introducir nuevos temas, como la bioquímica, la química de los polímeros, la química nuclear y la química de coordinación.

El método núcleo-módulo tiene ciertas ventajas sobre los textos tradicionales de 1000 páginas, y sobre los textos nuevos, más breves. Cuando se usan los textos tradicionales, hay que saltarse secciones y hasta capítulos. Esto puede ser desalentador para aquellos alumnos que dependan mucho del libro para comprender los materiales nuevos, porque con frecuencia, se explican temas posteriores en el texto aplicando conceptos que se han omitido. El libro *Química: Estructura y dinámica* evita este problema, porque desarrolla los módulos sobre los conceptos presentados en el núcleo. El núcleo contiene todos los conceptos requeridos en los módulos.

## MODELOS NUEVOS

Los modelos nuevos que se utilizan en este texto se pueden dividir en tres tipos: 1) modelos activados por datos, 2) modelos que reflejan los conceptos actuales de las teorías químicas, y 3) mo-

delos que facilitan a los alumnos comprender los conceptos tradicionales. Un ejemplo de un modelo activado por datos que hace las veces de tema unificador del proceso de la ciencia, mediante la demostración a los alumnos de cómo se pueden usar los datos para formar modelos, es el desarrollo de las configuraciones electrónicas partiendo de datos experimentales sobre fotoelectrones. Este método da a los alumnos una base concreta, y sin embargo científicamente correcta, sobre la que pueden fundamentar su comprensión de la configuración electrónica, en comparación con el uso de los números cuánticos, que es más abstracto. Otro ejemplo de este tipo de modelos es el empleo de datos experimentales y de la representación gráfica de ellos para desarrollar las leyes de los gases. Una vez desarrollada la teoría cinético molecular, se usa en el texto para proporcionar una base consistente para comprender la temperatura, el calor y los procesos de equilibrio.

Entre los modelos que reflejan las ideas actuales de las teorías químicas se encuentra la sustitución de la teoría de repulsión de pares de electrones en capa de valencia para pronosticar la geometría molecular, por el modelo más reciente del dominio electrónico de Gillespie, así como el uso de triángulos de tipo de enlace para explicar la interrelación del enlazamiento covalente, iónico y metálico. A continuación, los triángulos de tipo de enlace se usan en el texto para ayudar a explicar las propiedades físicas y químicas de los compuestos, y para pronosticar las propiedades de materiales nuevos.

Para facilitar la comprensión del alumno, en el texto también se utilizan nuevos modelos para presentar conceptos familiares en formas innovadoras. Por ejemplo, las entalpias de combinación de átomos reemplazan a las entalpias de formación. Como la química se ocupa de la formación y la ruptura de enlaces, se hacen cálculos termoquímicos usando las energías de ruptura de enlaces reactivos para producir átomos en fase gaseosa, así después permite la combinación de esos átomos par que formen moléculas del producto. En el método de la entalpía de formación que se encuentra en la mayor parte de los textos tradicionales, los estados estándar son los elementos en sus estados estables de agregamiento. Este concepto interpone a otro entre el alumno y la idea de que las reacciones químicas liberan o absorben calor por la formación y ruptura de enlaces. La principal fortaleza del método de combinación de átomos es el uso del poderoso modelo visual de los reactivos que se descomponen en átomos gaseosos, para después recombinarse y formar productos. La ventaja de este método es que siempre se necesita alimentar energía para romper enlaces, mientras que la formación de enlaces produce energía. Los profesores acostumbrados a concebir a los cambios de entalpía desde el punto de vista de entalpías de formación podrán pensar, al principio, que este método es horrible. Sin embargo, de acuerdo con nuestra experiencia, los alumnos encuentran que este método es mucho más fácil de visualizar que el de las entalpías de formación.

Una de las ventajas principales del método de combinación de átomos es que se usan los mismos estados estándar y los mismos diagramas de reacción para todos los parámetros termodinámicos. Era tradicional usar entropías, por la tercera ley, junto con entalpias basadas en estados estándar elementales para explicar la energía libre. No obstante, el uso de las entropías y la tercera ley se basa en un concepto diferente, y el estado estándar confunde todavía más a los alumnos. El método de combinación de átomos indica en forma clara a los alumnos el origen de las entropías de las sustancias y, debido a la relación directa con las entalpias y las energías libres, hace que todos esos conceptos sean más accesibles a los alumnos.

Otro ejemplo del uso de modelos que reflejan las ideas actuales de las teorías químicas es la introducción de las energías promedio de electrón de valencia, calculadas con datos de fotoemisión y que describen lo firmemente que un átomo sujeta a sus electrones. Los valores de energías promedio se utilizan para pronosticar cuáles elementos formarán cationes, y cuáles formarán aniones, y también para explicar la diagonal en la tabla periódica que separa a los metales de los no metales. A continuación se usan las energías promedio de electrón de valencia para desarrollar el concepto de electronegatividad, dando así a los alumnos un significado más concreto de la electronegatividad. No sólo los alumnos desarrollan el concepto de electronegatividad a partir de los mismos datos que los que se usan para determinar la estructura electrónica de los átomos, sino también ven cómo se relacionan las electronegatividades con los números de oxidación, con las

cargas parciales y con las cargas formales. Este tema se desarrolla en todo el texto, y proporciona un hilo unificador para la oxidación-reducción, las estructuras de resonancia y la polaridad.

## USO DEL TEXTO NUCLEAR Y LOS MÓDULOS

El texto nuclear consiste en 15 capítulos. Con la excepción del capítulo 12, los demás capítulos fueron diseñados para aprenderse en orden. En el capítulo 2 se explica la mol, las ecuaciones químicas, la molaridad y la estequiometría. Esta información se presenta al principio en el texto, para aquellos profesores que en forma tradicional la explican al principio de su curso. Sin embargo, el concepto de mol sólo se usa en forma cualitativa en los capítulos 3 al 5. No se requieren cálculos con moles ni estequiometría sino hasta el capítulo 6. La molaridad y la estequiometría de soluciones no se necesitan sino hasta el capítulo 8. Los profesores pueden optar por explicar partes del capítulo 2 al avanzar en su plan de estudios.

El núcleo se puede suplementar con los apéndices de capítulo llamados Temas especiales (al final de los capítulos 1, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11, 12 y 14), o con los módulos del CD para el alumno. Los apéndices de capítulo amplían los temas nucleares que se encuentran en sus respectivos capítulos. El material en esos apéndices se puede saltar, a discreción del profesor, porque los capítulos nucleares siguientes sólo dependen de los conceptos explicados en los anteriores. Los temas que se describen en los capítulos nucleares y en sus apéndices respectivos están en la tabla de contenido.

Aunque los módulos están en el CD del alumno, se pueden intercalar en distintos puntos del texto, que dependen del material nuclear necesario en los módulos. La tabla siguiente es una lista de los capítulos nucleares que son necesarios para cada módulo.

**Prerrequisitos para módulos**

| *Módulo* | *Capítulos nucleares requeridos* |
|---|---|
| Bioquímica | Capítulo 11 y Química orgánica; Grupos funcionales |
| Equilibrios de iones complejos | Capítulo 11 |
| Ciencia de materiales | Capítulo 9 |
| Química de los no metales | Capítulo 12 |
| Química nuclear | Capítulo 14 |
| Química orgánica: estructura y nomenclatura de los hidrocarburos | Capítulo 7, apéndices de los capítulos 3 y 4 |
| Química orgánica: grupos funcionales | Módulo de Estructura y nomenclatura |
| Química orgánica: mecanismos de reacción | Módulo de Grupos funcionales |
| Química de polímeros | Capítulo 7 y módulo de Química orgánica: Grupos funcionales, apéndices de los capítulos 3 y 4 |
| Solubilidades de equilibrio | Capítulo 11 |
| Química de los metales de transición | Capítulo 5, apéndices de los capítulos 3 y 4 |

## AL ALUMNO

Este texto, *Química: Estructura y dinámica* es distinto de casi todos los que se consiguen en la actualidad acerca de química elemental. Comprende un núcleo de material, que forma una base para comprender los conceptos fundamentales de la química, y presenta nuevos modelos para enseñar los conceptos familiares, en formas que deben facilitar su comprensión. En todo el texto hay temas constantes que enlazan a muchos temas aparentemente aislados.

Los capítulos de este libro están diseñados para leerlos en forma lineal, de principio a fin, y no para leer un tema individual en cada capítulo. Es importante contestar las Preguntas de repa-

so y resolver los Ejercicios a medida que los encuentre en la lectura. A veces se presentan importantes conceptos nuevos en las Preguntas de repaso y en los Ejercicios. Además, al contestar las Preguntas de repaso y resolver los Ejercicios, su lectura cambiará de pasiva a activa. Las Preguntas de repaso lo ayudarán a determinar si comprendió lo que acaba de leer. Las respuestas a las Preguntas de repaso se pueden encontrar en el Apéndice D. Los ejercicios son problemas parecidos a los que se encuentran al final del capítulo. En el Apéndice C se encuentran soluciones a algunos problemas de final del capítulo. Resuelva los problemas de final de capítulo y después compare sus respuestas en el Apéndice C.

## SUPLEMENTOS

***Chemistry; A Guided Inquiry (Química, una investigación guiada)***, escrito por Richard S. Moog y John J. Farell, del Franklin and Marshall College. Este suplemento facilita la implementación del aprendizaje cooperativo en química general, y se puede usar como parte de una sección de seminario, como libro de trabajo o como un medio de intercambiar opiniones con los alumnos en clase. Usa todos los métodos nuevos de *Química: Estructura y dinámica* y tiene asignaciones de problema tomadas del texto nuclear. El libro es una investigación guiada en la que se usan datos, descripciones escritas, modelos y figuras, para desarrollas conceptos químicos.

***Discovering Chemistry (Descubriendo la química)***, por Ram Lamba, Jesus Monzon, George Bodner, George Lisensky, Brock Spencer, Laura Parmentier y Nancy Kerner. Este manual de laboratorio contiene una serie de prácticas en forma de descubrimientos, para usarse en química general, muy distinto a las prácticas tradicionales. El objetivo de estos experimentos es lograr un equilibrio entre proceso y contenido de la química, impulsando a los alumnos a que diseñen y efectúen experimentos al meditar y discutir las implicaciones de los experimentos que efectuaron, o de los datos que reunieron. Este manual de laboratorio permite a los alumnos percibir a la química tal como lo hacen los químicos profesionales, dentro de un ambiente dentro del que también construyen conocimientos conceptuales.

***Manual del profesor***, preparado por Jim Spencer, Lyman Rickard y Jim Hovick. Aquí se describe el material del texto nuclear que difiere de los textos más tradicionales, porque se enfoca en cómo se puede utilizar en forma óptima el método de presentación del texto. Contiene soluciones completas de todos los problemas del texto, y también más descripciones de caso. Se presenta más información sobre fotoelectrones, parámetros de combinación de átomos, triángulos de tipo de enlace, energías promedio de electrones de valencia y cálculos de carga parcial.

***Banco de pruebas***, por George Bodner. Este banco contiene más de 600 preguntas de opción múltiple y respuesta breve, diseñadas para un curso elemental de química.

***Banco de pruebas computarizado***, disponible en versiones para Mac y para IBM. Es la versión computarizada del banco de pruebas impreso.

***Sitio en la red***, http://www.wiley.com/specer, que incluirá material diverso para el instructor, incluyendo información adicional sobre el texto, el *Instructor's Manual* y el *Test Bank*. Entre las secciones amenas para los alumnos están preguntas en línea, con respuestas y con tutoriales interactivos, que se enfocan hacia los conceptos más difíciles del curso.

***CD del profesor***, que contendrá fotografías a cuatro colores, ilustraciones del texto, películas breves de técnicas de laboratorio, el *Instructor's Manual* y el *Test Bank*.

***CD del alumno***, donde se encontrará el texto de los capítulos modulares, fotos a todo color, ilustraciones y un glosario de términos importantes.

## RECONOCIMIENTOS

Hay muchas personas que contribuyeron en este libro de texto. En primer lugar están todos los miembros de la Fuerza de Trabajo del Plan de Estudios de Química General, sin cuyas aportaciones e ideas nunca se hubiera iniciado este libro. También estamos en deuda con todos los revisores:

| | |
|---|---|
| Linda Allen | Louisiana State University |
| Dennis M. Anjo | Cal State, Long Beach |
| Chris Bailey | Wells College |
| Jay Bardole | Vincennes University |
| Elisabeth Bell-Loncella | University of Pittsburg, Johnstown |
| Sheila Cancella | Raritan Valley Community College |
| David A. Cleary | Gonzaga University |
| Martin Cowie | University of Alberta |
| Michael Doyle | Trinity University |
| Robert Eierman | University of Wisconsin–Eau Claire |
| William Evans | University of California, Irvine |
| Keith Hansen | Lamar University |
| Lee Hansen | Brigham Young University |
| Tom Gilbert | Northeastern University |
| L. Peter Gold | Pennsylvnia State University |
| Stan Grenda | University of Nevada, Las Vegas |
| Eugene Grimley III | Elon College |
| Mark Iannone | Millersville University |
| Keith Kester | Colorado College |
| Leslie Kinsland | University of Southwestern Louisiana |
| Nancy Konigsberg-Kerner | University of Michigan, Ann Arbor |
| David Lewis | Colgate University |
| Robert Loeschen | California State University, Long Beach |
| Baird Lloyd | Miami University of Ohio |
| David MacInnes Jr. | Guilfor College |
| Doug Martin | Sonoma State University |
| Claude Mertzenich | Luther College |
| Patricia Metz | Texas Tech University |
| Susan Morante | Mont Royal College |
| Edward Paul | Stockton College |
| E. B. Robertson | University of Calgary |
| Doug Rustad | Sonoma State University |
| William Stanclift | Northern Virginia Community College, Annandale |
| Wayne E. Steinmetz | Pomona College |
| Robert L. Swofford | Wake Forest University |
| Sandra Turchi | Millersville University |
| John Woolcock | Indiana University of Pennsylvania |
| Andrew Zanella | Claremont College |

Agradecemos las contribuciones especiales de John Farrell y Rick Moog, del Franklin and Marshall College; Ron Gillespie de la Universidad McMaster; Dudley Herschback de la Universidad Harvard; Lee Allen de la Universidad Princeton; Gordon Sproul, de la Universidad de Carolina del Sur en Beaufort; Bert Schiffer, alumno del Franklin and Farshall College, y a Jim Hovick de la Universidad de Carolina del Norte en Charlotte.

Nos complace agradecer especialmente el apoyo y la ayuda del equipo de John Wiley and Sons, Inc. Nuestra editora, Nedah Rose, nos guió y animó al escribir el texto; apreciamos su apoyo a este texto nuevo y diferente de química elemental. También Jennifer Yee y Alicia Solis atendieron incontables detalles.

Por último, a Kathy, Lynette y a Killer, en deuda con ellos por su paciencia y ánimos.

James N. Spencer George M. Bodner Lyman H. Rickard

# C O N T E N I D O


CAPÍTULO 1
## ELEMENTOS Y COMPUESTOS *1*

1.1 Química: una definición *1*
1.2 Propiedades físicas y químicas *3*
1.3 Elementos, compuestos y mezclas *4*
1.4 Pruebas de la existencia de los átomos *8*

*Investigación en la década de 1990: Microscopia de barrido por tunelaje 8*

1.5 La estructura de los átomos *9*
1.6 Símbolos de los átomos *10*
1.7 Número atómico y número de masa *11*
1.8 Isótopos *12*
1.9 Iones *13*
1.10 Iones poliatómicos *15*
1.11 Predicción de las fórmulas de los compuestos iónicos *16*
1.12 La tabla periódica *18*
1.13 Metales, no metales y semimetales *20*
Problemas *21*

TEMAS ESPECIALES
1A.1 Cifras significativas *24*
1A.2 Conversión de unidades *27*

CAPÍTULO 2
## La mol: el enlace entre los mundos macroscópico y microscópico de la química *29*

2.1 Los mundos macroscópico, atómico y simbólico de la química *30*
2.2 La masa de un átomo *30*
2.3 La mol como puente entre las escalas macroscópica y atómica *33*
2.4 La mol como conjunto de átomos *35*
2.5 Conversión de gramos en moles y en cantidad de átomos *37*
2.6 La mol como conjunto de moléculas *39*
2.7 Porcentaje en masa *42*
2.8 Determinación de la fórmula de un compuesto *43*
2.9 Análisis elemental *45*
2.10 Soluto, solvente y solución *47*
2.11 Concentración de una solución *48*
2.12 Molaridad como forma de contar partículas en solución *48*
2.13 Diluciones *50*
2.14 Relaciones químicas y la ley de la conservación de átomos *51*
2.15 Las ecuaciones químicas como representación de las reacciones químicas *51*
2.16 Dos aspectos de las ecuaciones químicas: moléculas en contraste de moles *52*
2.17 Balanceo de ecuaciones químicas *53*
2.18 Relaciones molares y ecuaciones químicas *57*
2.19 Estequiometría *59*

*Investigación en la década de 1990: La estequiometría del analizador de aliento 60*

2.20 Las tuercas y tornillos de los reactivos limitantes *61*
2.21 Estequiometría de soluciones *66*
Problemas *69*

CAPÍTULO 3
## LA ESTRUCTURA DEL ÁTOMO *81*

3.1 El modelo del átomo según Rutherford *81*
3.2 Partículas y ondas *83*
3.3 La luz y otras formas de radiación electromagnética *85*
3.4 Espectros atómicos *86*
3.5 Cuantización de la energía *87*
3.6 El modelo del átomo según Bohr *89*
3.7 Los estados de energía del átomo de hidrógeno *90*
3.8 La energía de la primera ionización *93*
3.9 El modelo de capas *95*
3.10 El modelo de capas y la tabla periódica *98*
3.11 Espectroscopia de fotoelectrones y la estructura de los átomos *99*
3.12 Configuraciones electrónicas a partir de espectroscopia de fotoelectrones *100*
3.13 Los orbitales y el principio de exclusión de Pauli *107*
3.14 Predicción de configuraciones electrónicas *109*

3.15 Configuraciones electrónicas y la tabla periódica *110*
3.16 Configuraciones electrónicas y las reglas de Hund *112*
3.17 Propiedades ondulatorias del electrón *113*
3.18 Los tamaños de los átomos: radios metálicos *115*
3.19 Los tamaños de los átomos: radios covalentes *116*
3.20 Los tamaños relativos de los átomos y sus iones *117*
3.21 Tendencias en los radios iónicos *119*
3.22 Energías de ionización segunda, tercera, cuarta y superiores *119*
3.23 Energía promedio del electrón de valencia (EPEV) *122*
3.24 Energía promedio del electrón de valencia y carácter metálico *123*
Problemas *125*

TEMAS ESPECIALES
3A.1 Reglas de las combinaciones permitidas de números cuánticos *134*
3A.2 Capas y subcapas de orbitales *136*
Problemas *139*

CAPÍTULO 4
EL ENLACE COVALENTE *141*
4.1 Electrones de valencia *142*
4.2 El enlace covalente *144*
4.3 ¿Cómo se enlazan los átomos cuando comparten sus electrones? *144*
4.4 Empleo de estructuras de Lewis para comprender la formación de enlaces *146*
4.5 Trazado de estructuras de esqueleto *147*
4.6 Método paso a paso para escribir las estructuras de Lewis *148*
4.7 Moléculas que no parecen apegarse a la regla del octeto *150*
4.8 Longitudes de enlace *153*
4.9 Híbridos de resonancia *155*
4.10 Electronegatividad *157*
4.11 Carga parcial *160*
4.12 Carga formal 161
4.13 Las formas de las moléculas 165
*Investigación en la década de 1990: Las formas de las moléculas* *166*
4.14 Predicción de las formas de las moléculas (el modelo de dominio electrónico) *167*
4.15 El papel de los electrones no enlazados en el modelo de dominio electrónico *171*
4.16 Ángulos de enlace *175*
4.17 La diferencia entre enlaces polares y moléculas polares *176*
Problemas 179

TEMAS ESPECIALES
4A.1 Las formas de los orbitales *186*
4A.2 Teoría del enlace de valencia *187*
4A.3 Orbitales atómicos híbridos *189*
4A.4 Moléculas con enlaces dobles y triples *192*
4A.5 Teoría de los orbitales moleculares *193*
Problemas *198*

CAPÍTULO 5
ENLACES IÓNICOS Y METÁLICOS *201*
5.1 Los metales activos *201*
5.2 Metales de los grupos principales y sus iones *204*
5.3 No metales de grupo principal y sus iones *205*
5.4 Metales de transición y sus iones *207*
5.5 Predicción de los productos de reacciones que producen compuestos iónicos *208*
5.6 Óxidos, peróxidos y superóxidos *210*
5.7 El enlace iónico *211*
5.8 Estructuras de los compuestos iónicos *212*
5.9 Enlaces metálicos *215*
5.10 Relación entre enlaces iónicos, covalentes y metálicos *216*
5.11 Triángulos de tipos de enlace *221*
5.12 Limitaciones de los triángulos de tipos de enlace *224*
5.13 Números de oxidación *225*
5.14 Cálculo de los números de oxidación *228*
5.15 Reacciones de oxidación-reducción *231*
5.16 Nomenclatura *233*
Problemas *237*

CAPÍTULO 6
GASES 245
6.1 Temperatura 246
6.2 Temperatura como propiedad de la materia 246
6.3 Los estados de la materia 248
6.4 Elementos o compuestos gaseosos a temperatura ambiente 248
6.5 Las propiedades de los gases 249
6.6 Diferencia entre presión y fuerza 251
6.7 Presión atmosférica 253
6.8 La ley de Boyle 256
6.9 La ley de Amontons 258
6.10 La ley de Charles 260
6.11 La ley de Gay-Lussac 262
6.12 Hipótesis de Avogadro 262
6.13 La ecuación del gas ideal 264
6.14 Cálculos con la ley de gas ideal: parte I 265
6.15 Cálculos con la ley de gas ideal: parte II 269
6.16 Ley de Dalton de las presiones parciales 271
6.17 La teoría cinético molecular 274
6.18 Explicación de las leyes de los gases con la teoría cinético molecular 276
Problemas 278

TEMAS ESPECIALES
6A.1 Leyes de Graham de difusión y efusión 285
6A.2 La teoría cinético molecular y las leyes de Graham 287
6A.3 Desviaciones del comportamiento de gas ideal: la ecuación de van der Waals 288
6A.4 Análisis de las constantes de van der Waals 292
Problemas 292

CAPÍTULO 7
FORMACIÓN Y RUPTURA DE ENLACES 295
7.1 Energía 295
7.2 Calor 299
7.3 El calor y la teoría cinético molecular 299
7.4 La primera ley de la termodinámica 300
7.5 Funciones de estado 306
7.6 La entalpía de un sistema 306
7.7 Entalpías de reacción 308
7.8 La entalpía como función de estado 312
7.9 Entalpías de reacción de estado estándar 313
7.10 Cálculo de las entalpías de reacción 314
7.11 Entalpías de combinaciones de átomos 315
7.12 Uso de las entalpías de combinación de átomos para investigar reacciones químicas 322
7.13 Longitud de enlace y entalpía de combinación de átomos 324
Problemas 325

TEMAS ESPECIALES
7A.1 Ley de Hess 332
7A.2 Entalpías de formación 333
Problemas 339

CAPÍTULO 8
LÍQUIDOS Y SOLUCIONES 343
8.1 La estructura de gases, líquidos y sólidos 343
8.2 Fuerzas intermoleculares 345
8.3 Intensidades relativas de las fuerzas intermoleculares 350
8.4 Teoría cinética de los líquidos 353
8.5 Presión de vapor de un líquido 354
8.6 Punto de fusión y punto de congelación 358
8.7 Punto de ebullición 359
8.8 Calor específico 361
8.9 Puentes de hidrógeno y las propiedades anómalas del agua 364
8.10 Soluciones: lo semejante disuelve a lo semejante 365
8.11 Por qué algunos sólidos se disuelven en agua 369
8.12 Solubilidades de equilibrio 372
8.13 Reglas de solubilidad 375
8.14 Moléculas hidrofílicas e hidrofóbicas 376
8.15 Jabones, detergentes y agentes para lavado en seco 378
Problemas 381

TEMAS ESPECIALES
8A.1 Propiedades coligativas *388*
8A.2 Depresión de la presión parcial de un solvente *390*
8A.3 Elevación del punto de ebullición *392*
8A.4 Descenso del punto de congelación *395*
Problemas *397*

CAPÍTULO 9
SÓLIDOS *399*
9.1 Sólidos *399*
9.2 Sólidos moleculares y cristalinos covalentes *400*
9.3 Sólidos iónicos *403*
9.4 Sólidos metálicos *406*
9.5 Propiedades físicas debidas a la estructura de los metales *407*
9.6 Semimetales (o metaloides) *408*
9.7 La búsqueda de materiales nuevos *409*
*Investigación en la década de 1990: Búsqueda de superconductores de alta temperatura* *412*
9.8 La estructura de los metales y otros sólidos monoatómicos *413*
9.9 Los números de coordinación y las estructuras de los metales *417*
9.10 Celdas unitarias: la unidad repetitiva más simple en un cristal *418*
9.11 Medición de la distancia entre partículas en una celda unitaria *420*
9.12 Determinación de la celda unitaria de un cristal *420*
9.13 Cálculo del tamaño de un átomo o ion *422*
Problemas *425*

CAPÍTULO 10
INTRODUCCIÓN A LA CINÉTICA Y AL EQUILIBRIO *429*
10.1 Reacciones que no llegan a terminarse *429*
10.2 Reacciones en fase gaseosa *431*
10.3 La velocidad de una reacción química *434*
10.4 La teoría de colisiones para reacciones en fase gaseosa *436*
10.5 Ecuaciones de la constante de equilibrio *439*
10.6 Cocientes de reacción: una forma para decidir si una reacción está en equilibrio *443*
10.7 Cambios de concentración cuando una reacción llega al equilibrio *446*
10.8 Hipótesis ocultas que facilitan los cálculos del equilibrio *450*
10.9 Efecto de la temperatura sobre una constante de equilibrio *455*
10.10 Principio de Le Châtelier *456*
10.11 Reacciones de equilibrio donde intervienen sólidos y líquidos puros *460*
10.12 El principio de Le Châtelier y el proceso Haber *462*
Problemas *464*

TEMAS ESPECIALES
10A.1 Regla práctica para demostrar la validez de las hipótesis *475*
10A.2 ¿Qué hacer cuando falla la aproximación? *477*
Problemas *480*

CAPÍTULO 11
ÁCIDOS Y BASES *483*
11.1 Propiedades de los ácidos y las bases *483*
11.2 Definición de ácidos y bases según Arrhenius *484*
11.3 Definición de ácidos y bases según Brønsted-Lowry *485*
11.4 Pares conjugados ácido-base *487*
11.5 El papel del agua en el modelo de Brønsted *489*
11.6 ¿Hasta qué punto se disocia el agua para formar iones? *491*
11.7 El pH como medida de la concentración de iones $H_3O^+$ *494*
11.8 Fuerzas relativas de ácidos y bases *498*
11.9 Fuerzas relativas de pares de ácido y base conjugados *503*
11.10 Fuerzas relativas de pares de ácidos y bases *504*
11.11 Relación entre estructura y fuerzas relativas de ácidos y bases *506*
11.12 Cálculos de pH con ácidos fuertes *511*
11.13 Cálculos de pH con ácidos débiles *512*
11.14 Cálculos de pH con bases *517*
11.15 Mezclas de ácidos y bases *522*
11.16 Soluciones amortiguadoras y capacidad amortiguadora *523*
11.17 Capacidad amortiguadora y curvas de pH en titulación *527*
Problemas *530*

TEMAS ESPECIALES
11A.1 Ácidos dipróticos *540*
11A.2 Bases dipróticas *544*
11A.3 Ácidos tripróticos *547*
11A.4 Compuestos que podrían ser ácidos o bases *551*
Problemas *553*

CAPÍTULO 12
REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN *555*
12.1 Reacciones comunes de oxidación-reducción *555*
12.2 Determinación de los números de oxidación *557*
12.3 Reconocimiento de las reacciones de oxidación-reducción *558*
12.4 Celdas electroquímicas *562*
12.5 Agentes oxidantes y reductores *565*
12.6 Fuerzas relativas de los agentes oxidantes y reductores *566*
12.7 Potenciales de celda estándar *570*
12.8 Celdas electroquímicas en condiciones no estándar *572*
12.9 Acumuladores y baterías *573*
Problemas *576*

TEMAS ESPECIALES I
12AI.1 Celdas electrolíticas *585*
12AI.2 Electrólisis del NaCl fundido *585*
12AI.3 Electrólisis del NaCl acuoso *587*
12AI.4 Electrólisis del agua *589*
12AI.5 Ley de Faraday *590*
12AI.6 Corrosión galvánica y protección catódica *593*
Problemas *596*

TEMAS ESPECIALES II
12AII.1 Celdas electroquímicas en condiciones no estándar: la ecuación de Nernst *599*
12AII.2 Balanceo de ecuaciones de oxidación-reducción *603*
12AII.3 Reacciones redox en soluciones ácidas *603*
12AII.4 Reacciones redox en soluciones básicas *607*
12AII.5 Reacciones redox moleculares *609*
Problemas *611*

CAPÍTULO 13
TERMODINÁMICA QUÍMICA *617*
13.1 Procesos químicos y físicos espontáneos *617*
13.2 La entropía como medida del desorden *619*
13.3 La entropía y la segunda ley de la termodinámica *620*
13.4 Entropías de reacción de estado estándar *624*
13.5 La tercera ley de la termodinámica *624*
13.6 Cálculo de cambios de entropía en reacciones químicas *626*
13.7 Energía libre de Gibbs *632*
13.8 Efecto de la temperatura sobre la energía libre de una reacción *637*
13.9 Precauciones con las sobresimplificaciones *638*
13.10 Energías libres de reacción de estado estándar *639*
13.11 Equilibrios expresados en presiones parciales *640*
13.12 Interpretación de datos de energías libres de reacción de estado estándar *642*
13.13 Relación entre la energía libre y las constantes de equilibrio *643*
13.14 Dependencia de las constantes de equilibrio respecto a la temperatura *648*
Problemas *652*

CAPÍTULO 14
CINÉTICA *661*
14.1 Las fuerzas que controlan una reacción química *661*
14.2 Cinética química *663*
14.3 ¿Es constante la velocidad de reacción *664*
14.4 Velocidades de reacción instantáneas *666*
14.5 Leyes de velocidad y constantes de velocidad *667*
14.6 Una analogía física de los sistemas cinéticos *669*
14.7 La ley de velocidad y la estequiometría de una reacción *671*
14.8 Orden y molecularidad *672*
14.9 Teoría de colisiones en reacciones químicas *674*
14.10 Los mecanismos de las reacciones químicas *677*
14.11 Reacciones de orden cero *678*
14.12 Determinación del orden de una reacción a partir de velocidades de reacción *679*

14.13 La forma integrada de las leyes de velocidad de primero y segundo órdenes *672*
14.14 Determinación del orden de una reacción con la forma integrada de las leyes de velocidad *685*
14.15 Reacciones de primer orden entre dos reactivos *687*
14.16 La energía de activación de las reacciones químicas *688*
14.17 Catalizadores y velocidades de reacciones químicas *690*
14.18 Determinación de la energía de activación de una reacción *692*
14.19 Cinética de reacciones catalizadas por enzimas *694*
Problemas *696*

TEMAS ESPECIALES
14A.1 Deducción de las leyes integradas de velocidad *709*

CAPÍTULO 15
ANÁLISIS QUÍMICO *711*
15.1 Métodos de análisis *711*
15.2 Separación de mezclas *712*
15.3 El caso del aceite de oliva *712*
15.4 El gran miedo a las manzanas de 1989 *716*
15.5 Combate al crimen con la química *722*
15.6 Interacción de la radiación electromagnética con la materia: espectroscopia *727*
15.7 El misterio del Río Fox *729*
15.8 Un alcohol graso descolorido *732*
15.9 La búsqueda de nuevos compuestos *739*
15.10 La búsqueda del Paso del Noroeste - la Expedición Franklin *743*
15.11 Los gatos muertos *745*
Problemas *747*

APÉNDICE A
A.1 Sistemas de unidades *A-1*
*Sistema inglés* *A-1*
*Sistema métrico* *A-2*
*Unidades de medición SI (Sistema Internacional)* *A-3*
*Unidades derivadas SI* *A-4*
*Unidades fuera del SI* *A-4*
A.2 Incertidumbre en la medición *A-4*
*Errores sistemáticos y aleatorios* *A-5*
*Exactitud y precisión* *A-6*
A.3 Cifras significativas *A-7*
*Suma y resta con cifras significativas* *A-7*
*Multiplicación y división con cifras significativas* *A-8*
*Diferencia entre mediciones y definiciones* *A-8*
*Redondeo* *A-9*
A.4 La notación científica *A-9*
A.5 El tratamiento gráfico de los datos *A-11*

APÉNDICE B
Tabla B.1 Valores de algunas constantes fundamentales *B-1*
Tabla B.2 Algunos factores de conversión *B-2*
Tabla B.3 Presión de vapor del agua *B-2*
Tabla B.4 Radios de átomos e iones *B-3*
Tabla B.5 Energías de ionización *B-6*
Tabla B.6 Afinidades electrónicas *B-9*
Tabla B.7 Electronegatividades *B-10*
Tabla B.8 Constantes de equilibrio para disociación de ácido *B-11*
Tabla B.9 Constantes de equilibrio para ionizaciones de bases *B-12*
Tabla B.10 Constantes de equilibrio del producto de solubilidad *B-13*
Tabla B.11 Constantes de equilibrio de formación de complejos *B-14*
Tabla B.12 Potenciales estándar de reducción *B-15*
Tabla B.13 Entalpías de disociación de enlace *B-18*
Tabla B.14 Entalpías, energías libres y entropías de estado estándar de combinación de átomos *B-19*
Tabla B.15 Configuraciones electrónicas de los primeros 86 elementos *B-28*

APÉNDICE C
Respuestas a problemas seleccionados *C-1*

APÉNDICE D
Respuestas de preguntas de repaso *D-1*

CRÉDITOS DE FOTOGRAFÍAS *P-1*

ÍNDICE DEL TEXTO DE NÚCLEO I-1

CAPÍTULO

# 1

# ELEMENTOS Y COMPUESTOS

1.1 Química: una definición
1.2 Propiedades físicas y químicas
1.3 Elementos, compuestos y mezclas
1.4 Pruebas de la existencia de los átomos
***Investigación en la década de 1990:*** *Microscopia de barrido por tunelaje*
1.5 La estructura de los átomos
1.6 Símbolos de los átomos
1.7 Número atómico y número de masa
1.8 Isótopos
1.9 Iones
1.10 Iones poliatómicos
1.11 Predicción de las fórmulas de los compuestos iónicos
1.12 La tabla periódica
1.13 Metales, no metales y semimetales (metaloides)

## 1.1 QUÍMICA: UNA DEFINICIÓN

Parece lógico comenzar un libro de esta naturaleza con la pregunta: ¿qué es química? La mayoría de los diccionarios definen a la química como *la ciencia que estudia la composición, la estructura y las propiedades de las sustancias, y las reacciones por las que una de éstas se convierte en otra.* Sin embargo, conocer la definición de la química no equivale a comprender lo que significa.

Quizá la mejor manera de comprender la naturaleza de la química es examinar ejemplos de lo que no es química. En 1921, un grupo del Museo Estadounidense de Historia Natural comenzó a excavar en un sitio arqueológico en la Colina Hueso del Dragón, cerca del pueblo de Chou-k'outien, a unos 55 km al sureste de Beijing, China. Los fósiles que se encontraron en este sitio se asignaron a una nueva especie, *Homo erectus pekinensis*, al que se le conoce como Hombre de Pekín. De acuerdo con las excavaciones, parece que desde hace al menos medio millón de años los humanos han conocido lo suficiente acerca de las propiedades de las piedras como para fabricar herramientas, y han podido aprovechar las reacciones químicas que intervienen en la combustión para cocinar sus alimentos. Pero aun la interpretación más liberal no nos permitiría decir que esto es química, por la ausencia de pruebas de que estas reacciones o procesos se hayan controlado.

La capacidad de controlar la transformación de una sustancia en otra se puede rastrear hasta el origen de dos tecnologías diferentes: la fabricación de cerveza y la metalurgia. La cerveza se ha estado fabricando desde hace al menos 12,000 años, desde que se cultivaron los primeros granos de cereal, y el proceso de extraer metales de sus menas se ha practicado desde al menos hace 6000 años, cuando el cobre fue producido por primera vez al calentar la malaquita, uno de sus minerales.

Pero fabricar cerveza enterrando cebada hasta germinarla y dejar después que las plántulas fermenten al aire no es química. Tampoco lo es extraer cobre metálico de uno de sus minerales, porque este proceso se efectuaba sin comprender lo que sucedía ni por qué sucedía. Aun el descubrimiento, alrededor de 3500 a. de C., de que al mezclar cobre con 10 a 12% de estaño se obtenía un nuevo metal más duro que el cobre, y sin embargo más fácil de fundir y moldear, no fue química. La preparación del bronce fue un gran avance en la metalurgia, pero no permitió comprender cómo preparar otros metales.

Entre los siglos VI y III a. de C., los filósofos griegos trataron de construir un modelo teórico del comportamiento del mundo natural. Decían que el mundo estaba formado de cuatro sustancias primarias, o *elementales*: fuego, aire, tierra y agua. Esas sustancias diferían en dos propiedades: caliente y frío, y seco y húmedo. El fuego era caliente y seco, el aire era caliente y húmedo; la tierra era fría y seca y el agua era fría y húmeda.

Este modelo fue el primer paso hacia la comprensión de las propiedades y composiciones de las distintas sustancias, y de las reacciones que convierten una sustancia en otra. Pero todavía le faltan algunos de los elementos de la química moderna. Este modelo podría explicar ciertas observaciones acerca de cómo se comportaba el mundo natural, pero no podría pronosticar nuevas observaciones ni comportamientos. También se basaba en especulación pura. De hecho, a sus autores no les interesaba usar los resultados de experimentos para probar el modelo.

La química moderna se basa en ciertos principios generales.

- **Una de las metas de la química es reconocer pautas en los comportamientos de sustancias diferentes.** Como ejemplo de esto tenemos a las observaciones de Antoine Lavoisier, en 1794, de que muchas sustancias que se queman en el aire ganan peso.
- **Una vez reconocida una pauta, se debe poder desarrollar un modelo que explique las observaciones.** Lavoisier llegó a la conclusión de que las sustancias que se queman en el aire se combinan con el oxígeno atmosférico, y forman productos que pesan más que el material de partida.
- **Esos modelos nos deben permitir la predicción del comportamiento de otras sustancias.** Dimitri Mendeléiev, en 1869, usó su modelo del comportamiento de los elementos conocidos para predecir las propiedades de elementos que todavía no se habían descubierto.
- **Hasta donde sea posible, los modelos deben ser cuantitativos.** No sólo deben predecir qué sucederá, sino cuánto.
- **Los modelos deben permitir predicciones que se puedan probar en forma experimental.** La tabla periódica de Mendeléiev fue aceptada por otros químicos, por la concordancia entre sus pronósticos y los resultados de experimentos basados en esos pronósticos.

En esencia, *la química es una ciencia experimental.* Un experimento juega dos papeles importantes. Forma la base de observaciones que definen los problemas que deben explicar las teorías, y proporciona una forma de comprobar la validez de las nuevas teorías. En este libro se subraya una presentación experimental de la química. Siempre que es posible, presenta la base experimental de la química, antes que las explicaciones teóricas de las observaciones.

## 1.2 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

La **composición** de una sustancia se puede describir en función de la cantidad y los tipos de átomos que contiene. El arreglo de los átomos en el espacio tridimensional se llama **estructura** de la sustancia. Lo que se conoce como vitamina $B_{12}$ se describe con la fórmula $C_{63}H_{88}N_{14}O_{14}P-Co$, que indica que cada molécula contiene 63 átomos de carbono, 88 de hidrógeno, 14 de nitrógeno, 14 de oxígeno, uno de fósforo y uno de cobalto. El arreglo de los átomos se describe en función de las estructuras, como la que se ve en la figura 1.1.

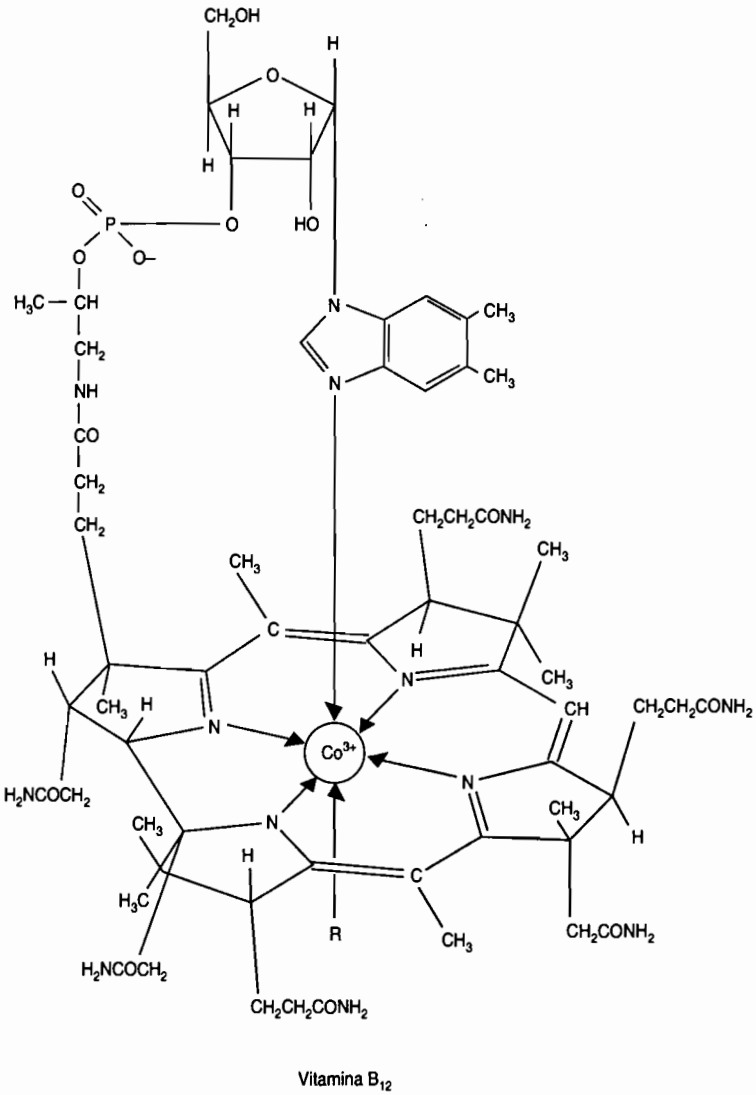



**FIGURA 1.1** La estructura de la vitamina $B_{12}$.

Las **propiedades** de una sustancia son sus características. Por ejemplo, el butano es un líquido cuando está a presión dentro de un encendedor de cigarrillos, pero es un gas a temperatura ambiente, cuando la presión es la atmosférica. En presencia de una chispa, el butano producirá una llama. Las propiedades características de una sustancia se dividen en dos categorías: físicas y químicas. Las **propiedades físicas** de una sustancia son las propiedades características que se pue-

den observar sin cambiar la composición de la sustancia, como por ejemplo, el hecho de que el butano es un gas a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Entre otras propiedades físicas de una sustancia se encuentran el color, la dureza, la densidad, la presión de vapor, el punto de fusión y el punto de ebullición. Aunque el aspecto de una sustancia cambia al fundirla o cuando hierve, su composición no cambia. Continúa habiendo la misma cantidad de átomos, con la misma relación entre ellos, cuando un sólido se convierte en un líquido, o un líquido en un gas.

Las **propiedades químicas** de una sustancia se observan cuando se efectúa una reacción química. Por ejemplo, el hecho de que el butano arda en presencia de oxígeno y una chispa, es una de las propiedades químicas más importantes de esta sustancia. Durante la reacción, el butano se transforma en dos nuevas sustancias: dióxido de carbono y agua. En la tabla 1.1 se ve una lista de varias propiedades físicas y químicas comunes.

**TABLA 1.1 Ejemplos de propiedades físicas y químicas**

| | |
|---|---|
| La densidad del plomo es 11.34g/cm$^3$ | Física |
| La leche se agria | Química |
| El azufre es amarillo | Física |
| La gasolina es inflamable | Química |
| El hierro se oxida | Química |
| El azúcar se funde a 185 °C | Física |
| Los diamantes son duros | Física |

## 1.3 ELEMENTOS, COMPUESTOS Y MEZCLAS

La **materia** se define como todo lo que tiene masa y ocupa espacio. Todas las sustancias con las que nos encontramos, sean naturales o sintéticas, son materia. La materia se puede clasificar en sustancias puras y mezclas, como se ve en la figura 1.2. Las sustancias puras se pueden subdividir en las categorías de elementos y compuestos.

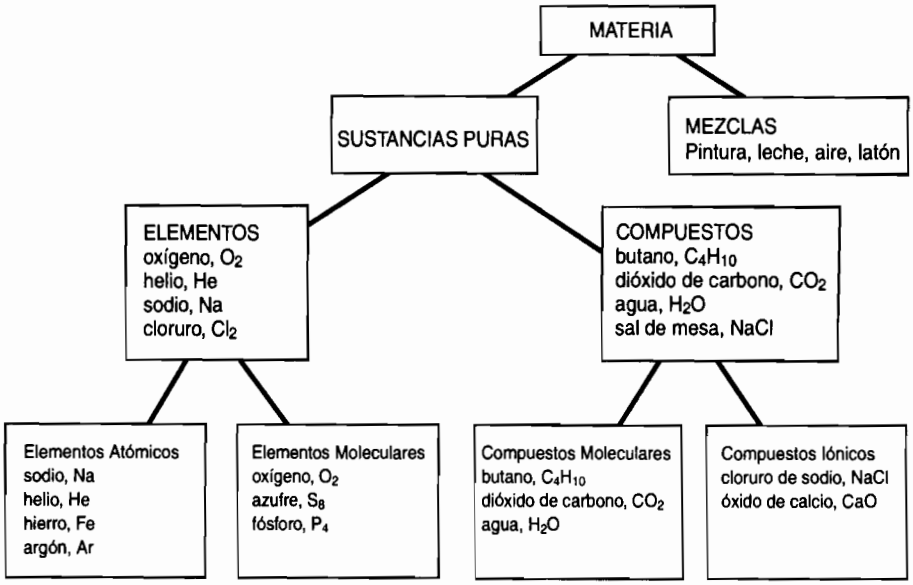



**FIGURA 1.2** Clasificación de la materia.

Una **sustancia pura** tiene composición constante. Por ejemplo, el agua siempre contiene 88.81% en peso de oxígeno. Las sustancias puras también tienen propiedades químicas y físicas constantes. El agua se congela exactamente a 0°C, y hierve exactamente a 100°C, a presión atmosférica. La composición y las propiedades de una sustancia pura son iguales, independientemente de dónde se encuentre. Cuando es pura, la sal de un salero tiene la misma composición de la sal extraída de minas muy profundas, o la que se obtiene evaporando el agua de mar. No importa de dónde provenga la sal, siempre contiene 1.54 veces más de cloro, en peso, que de sodio. Como siempre tiene la misma composición, tiene las mismas propiedades químicas y físicas.

Las **mezclas**, como por ejemplo una taza de café, tienen distintas composiciones de una muestra a otra, y en consecuencia sus propiedades son variables. Si el lector degusta el café, habrá notado que el que toma en su casa, en la cafetería de la escuela y en una cafetería no son iguales. Varían en su aspecto, aroma y sabor, debido a diferencias en la composición de la bebida.

Las sustancias puras se pueden clasificar en elementos y compuestos. Los **elementos** son sustancias que sólo contienen una especie de átomos. Al editarse este libro se habían descubierto 109 elementos. Entre ellos hay varias sustancias con las que el lector está familiarizado, como el oxígeno en la atmósfera, el aluminio en el papel de aluminio, el hierro en los clavos, el cobre en los conductores eléctricos y el mercurio en los termómetros. Los elementos son los componentes con los cuales están formadas todas las demás sustancias. Imagine el lector que corta a la mitad una pieza de oro metálico, y que a continuación repite este proceso una y otra vez. En teoría, debemos terminar al llegar a un solo átomo de oro. Si tratáramos de dividir ese átomo a la mitad, obtendríamos algo que ya no retiene propiedad alguna del oro. Un **átomo**, en otras palabras, se puede definir como la partícula más pequeña de un elemento que tiene todas las propiedades de ese elemento.

Los **compuestos**, o **sustancias**, como el agua o la sal de mesa, contienen más de un elemento, combinado químicamente en proporciones fijas. El agua está formada por los elementos hidrógeno y oxígeno. La sal de mesa está formada por los elementos sodio y cloro. Los 109 elementos intervienen en diversas combinaciones para formar más de 6 millones de compuestos conocidos, y con ellos se pueden formar muchos más que todavía no se conocen. Si tratáramos de dividir un compuesto, como el agua, en partes infinitesimalmente pequeñas, al final llegaríamos a tener una sola molécula de agua, que contiene dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno. Esa molécula, si se continúa dividiendo, se descompondría en sus átomos individuales. En este punto ya no estaríamos manejando agua. Una **molécula** es un grupo de átomos enlazados entre sí, que existe en forma de una partícula discreta. Un compuesto molecular está formado por partículas eléctricamente neutras. La composición de un compuesto molecular se puede representar por una **fórmula química**, como las que muestra la figura 1.3. Los subíndices, en una fórmula química, representan las cantidades relativas de átomos que contiene el compuesto. Cuando no hay su-

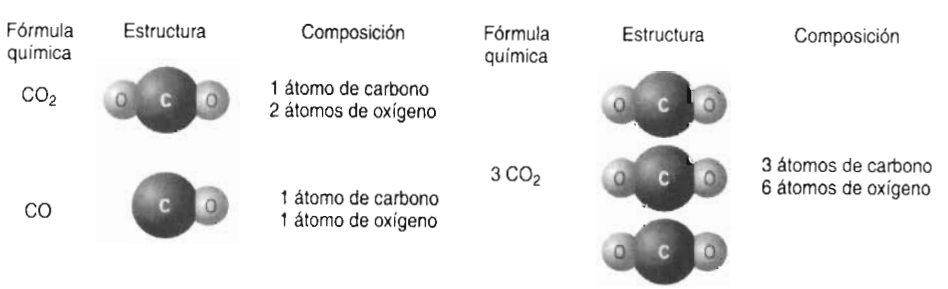



**FIGURA 1.3** La composición de una sustancia se representa por medio de una fórmula. La fórmula $CO_2$ representa a una molécula que contiene un átomo de carbono y dos átomos de oxígeno. La fórmula CO indica que esa molécula está formada por un átomo de carbono y uno de oxígeno. El coeficiente 3, que aparece antes de $CO_2$, indica que hay tres moléculas de $CO_2$, con un total de tres átomos de carbono y seis de oxígeno.

bíndice, como en el caso del carbono en el $CO_2$, se supone un valor de uno. Así, la fórmula $CO_2$ representa a una molécula que contiene un átomo de carbono y dos átomos de oxígeno.

Se pueden combinar los mismos elementos en distintas relaciones, y producir compuestos totalmente distintos. El dióxido de carbono, $CO_2$, es el gas que se produce en la respiración; exhalamos $CO_2$. También, el carbono y el oxígeno se pueden combinar para formar monóxido de carbono, CO, un gas muy tóxico. En este compuesto, la relación entre carbono y oxígeno es de 1:1.

Se usan coeficientes antes de las fórmulas químicas para representar la cantidad de unidades presentes de un compuesto. Si deseamos describir las tres moléculas de $CO_2$ que se ven en la figura 1.3, debemos escribir 3 $CO_2$.

Un segundo tipo de compuestos es el de **compuestos iónicos**, que están formados por partículas con cargas eléctricas positivas y negativas, las cuales forman una red tridimensional, y no son partículas discretas como en las moléculas. También se puede representar un compuesto iónico con una fórmula química. Esa fórmula consiste en la relación mínima de números enteros de partículas positivas y negativas en la red tridimensional. El NaCl y el CaO que están listados en la figura 1.2 son ejemplos de fórmulas químicas de compuestos iónicos.

También los elementos pueden existir en forma de moléculas, pero esas moléculas están compuestas por átomos idénticos. Por ejemplo, el oxígeno que respiramos está formado por moléculas que contienen dos átomos de oxígeno, $O_2$ (Fig. 1.4). Las moléculas del elemento fósforo están formadas por cuatro átomos de fósforo ($P_4$), y el azufre elemental contiene moléculas formadas por ocho átomos de azufre ($S_8$). La figura 1.2 ilustra las relaciones entre las clasificaciones de la materia.

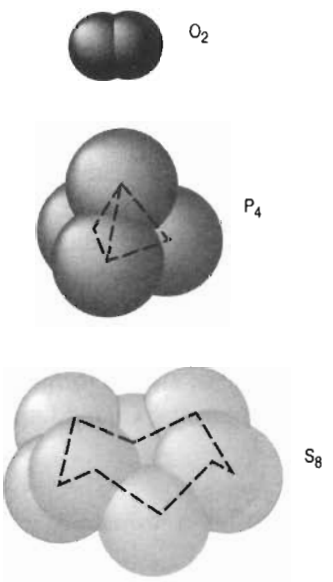



**FIGURA 1.4** Algunos elementos no metálicos también pueden formar moléculas. A temperatura ambiente, el oxígeno existe en forma de moléculas de $O_2$, el fósforo forma moléculas de $P_4$ y el azufre forma moléculas cíclicas de $S_8$.

**Pregunta de repaso**

Describa la diferencia entre los símbolos 8 S y $S_8$.

Los elementos y los compuestos se consideran sustancias puras, porque tienen propiedades y composición constantes. En consecuencia, una sustancia no se puede clasificar como elemento o compuesto basándose en sus propiedades físicas (Fig. 1.5). La única forma de determinar si una sustancia es elemento o compuesto es tratar de descomponerla en sustancias más simples. Los elementos se pueden descomponer sólo en un tipo de átomo.

Si una sustancia se puede descomponer en más de un tipo de átomo, es un compuesto. Por ejemplo, el agua se puede descomponer en los elementos hidrógeno y oxígeno, haciendo pasar por ella una corriente eléctrica, como se ve en la figura 1.6. En forma parecida, la sal se puede descomponer en sus elementos, sodio y cloro, haciendo pasar la corriente eléctrica a través de una muestra fundida. En la tabla 1.2 se pueden ver ejemplos de elementos, compuestos y mezclas comunes.

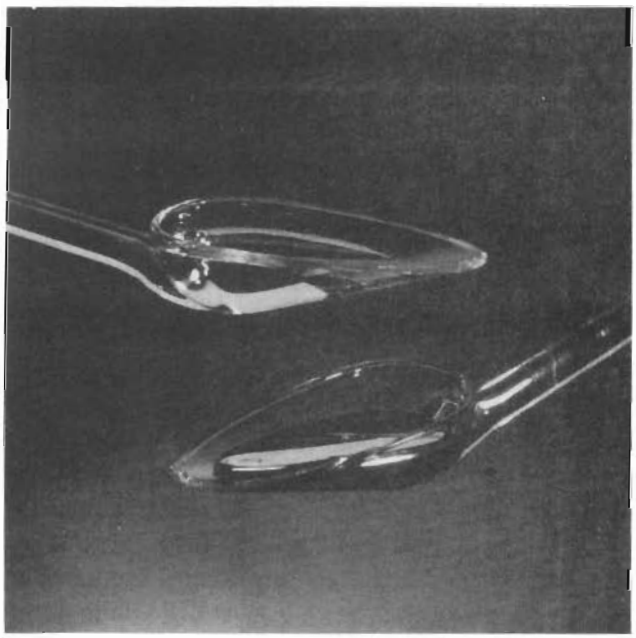


**FIGURA 1.5** No se aprecia, por su aspecto, que el líquido de la izquierda es un compuesto, agua, y el de la derecha es un elemento, mercurio metálico.

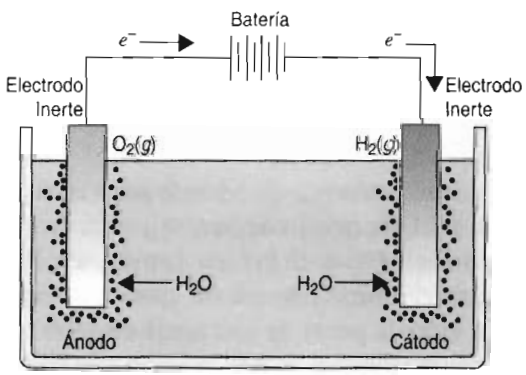



**FIGURA 1.6** La electrólisis del agua da como resultado la producción de oxígeno gaseoso e hidrógeno gaseoso.

**TABLA 1.2 Ejemplos de elementos, compuestos y mezclas**

| | |
|---|---|
| Oxígeno gaseoso | Elemento |
| Dióxido de carbono gaseoso | Compuesto |
| Gasolina | Mezcla |
| Agua destilada | Compuesto |
| Agua potable | Mezcla |
| Azúcar | Compuesto |
| Cereal con pasas para desayuno | Mezcla |

## 1.4 PRUEBAS DE LA EXISTENCIA DE LOS ÁTOMOS

La mayoría de los alumnos que comienzan un curso de química ya creen en los átomos. Sin embargo, vacilan cuando se les pide demostrar esa creencia. De acuerdo con nuestros sentidos, los átomos no existen. La atmósfera en la que vivimos se siente como un fluido continuo. No nos sentimos bombardeados por choques con partículas individuales de aire. El agua que tomamos parece un fluido continuo. Podemos tomar un vaso de agua, verter la mitad, dividir a la mitad el agua que queda, y repetir una y otra vez este proceso, sin alcanzar, aparentemente, el punto en el que es imposible dividirla una vez más. Como nuestros sentidos nos dicen que la materia es continua, no debe sorprender que el debate acerca de la existencia de los átomos se remonte hasta los antiguos griegos, y que continuara hasta muy avanzado el siglo xx.

De experimentos con gases, posibles a partir del inicio del siglo xx, John Dalton propuso un modelo del átomo, en 1803, basado en las hipótesis siguientes:

- La materia está formada por átomos que son indivisibles e indestructibles.
- Todos los átomos de un elemento son idénticos.
- Los átomos de distintos elementos tienen pesos y propiedades químicas distintas.
- Los átomos de elementos diferentes se combinan en proporciones sencillas de números enteros, para formar compuestos.
- Los átomos no se pueden crear ni destruir. Cuando una sustancia se descompone, los átomos quedan sin cambio.

Las hipótesis de Dalton forman la base de la teoría atómica moderna. Sin embargo, con experimentos recientes se ha demostrado que no todos los átomos de un elemento son exactamente iguales, y que los átomos se pueden descomponer formando partículas subatómicas. Sólo hasta hace poco se ha podido disponer de pruebas directas de la existencia de los átomos. Mediante el microscopio de barrido por tunelaje (o de barrido y filtración cuántica), desarrollado en la década de 1980, se ha podido, finalmente, observar y hasta manipular átomos individuales.

### *Investigación en la década de 1990*

#### *Microscopia de barrido por tunelaje*

Un artículo donde se describía una nueva técnica, llamada *microscopia de barrido por tunelaje*, se publicó en 1982, firmado por un grupo de científicos del Laboratorio de Investigación de IBM en Zurich [G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Geber y E. Weibel, *Physical Review Letters*, **49**, 57 (1982)].[1] Este artículo se basaba en trabajos anteriores, en el mismo laboratorio, que demostraron que la magnitud de la corriente que pasaba entre la punta de una aguja de tungsteno metálico y la superficie de platino metálico, sobre la que se movía la aguja, era muy sensible a la distancia entre las dos. En su artículo de 1982, los investigadores de IBM demostraron cómo se podía usar esa información para estudiar la superficie del metal. A medida que la punta de tungsteno se mueve sobre la superficie que se estudia, se le hacía subir y bajar lo necesario para mantener constante la corriente. A continuación, se registraban y analizaban los movimientos de la punta, para obtener una imagen de átomos o moléculas individuales.

La microscopia de barrido por tunelaje permite estudiar la naturaleza física y la composición química de la superficie de los sólidos a nivel atómico. Tiene especial importancia en la microelectrónica, por su capacidad de observar los defectos cristalinos en la

[1] Binning y Rohrer recibieron el Premio Nobel de Física en 1986, por el desarrollo del microscopio de barrido por tunelaje.

superficie del silicio. Con el tamaño siempre decreciente de los componentes de los circuitos integrados, esos defectos cobran importancia.

Con experimentos se ha demostrado que el sensor de un microscopio de barrido por tunelaje se puede usar para mover átomos o moléculas individuales. El "hombre molecular" que se ve en la figura 1.7 se hizo cambiando de lugar 28 moléculas de monóxido de carbono, hasta ubicarlas sobre una superficie de platino. La capacidad de manipular átomos individuales permite contar con el potencial de controlar reacciones de átomos o moléculas aislados. Esto podría conducir a la producción de nuevas sustancias químicas, que no es posible con los métodos químicos normales.

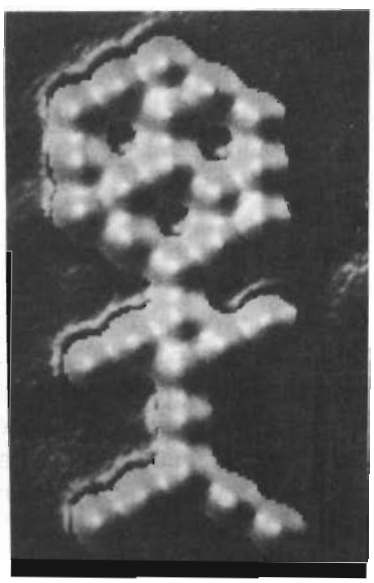


**FIGURA 1.7** Hoy se pueden manipular los átomos y las moléculas individuales. Este "hombre molecular" se formó con moléculas de monóxido de carbono, llevadas a su posición sobre una superficie de platino.

## 1.5 LA ESTRUCTURA DE LOS ÁTOMOS

Al contrario del modelo de átomo de Dalton, los átomos no son indivisibles. Hoy se sabe que los átomos están formados por tres partículas subatómicas fundamentales, que se muestran en la tabla 1.3: **electrones, protones** y **neutrones**. Los químicos suelen considerar que esas partículas son fundamentales, porque son los componentes básicos de todos los átomos.[2] Aunque los átomos de oro y los de oxígeno son muy diferentes entre sí, los electrones, protones y neutrones que están dentro de los átomos de oro son indistinguibles de los electrones, protones y neutrones que están dentro de los átomos de oxígeno.

**TABLA 1.3 Partículas subatómicas fundamentales**

| *Partícula* | *Símbolo* | *Carga absoluta (C)*[a] | *Carga relativa* | *Masa absoluta (g)* | *Masa relativa* |
|---|---|---|---|---|---|
| Electrón | $e^-$ | $-1.60 \times 10^{-19}$ | −1 | $9.11 \times 10^{-28}$ | 0 |
| Protón | $p^+$ | $1.60 \times 10^{-19}$ | +1 | $1.673 \times 10^{-24}$ | 1 |
| Neutrón | $n^0$ | 0 | 0 | $1.675 \times 10^{-24}$ | 1 |

[a] Vea la descripción de la notación científica en el apéndice A.4, si desea comprender números como por ejemplo, $1.60 \times 10^{-19}$.

[2] En el sentido más estricto, los protones y los neutrones no son partículas fundamentales, porque están compuestos de partículas todavía más pequeñas, llamadas quarks tipos u y d.

La carga eléctrica de un solo electrón y un solo protón aparecen en las columnas 3 y 4 de la tabla 1.3. En la columna 3 se ve la carga en forma de valor **absoluto**, en unidades de coulombs (C), que es la unidad fundamental de carga eléctrica. Con mucha frecuencia en química, en lugar de manejar medidas absolutas interesa más la relación entre las magnitudes de dos mediciones. Esa relación se puede expresar como un cociente de las dos mediciones. Como la magnitud de la carga de un electrón y un protón es igual, ya que sólo difieren en el signo de la carga, la carga **relativa** de esas partículas es –1 o +1.

Como la magnitud de la carga de un protón es igual a la de la carga de un electrón, la carga de un protón equilibra exactamente la de un electrón, y viceversa. Así, los átomos son eléctricamente neutros cuando contienen la misma cantidad de electrones que de protones.

En la tabla 1.3 se citan también las masas de estas tres partículas subatómicas, en valores absolutos y relativos. La primera columna de la masa contiene los valores experimentales en gramos (g), la unidad fundamental de medición de masa. La segunda columna de la masa tiene los valores relativos. Como la masa de un protón es casi igual que la de un neutrón, se supone que ambas partículas tienen una masa relativa igual a 1. Y como la relación entre la masa de un electrón y la de un protón es tan pequeña que se considera despreciable, al electrón se le asigna una masa relativa igual a cero.

La mayor parte de la masa de un átomo se concentra en el **núcleo**, que contiene todos los protones y neutrones del átomo; por ejemplo, el 99.7% de la masa de un átomo de carbono se encuentra en el núcleo de ese átomo. El término *núcleo* proviene de una palabra latina que significa "nuez pequeña". Originalmente se escogió ese término para describir la imagen de que el núcleo de un átomo ocupa una fracción infinitesimalmente pequeña del volumen del átomo. El radio de un átomo es, aproximadamente, 10,000 veces mayor que el de su núcleo. El tamaño relativo de un átomo, su núcleo y sus electrones se puede apreciar si uno se imagina que un gran estadio, como el *Superdome* de Nueva Orléans, representa el tamaño del átomo completo, y que el núcleo es un pequeño guisante colgado sobre la línea de medio campo, y que los electrones son microbios que vuelan dentro del estadio. La mayor parte del volumen de un átomo consiste en espacio vacío, a través del cual se mueven los electrones.

Es imposible determinar el lugar o la trayectoria exactos de un electrón. En consecuencia, los químicos suelen visualizar a los electrones en dos formas. Se pueden describir como partículas muy pequeñas, o como una nube de carga negativa extendida por el volumen del espacio que rodea al núcleo, y el tamaño de la nube corresponde al tamaño del átomo (Fig. 1.8).

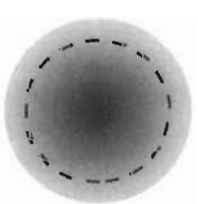


**FIGURA 1.8** El átomo de hidrógeno. El hidrogeno tiene en el núcleo un protón, cuya carga positiva está equilibrada con un electrón. No se puede determinar la posición exacta de un electrón dentro de un átomo. Se suele describir a los átomos como una nube de carga negativa dispersa en el espacio que rodea al núcleo. El límite del átomo, indicado por la línea punteada, no es física, sino es un volumen que contiene la mayor parte de la densidad electrónica del átomo.

## 1.6 SÍMBOLOS DE LOS ÁTOMOS

En química se usan abreviaturas para ahorrar tiempo y espacio cuando se describen los átomos. Cada elemento se representa mediante un símbolo exclusivo. La mayor parte de esos símbolos tienen sentido, porque se derivan del nombre del elemento.

| | |
|---|---|
| H = hidrógeno | B = boro |
| C = carbono | N = nitrógeno |
| O = oxígeno | F = fósforo |
| Se = selenio | Cl = cloro |
| Mg = magnesio | Si = silicio |
| Al = aluminio | Br = bromo |
| Cr = cromo | Ca = calcio |
| Zn = zinc | |

Los símbolos que parecen no tener sentido provienen de los nombres de los elementos en latín, en alemán o en algún otro idioma. Por fortuna, sólo hay pocos elementos en esta categoría.

| | |
|---|---|
| Ag = plata | Na = sodio |
| Au = oro | Pb = plomo |
| Cu = cobre | Sb = antimonio |
| Fe = hierro | Sn = estaño |
| Hg = mercurio | W = tungsteno |
| K = potasio | |

En las guardas o apéndices de este libro se pueden encontrar otros símbolos y nombres de elementos.

## 1.7 NÚMERO ATÓMICO Y NÚMERO DE MASA

A cada elemento se le ha asignado un **número atómico** ($Z$) entre 1 y 109, que describe la cantidad de protones en el núcleo de su átomo. **La cantidad de protones en el núcleo de un átomo es lo que determina la identidad del átomo.** Cada átomo de carbono ($Z = 6$) tiene 6 protones en su núcleo, mientras que los átomos de sodio ($Z = 11$) tienen 11 (Fig. 1.9). Como los átomos son eléctricamente neutros, el núcleo del átomo de carbono debe estar rodeado por 6 electrones, y el átomo de sodio debe tener 11 electrones.

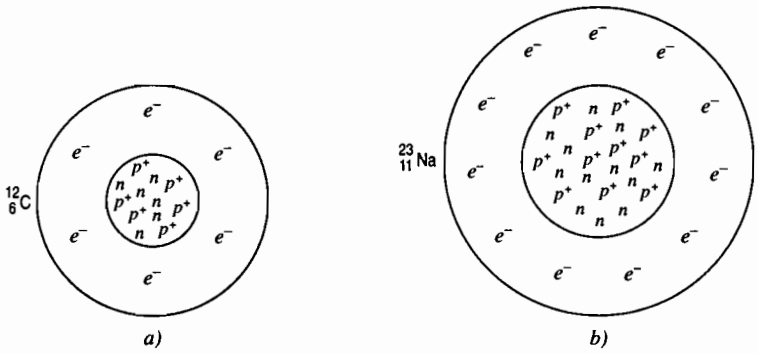



**FIGURA 1.9** *a*) Un átomo de $^{12}_{6}C$ consiste en un núcleo de 6 protones y 6 neutrones. Para equilibrar la carga nuclear positiva se requieren 6 electrones. *b*) Un átomo de $^{23}_{11}Na$ contiene 11 protones, 12 neutrones y 11 electrones.

El núcleo de un átomo también se describe con un **número de masa** ($A$), que es la suma de la cantidad de protones y neutrones en él. La diferencia entre el número de masa y el número atómico de un átomo es, en consecuencia, igual a la cantidad de neutrones en ese átomo. El átomo de carbono, que se ve en la figura 1.9, tiene un número de masa igual a 12, porque contiene 6 protones y 6 neutrones. En esa figura, el átomo de sodio tiene un número de masa de 23, porque contiene 11 protones y 12 neutrones.

Se ha desarrollado una notación para describir la cantidad de neutrones y protones en el núcleo de un átomo. Se escribe el número atómico en la esquina inferior izquierda del símbolo del elemento, y el número de masa en la esquina superior izquierda: ${}^{A}_{Z}X$. En consecuencia, a los átomos de la figura 1.9 se les asignarían los símbolos ${}^{12}_{6}C$ y ${}^{23}_{11}Na$. Sin embargo, cada elemento tiene un número atómico único, y tiene su propio símbolo. Por consiguiente es una redundancia presentar el símbolo del elemento y también su número atómico. Los átomos de la figura 1.9 se representan entonces por ${}^{12}C$ y ${}^{23}Na$.

## 1.8 ISÓTOPOS

La cantidad de protones en el núcleo de un átomo determina su identidad. En consecuencia, todos los átomos de un elemento deben tener la misma cantidad de protones, aunque no necesitan contener la misma cantidad de neutrones.

Los átomos con el mismo número atómico pero distintos números de masa se llaman **isótopos**. Por ejemplo, el carbono tiene tres isótopos naturales que se muestran en la figura 1.10; ${}^{12}C$, ${}^{13}C$ y ${}^{14}C$. El carbono 12 (${}^{12}C$, que también se escribe "carbono–12"), tiene 6 protones y 6 neutrones, el ${}^{13}C$ tiene 6 protones y 7 neutrones, y el ${}^{14}C$ tiene 6 protones y 8 neutrones.

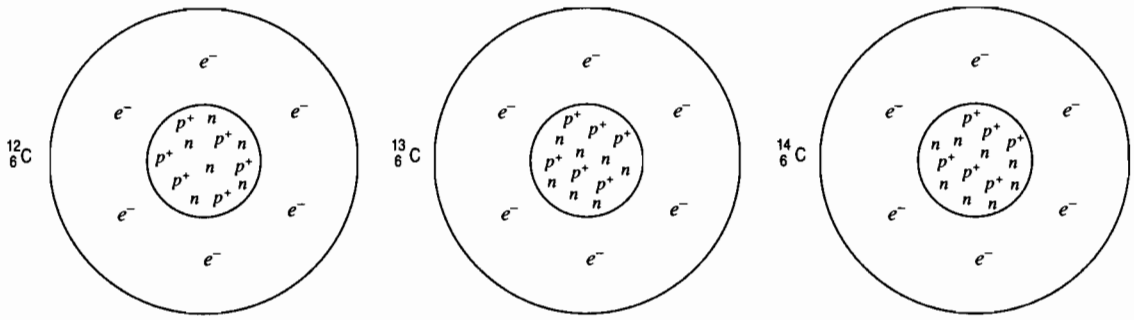



**FIGURA 1.10** Los tres isótopos naturales del carbono: ${}^{12}C$, ${}^{13}C$ y ${}^{14}C$.

Cada elemento se presenta en la naturaleza en forma de una mezcla de isótopos. Por ejemplo, considere un lápiz de "plomo"; estos lápices no contienen el elemento plomo, lo que es afortunado porque mucha gente muerde sus lápices y el plomo puede ser muy tóxico. Contienen una sustancia que una vez se conoció como "plomo negro" y ahora es conocida como gráfito.[3] Como es carbono casi puro, ese grafito contiene una mezcla de átomos de ${}^{12}C$, ${}^{13}C$ y ${}^{14}C$. Sin embargo, esos isótopos no se presentan en la misma cantidad en la naturaleza. La mayoría de ellos (98.892%) son de ${}^{12}C$, un pequeño porcentaje (1.108%) son de ${}^{13}C$, y sólo 1 entre $10^{12}$ es del isótopo radiactivo del carbono, el ${}^{14}C$. El porcentaje de los átomos que se presentan en forma de un isótopo dado se llama abundancia natural de ese isótopo. Algunos elementos, como el flúor, sólo tienen un isótopo natural, el ${}^{19}F$, mientras que otros tienen varios, como se ve en la tabla 1.4. En esa tabla se ven la masa de determinado isótopo, en gramos (g), y también expresada en una unidad llamada unidad de masa atómica (uma). La uma también expresa la masa de un átomo, y con frecuencia es más cómodo usarla que la masa en gramos.

[3] El grafito de la mayor parte de los lápices está mezclado con caolín; cuando más caolín, el lápiz es más duro.

**TABLA 1.4 Isótopos comunes de algunos de los elementos más ligeros**

| *Isótopo* | *Abundancia relativa (%)* | *Masa (g)* | *Masa (uma)* |
|---|---|---|---|
| $^{1}H$ | 99.985 | $1.6735 \times 10^{-24}$ | 1.007825 |
| $^{2}H$ | 0.015 | $3.3443 \times 10^{-24}$ | 2.01410 |
| $^{6}Li$ | 7.42 | $9.9883 \times 10^{-24}$ | 6.01512 |
| $^{7}Li$ | 92.58 | $1.1650 \times 10^{-23}$ | 7.01600 |
| $^{10}B$ | 19.7 | $1.6627 \times 10^{-23}$ | 10.0129 |
| $^{11}B$ | 80.3 | $1.8281 \times 10^{-23}$ | 11.00931 |
| $^{12}C$ | 98.892 | $1.9926 \times 10^{-23}$ | 12.00000 |
| $^{13}C$ | 1.108 | $2.1592 \times 10^{-23}$ | 13.003 |
| $^{16}O$ | 99.76 | $2.6560 \times 10^{-23}$ | 15.99491 |
| $^{17}O$ | 0.04 | $2.8228 \times 10^{-23}$ | 16.99913 |
| $^{18}O$ | 0.20 | $2.9888 \times 10^{-23}$ | 17.99916 |
| $^{20}Ne$ | 90.51 | $3.3198 \times 10^{-23}$ | 19.99244 |
| $^{21}Ne$ | 0.27 | $3.4861 \times 10^{-23}$ | 20.99384 |
| $^{22}Ne$ | 9.22 | $3.6518 \times 10^{-23}$ | 21.99138 |

**Pregunta de repaso**

Hay dos isótopos naturales del litio, $^{6}Li$ y $^{7}Li$. Si seleccionara al azar 10,000 átomos de litio, ¿cuántos serían de $^{6}Li$? ¿Cuántos serían de $^{7}Li$?

## Ejercicio 1.1

¿Cuál es la relación de la masa, en gramos, de un átomo de $^{12}C$ a la de uno de $^{1}H$? ¿Cuál es la relación de la masa, en uma, de un átomo de $^{12}C$ a la de uno de $^{1}H$? ¿Cuántas veces es más pesado un átomo de $^{12}C$ que uno de $^{1}H$? Utilice la masa en gramos y en uma para calcular la respuesta.

### Solución

$$\text{relación en gramos} \quad \frac{^{12}C}{^{1}H} = \frac{1.9926 \times 10^{-23}}{1.6735 \times 10^{-24}} = 11.907$$

$$\text{relación en uma} \quad \frac{^{12}C}{^{1}H} = \frac{12.000}{1.0078} = 11.907$$

En cualquiera de las respuestas, la masa de un átomo de $^{12}C$ es 11.907 veces más grande que la de uno de $^{1}H$.

Al hacer cálculos científicos es importante mantener la cantidad adecuada de cifras significativas. Vea la sección de Temas especiales al final de este capítulo, y el apéndice A.3 al final del libro.

## 1.9 IONES

Imagine el lector que tiene un trozo de cobre metálico. ¿Sería más fácil cambiar la cantidad de electrones en algunos de los átomos en este trozo o cambiar la cantidad de protones?

Es mucho más fácil cambiar la cantidad de electrones en un átomo que la de protones en su núcleo. La mejor prueba de esto es que el cobre puede conducir una corriente eléctrica. Lo puede hacer porque los electrones se transfieren de un átomo a otro. Como la cantidad de protones determina la identidad de un átomo, y el alambre de cobre no se transforma en alambre de algún otro elemento cuando conduce la electricidad, las partículas cargadas en movimiento deben ser electrones, y no protones.

Las partículas con carga eléctrica, que se forman cuando se añaden o quitan electrones a un átomo neutro, se llaman **iones**.[4] Los átomos neutros se convierten en iones con carga positiva, llamados **cationes**, cuando se les quita uno o más electrones (Fig. 1.11). Al quitar un electrón de un átomo de sodio, que contiene 11 electrones y 11 protones, se produce un ion $Na^+$, que tiene 10 electrones y 11 protones; se pueden producir iones con cargas positivas mayores quitando más electrones. Por ejemplo, un átomo neutro de aluminio tiene 13 electrones y 13 protones. Si le quitamos 3 electrones obtenemos un ion $Al^{3+}$ con carga positiva, que tiene 10 electrones y 13 protones, y entonces su carga neta es +3.

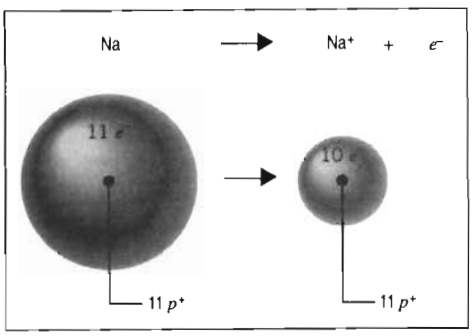



**FIGURA 1.11** Al quitar un electrón de un átomo neutro de sodio se forma un ion $Na^+$ que tiene una carga neta de +1.

Los átomos que ganan electrones adicionales se transforman en iones con carga negativa llamados **aniones**, como se ve en la figura 1.12. Por ejemplo, un átomo neutro de cloro tiene 17 protones y 17 electrones; si se le agrega un electrón más, se produce un ion $Cl^-$ que tiene 18 electrones y 17 protones, y su carga neta es −1.

La ganancia o pérdida de electrones por parte de un átomo, para formar iones positivos o negativos, tiene un efecto enorme sobre las propiedades físicas y químicas de ese átomo. El sodio metálico, formado por átomos de sodio neutro, explota en llamas al ponerse en contacto con agua. Pero los iones $Na^+$, con carga positiva, reaccionan tan poco con el agua que son esencial-

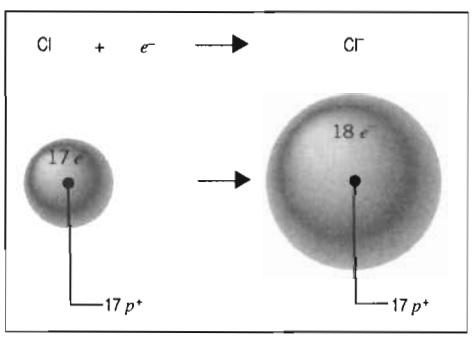



**FIGURA 1.12** Al agregar un electrón a un átomo neutro de cloro se forma un ion $Cl^-$, que tiene una carga neta de −1.

[4] La fuerza de atracción que mantiene a los protones dentro del núcleo de un átomo es, cuando menos, $10^6$ veces mayor que la de atracción entre el núcleo y los electrones que lo rodean. En consecuencia, los iones sólo se pueden formar por la ganancia o la pérdida de electrones.

mente inertes.[5] Los átomos neutros de cloro se combinan al instante y forman moléculas de $Cl_2$, que son tan reactivas que cuando un carro tanque con cloro se descarrila, hay que evacuar totalmente a las poblaciones cercanas. Sin embargo, los iones cloruro no reaccionan entre sí.

La gran diferencia que hay entre la química de los átomos neutros y la de sus iones hace que se deba poner mucha atención a los símbolos que se manejen, para asegurarse de no confundirse con ellos.

## Ejercicio 1.2

Calcule la cantidad de protones, electrones y neutrones en cada uno de los siguientes átomos e iones.

a) $^{7}_{3}Li$ b) $^{24}_{12}Mg^{2+}$ c) $^{79}_{35}Br^{-}$

### Solución

a) El litio tiene número atómico 3, que indica que en el núcleo de cualquier átomo de este elemento deben encontrarse 3 protones. Como el símbolo del litio representa a un átomo neutro, la cantidad de protones y electrones en el átomo debe ser igual. En consecuencia este átomo contiene 3 electrones. El número de masa es igual a la suma de los neutrones y los protones. Este átomo tiene número de masa igual a 7, y el núcleo tiene 3 protones. En consecuencia, también contiene 4 neutrones.

b) El número atómico del magnesio es 12, que quiere decir que este ion contiene 12 protones. Como el ion tiene una carga de +2, debe tener dos protones más (cargas positivas) que electrones (cargas negativas). Así, este ion contiene 10 electrones. El número de masa es 24 y hay 12 protones, lo que indica que deben haber también 12 neutrones.

c) El número atómico del bromo es 35, y por tanto tiene 35 protones. Como el ion tiene una carga de –1, debe contener un electrón más que el átomo neutro. Por consiguiente, contiene 36 electrones. Como el número de masa del ion es 79 y contiene 35 protones, también deben haber 44 neutrones.

## 1.10 IONES POLIATÓMICOS

Los iones simples, como el $Mg^{2+}$ y el $N^{3-}$, se forman agregando o quitando electrones a átomos neutros. Los **iones poliatómicos** son entidades eléctricamente cargadas, formadas por más de un átomo. Sólo hay dos cationes poliatómicos con los que se encontrará con frecuencia, que son el $NH_4^+$ y el $H_3O^+$. En cuanto a los aniones poliatómicos, hay muchos más. Algunos de los más comunes aparecen en la lista de la tabla 1.5.

[5] Una sustancia que casi no interviene en reacciones químicas se llama *inerte*.

**TABLA 1.5 Iones poliatómicos negativos comunes**

| | | | |
|---|---|---|---|
| | **Iones con carga –1** | | |
| $HCO_3^-$ | hidrogencarbonato | $OH^-$ | hidróxido |
| $CH_3CO_2^-$ | acetato | $ClO_4^-$ | perclorato |
| $NO_3^-$ | nitrato | $ClO_3^-$ | clorato |
| $NO_2^-$ | nitrito | $ClO_2^-$ | clorito |
| $MnO_4^-$ | permanganato | $ClO^-$ | hipoclorito |
| $CN^-$ | cianide | | |
| | **Iones con carga –2** | | |
| $CO_3^{2-}$ | carbonato | $O_2^{2-}$ | peróxido |
| $SO_4^{2-}$ | sulfato | $CrO_4^{2-}$ | cromato |
| $SO_3^{2-}$ | sulfito | $Cr_2O_7^{2-}$ | dicromato |
| $S_2O_3^{2-}$ | tiosulfato | | |
| | **Iones con carga –3** | | |
| $PO_4^{3-}$ | fosfato | $AsO_4^{3-}$ | arseniato |
| $BO_3^{3-}$ | borato | | |

## 1.11 PREDICCIÓN DE LAS FÓRMULAS DE LOS COMPUESTOS IÓNICOS

Una de las historias famosas de Sherlock Holmes trata de un perro que *no ladraba*, lo que nos recuerda que con frecuencia olvidamos fijarnos en las cosas que no pasan. Como versión química de un perro que no ladra, veamos lo que sucede cuando se vierten unos cristales de sal común, que es un compuesto iónico, en la palma de la mano. Aun cuando la sal común está formada por iones con carga eléctrica, no se siente lo mismo que se sentiría al tocar, por equivocación, un conductor eléctrico descubierto conectado a la corriente eléctrica. En otras palabras, los sentidos nos indican algo: que los compuestos iónicos no tienen carga eléctrica neta. Esto quiere decir que deben contener exactamente la misma cantidad de cargas positivas que de cargas negativas.

Las fórmulas de compuestos que contienen iones se pueden deducir, suponiendo que la carga total de los iones positivos debe equilibrar la carga total de los iones negativos. En consecuencia, las cargas de los iones determinan el compuesto iónico que se forma. Las fórmulas químicas de los compuestos iónicos se representan con la relación entera más simple de iones positivos a iones negativos que produzcan una carga eléctrica igual a cero en el compuesto.

**Pregunta de repaso**

¿Cuáles son los iones que forman cada uno de los compuestos iónicos: NaOH, $K_2SO_4$, $BaSO_4$ y $Be_3(PO_4)_2$?

## Ejercicio 1.3

Deduzca las fórmulas de los compuestos formados por los siguientes conjuntos de iones.

a) El mineral fluorita está compuesto por fluoruro de calcio. Está formado por iones calcio +2, $Ca^{2+}$, e iones fluoruro, $F^-$. Infiera la fórmula del fluoruro de calcio.

b) Los rubíes están formados principalmente por óxido de aluminio, con huellas de óxido de cromo (III), que le comunican su color rojo. Pronostique la fórmula del compuesto óxido de cromo (III), formado por $Cr^{3+}$ y $O^{2-}$.

### Solución

a) A fin de que un compuesto tenga una carga eléctricamente neutra (es decir, que *no tenga carga eléctrica*), la cantidad total de cargas positivas debe estar equilibrada por la cantidad total de cargas negativas. La carga de cada ion calcio es +2, mientras que la de cada ion fluoruro es –1. Para que las cargas se anulen entre sí deben haber dos iones fluoruro por cada ion calcio. Esto da una carga positiva total de +2 del ion calcio, y una carga total de –2 de los dos iones fluoruro. La fórmula de este compuesto, en consecuencia, es $CaF_2$.

b) Se pueden balancear las cargas en el óxido de cromo (III) como cuando se determina el mínimo común denominador de dos fracciones. Si las dos cargas, +3 y –2, fueran denominadores en fracciones, la fracción común tendría el común denominador 6. Si comprobamos que hay una carga total de +6 de los iones $Cr^{3+}$, podemos balancearla con una carga total de –6 proporcionada por iones $O^{2-}$. Dos iones $Cr^{3+}$ proporcionarían la carga de +6. Se requieren tres iones $O^{2-}$ para proporcionar la carga de –6. Por consiguiente, la fórmula de este compuesto es $Cr_2O_3$.

## Ejercicio 1.4

Infiera la fórmula de los siguientes compuestos iónicos, que contienen iones poliatómicos.

a) El carbonato de calcio es el principal componente de la tiza, la caliza y el mármol. Está formado por iones calcio, $Ca^{2+}$, y el anión poliatómico carbonato, $CO_3{}^{2-}$. Deduzca la fórmula química del carbonato de calcio.

b) El nitrato de estroncio es un ingrediente de los fuegos de artificio, en los que produce un color rojo. Este compuesto iónico está formado por $Sr^{2+}$ y $NO_3{}^-$. Pronostique su fórmula química.

### Solución

a) La carga total de los iones positivos debe balancear la carga de los iones negativos. Como el ion calcio tiene la carga +2 y el ion carbonato tiene la carga –2, la carga de un ion calcio anula a la de un ion carbonato. La fórmula química del carbonato de calcio es $CaCO_3$.

b) La carga +2 del ion estroncio requiere dos iones nitrato con una carga negativa, para equilibrarlo. La fórmula química se escribe $Sr(NO_3)_2$. Cuando se requiere más de un ion poliatómico para balancear la carga se usan paréntesis para indicar que el subíndice 2 representa a dos iones nitrato completos, y no sólo dos nitrógenos o dos oxígenos. La fórmula química $Sr(NO_3)_2$ representa a un conjunto de un átomo de estroncio, dos de nitrógeno y seis de oxígeno.

Este procedimiento se usa para pronosticar las fórmulas de compuestos iónicos cuando se conocen las cargas de los iones individuales. Para predecir la fórmula química de una molécula formada por átomos eléctricamente neutros, y no por iones con carga, se usa un método distinto, que se describirá en el capítulo 4.

## 1.12 LA TABLA PERIÓDICA

Al tratar de organizar un debate acerca de las propiedades de los elementos para un curso de química en el Instituto Tecnológico de Petrogrado, Dimitri Ivanovitch Mendeléiev[6] hizo una lista de las propiedades de cada elemento en una tarjeta distinta. Al ordenar las tarjetas en varias formas, notó que las propiedades de los elementos se repiten en forma periódica cuando se forma una lista que siga más o menos el orden de incremento del peso atómico. En 1869 publicó el primero de una serie de artículos donde describe una tabla de los elementos, en donde las propiedades de éstos se repiten en forma periódica. En la figura 1.13 se ve una copia de la tabla que publicó Mendeléiev en 1871. En esa tabla los elementos que tienen las mismas propiedades químicas se ordenan en columnas.

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

**FIGURA 1.13** Esta versión de la tabla periódica de Mendeléiev fue publicada en la revista *Annalen der Chemie* en 1871.

En los primeros 100 años después de la publicación de la tabla de Mendeléiev se propusieron más de 700 versiones de ella. En la figura 1.14 aparece una versión moderna de esa tabla. En ella, los elementos se ordenan por número atómico creciente; ese número aparece sobre el símbolo del átomo. Las columnas verticales se llaman **grupos** o familias. Por tradición, se les ha asignado un **número de grupo** a esos grupos, y es un número romano seguido de una A o una B. En Estados Unidos, los elementos de la primera columna del lado izquierdo de la tabla son los del Grupo IA. La segunda columna es IIA, después IIIB, y así sucesivamente, recorriendo la tabla periódica hasta el VIIIA.

**Pregunta de repaso**

¿Cuáles son los números atómicos del F y el Pb? ¿Cuáles son los símbolos atómicos de los elementos cuyos números atómicos son 24 y 74?

[6] Al menos hay media docena de formas de escribir Mendeléiev, por falta de coincidencia en las traducciones del alfabeto cirílico. Cuando Mendeléiev estuvo en Inglaterra en 1887, usó "Mendeléeff". La que presentamos en esta versión en español se apega más a la fonética.

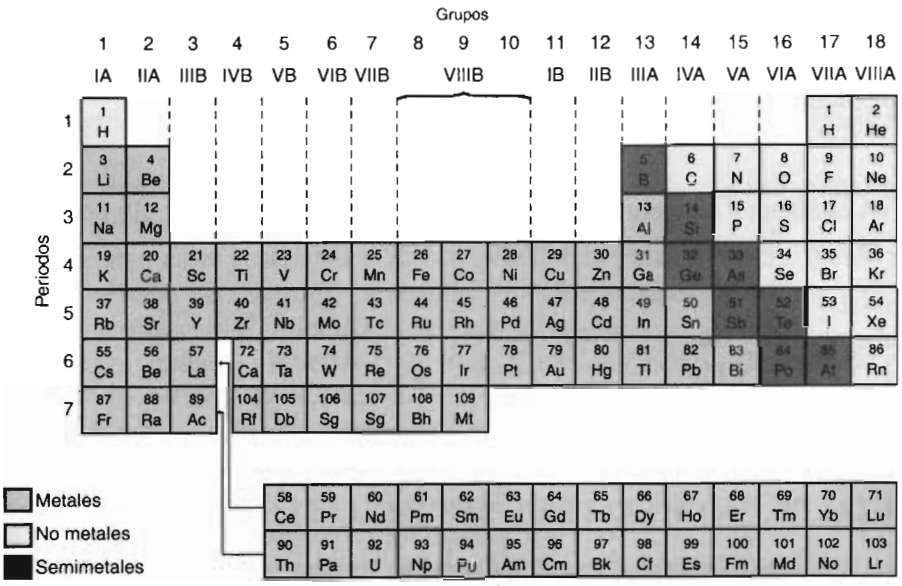



**FIGURA 1.14** Los elementos se pueden ordenar en una tabla periódica, en la que se colocan en columnas verticales o grupos los que tienen propiedades químicas semejantes. Más del 75% de los elementos conocidos son metales. Otro 15%, que se agrupan principalmente en la esquina superior derecha de la tabla, son no metales. En la línea divisoria entre estas categorías se encuentra un puñado de semimetales, cuyas propiedades están entre las de los metales y de los no metales.

Desafortunadamente no se usa la misma notación en todos los países. Los elementos que en Estados Unidos pertenecen al Grupo VIA, son del grupo VIB en Europa. Se ha propuesto una nueva convención en donde se asignan números del 1 al 18 a las columnas, de izquierda a derecha. Esta convención tiene ventajas obvias. Es perfectamente regular y, en consecuencia, es específica. Las ventajas del formato anterior son menos obvias, pero también son reales. En vista de todo lo explicado, en este libro se presenta la nueva convención, pero se conserva la anterior.

Los elementos que están en una columna de la tabla periódica tienen propiedades química parecidas. Por ejemplo, los de la primera columna, se combinan en la misma forma con el cloro, para formar compuestos.

A los renglones de la tabla periódica se les llama **periodos**. El primer periodo sólo contiene dos elementos: el hidrógeno (H) y el helio (He). El segundo período contiene 8 elementos (Li, Be, B, C, N, O, F y Ne). Aunque hay nueve renglones en la tabla periódica de la figura 1.14, sólo hay siete periodos. Los dos renglones en la parte inferior de la tabla pertenecen al sexto y séptimo periodos. Estos dos renglones se ponen al final, para evitar que la tabla se haga tan ancha que sea impráctica.

A los 109 elementos de la tabla periódica se les puede dividir en tres categorías: **metales**, **no metales** y **semimetales** (metaloides). La línea divisoria entre metales y no metales de la figura 1.14 se indica con una línea gruesa escalonada. Como se puede ver en la figura 1.14, más del 75% de los elementos son metales. Esos elementos se encuentran hacia la parte inferior y a la izquierda de la tabla.

Sólo hay 17 elementos que son no metales. Con una excepción, la del hidrógeno que aparece en ambos lados de la tabla, estos elementos se agrupan en la esquina superior derecha de la tabla periódica. El grupo de los elementos que no son ni metales ni no metales se encuentra a cada lado de la línea divisoria. A esos elementos se les llama semimetales o metaloides.

## Ejercicio 1.5

Diga si cada elemento del grupo IVA es metal, no metal o semimetal.

### Solución

El grupo IVA contiene 5 elementos: carbono, silicio, germanio, estaño y plomo. De acuerdo con la figura 1.14, esos elementos caen en las siguientes categorías:

| | |
|---|---|
| No metal: | C |
| Semimetal: | Si y Ge |
| Metal: | Sn y Pb |

## 1.13 METALES, NO METALES Y SEMIMETALES (METALOIDES)

La tendencia a dividir a los elementos en metales, no metales y semimetales se basa en las diferencias en propiedades químicas y físicas de las tres categorías. Los **metales** tienen las siguientes propiedades físicas:

- Tienen brillo o lustre metálico. (¡Parecen metales!)
- Por lo general son sólidos a temperatura ambiente.
- Son *maleables*. Se les puede martillar, golpear o prensar para obtener distintas formas, sin que se rompan.
- Son *dúctiles*. Se pueden hacer con ellos láminas o alambres delgados, sin que se rompan.
- Conducen el calor y la electricidad.

Los **no metales** tienen propiedades físicas opuestas a las anteriores:

- Casi nunca tienen lustre metálico. Tienden a ser incoloros, como el oxígeno y el nitrógeno en la atmósfera, o tener colores brillantes, como el bromo.
- Con frecuencia son gases a temperatura ambiente.
- Los elementos no metálicos que son sólidos a temperatura ambiente (como el carbono, fósforo, azufre y yodo) ni son maleables ni son dúctiles. No se les puede dar forma con un martillo ni se pueden hacer láminas ni alambres con ellos.
- Son malos conductores del calor o de la electricidad. Los no metales tienden a ser aislantes o no conductores.

Los **semimetales** tienen propiedades intermedias en estos extremos. Con frecuencia parecen metales, pero son frágiles como los no metales. No son conductores ni aislantes, sino excelentes semiconductores.

## TÉRMINOS BÁSICOS

Átomo
Compuesto
Elemento
Estructura
Fórmula química
Grupo
Ion
Isótopo
Medición absoluta
Medición relativa
Metal
Mezcla
Molécula
No metal
Núcleo
Número atómico
Número de grupo
Número de masa
Periodo
Propiedades
Propiedades físicas
Propiedades químicas
Semimetal
Sustancia pura
Tabla periódica
Unidad de masa atómica

# PROBLEMAS

## Elementos, compuestos y mezclas

1. Defina los siguientes términos: *elemento, compuesto* y *mezcla.* Describa un ejemplo de cada uno.
2. Señale las diferencias entre elementos y compuestos en escala macroscópica (objetos que sean visibles sin instrumentos especiales) y en escala atómica.
3. Clasifique las siguientes sustancias como elemento, compuesto, mezcla, metal, no metal y semimetal. Use todas las categorías necesarias para cada sustancia. Consulte todos los libros necesarios para conocer las propiedades de cada sustancia.
   a) diamante b) latón c) tierra d) vidrio e) algodón f) leche de magnesia
   g) sal h) hierro i) acero
4. El granito se compone por varios minerales de composición variable: cuarzo y feldespato, principalmente, y mica y otros compuestos más. ¿Es el granito un elemento, un compuesto o una mezcla?
5. Escriba los símbolos de los siguientes elementos.
   a) antimonio b) oro c) hierro d) mercurio e) potasio
   f) plata g) estaño h) tungsteno
6. Escriba el nombre de los elementos cuyos símbolos son los siguientes:
   a) Na b) Mg c) Al d) Si e) P f) Cl g) Ar
7. Escriba el nombre de los elementos cuyos símbolos son los siguientes:
   a) Ti b) V c) Cr d) Mn e) Fe f) Co g) Ni h) Cu i) Zn
8. Escriba el nombre de los elementos cuyos símbolos son los siguientes:
   a) Mo b) W c) Rh d) Ir e) Pd f) Pt g) Ag h) Au i) Hg

## Pruebas de la existencia de los átomos

9. Describa algunas evidencias de la existencia de átomos, y algunas evidencias en las que nuestros sentidos parecen negar la existencia de átomos.
10. Indique qué señala la fórmula $P_4S_3$ acerca de este compuesto.
11. Describa la diferencia entre los siguientes pares de símbolos.
    a) Co y CO b) Cs y $CS_2$ c) Ho y $H_2O$ d) 4 P y $P_4$
12. Describa la diferencia entre los siguientes pares de símbolos.
    a) H y $H^+$ b) H y $H^-$ c) 2 H y $H_2$ d) $H^+$ y $H^-$
13. Explique la diferencia entre los iones $H^+$, los átomos de H y las moléculas de $H_2$, a escala atómica.

## La estructura del átomo

14. Describa las diferencias entre un átomo de hidrógeno y un protón, entre un átomo de hidrógeno y un neutrón, y entre un protón y un neutrón.
15. Indique la relación entre número atómico, número de masa, cantidad de protones, cantidad de neutrones y cantidad de electrones, en un átomo de calcio, $^{40}Ca$, y en su ion de carga positiva, $^{40}Ca^{2+}$.
16. Escriba el símbolo del átomo que contiene 24 protones, 21 electrones y 28 neutrones.
17. Calcule la cantidad de protones y de neutrones en el núcleo, y la cantidad de electrones que lo rodean, en un ion de $^{39}K^+$. ¿Cuáles son el número atómico y el número de masa de este ion?
18. Calcule la cantidad de protones y neutrones en el núcleo, y la cantidad de electrones que lo rodean, en un ion de $^{127}I^-$. ¿Cuáles son el número atómico y el número de masa de este ion?
19. Identifique al elemento cuyos átomos tienen número de masa 20 y que contienen 11 neutrones.

20. Escriba el símbolo del átomo o ion que tiene 34 protones, 45 neutrones y 36 electrones.
21. Calcule la cantidad de electrones que hay en un ion $^{134}Ba^{2+}$.
22. Complete la tabla siguiente:

| *Isótopo* | *Número atómico (Z)* | *Número de masa (A)* | *Número de electrones* |
|---|---|---|---|
| $^{31}P$ | 15 | — | — |
| $^{18}O$ | — | — | 8 |
| — | 19 | 39 | 18 |
| $^{58}Ni^{2+}$ | — | 58 | — |

23. ¿Cuántos isótopos de oxígeno se encuentran en estado natural en la Tierra?
24. ¿Qué tienen en común todos los isótopos de oxígeno? ¿En qué son distintos?
25. Si seleccionara usted al azar un átomo de carbono, ¿cuál sería probablemente la masa de ese átomo, en gramos y en uma?
26. ¿Cuál es la masa de 100 átomos de $^{12}C$, en uma? ¿Y de 100 átomos de $^{13}C$?
27. Si usted seleccionara al azar 100 átomos de carbono, la masa total sería:
    a) 1200.00 uma
    b) un poco más que 1200.00 uma
    c) un poco menos que 1200.00 uma.
    d) 1300.3 uma.
    e) un poco menos que 1300.3 uma.
    Explique su deducción.

## Predicción de las fórmulas de compuestos iónicos comunes

28. Las pastas dentales con fluoruro convierten el mineral apatito, que se encuentra en el esmalte de los dientes, en fluorapatito, $Ca_5(PO_4)_3F$. Si el fluorapatito contiene iones $Ca^{2+}$ y $PO_4^{3-}$, ¿cuál es la carga del ion fluoruro en este compuesto?
29. El verdigris es un pigmento verde que se usa en pinturas. Su fórmula más simple es $Cu_3(OH)_2(CH_3CO_2)_4$. ¿Cuál es la carga de los iones de cobre en este compuesto, si los demás iones tienen carga de –1?
30. Deduzca las fórmulas de los compuestos neutros que contienen los siguientes pares de iones.
    a) $Mg^{2+}$ y $NO_3^-$ b) $Fe^{3+}$ y $SO_4^{2-}$ c) $Na^+$ y $CO_3^{2-}$
31. Señale las fórmulas de los compuestos neutros que contienen los siguientes pares de iones.
    a) $Na^+$ y $O_2^{2-}$ b) $Zn^{2+}$ y $PO_4^{3-}$ c) $K^+$ y $PtCl_6^{2-}$
32. Escriba las fórmulas del nitruro de sodio y del nitruro de aluminio, si la fórmula del nitruro de magnesio es $Mg_3N_2$.
33. Los compuestos que contienen el ion $O^{2-}$ se llaman óxidos. Los que contienen el ion $O_2^{2-}$ se llaman peróxidos. Si la fórmula del óxido de potasio es $K_2O$, ¿cuál es la fórmula del peróxido de potasio?
34. ¿Cuál es el valor de $x$ en la fórmula del ion $[Co(NO_2)_x]^{3-}$, si ese ion complejo contiene iones $Co^{3+}$ y $NO_2^-$?
35. La fórmula del óxido de hierro magnético es $Fe_3O_4$. Explíquela suponiendo que ese óxido contiene iones $Fe^{2+}$ y $Fe^{3+}$ al mismo tiempo, combinados con iones $O^{2-}$.

## La tabla periódica

36. Describa las diferencias entre familias, periodos y grupos de los elementos en la tabla periódica.
37. Mendeléiev puso a la plata y al cobre en el mismo grupo que el litio y el sodio. Investigue cuál es la química de esos cuatro elementos en un manual, como por ejemplo el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*.[7] Describa algunas de las semejanzas que justifican la clasificación de esos elementos en un solo grupo, con base en sus *propiedades químicas*.

## Metales, no metales y semimetales

38. Indique si cada uno de los siguientes elementos es metal, no metal o semimetal.
    a) Na b) Mg c) Al d) Si e) P f) S g) Cl h) Ar
39. Clasifique a cada uno de los siguientes elementos en metal, no metal o semimetal.
    a) N b) Sb c) Sc d) Se e) Ge f) Sm g) Sn h) Sr
40. Haga una lista de tres elementos moleculares y otra de tres elementos atómicos.
41. Clasifique a los elementos del grupo VA como metales, no metales o semimetales. Describa lo que sucede con las propiedades de los elementos al descender por esta columna de la tabla periódica.
42. Clasifique a los elementos del tercer periodo en metales, no metales o semimetales. Describa lo que sucede con las propiedades de los elementos al ir de izquierda a derecha por este periodo.

## Problemas integrados

43. Un átomo del grupo IIA tiene número de masa igual a 40, y de él se forma un ion. La fórmula del compuesto iónico que se forma con el ion carbonato es $XCO_3$. ¿Cuántos electrones, protones y neutrones tiene el ion $X$? ¿Cuál es el símbolo químico de $X$?
44. Hay dos isótopos naturales del elemento $X$. La abundancia natural de uno de ellos es de 80.3%, y su número de masa es de 11.00931 uma. El segundo isótopo es más ligero. Diga cuál es el elemento $X$. Escriba la cantidad de neutrones, protones y electrones en cada isótopo.

[7] CRC Press, Boca Ratón, Florida.

CAPÍTULO

# 1

# TEMAS ESPECIALES

1A.1 Cifras significativas
1A.2 Conversión de unidades

## 1A.1 CIFRAS SIGNIFICATIVAS

Una forma en la que se puede indicar la calidad de una medición, o el grado con el cual se puede hacer una medición, por ejemplo en una pieza de equipo, es usando cifras significativas. Imaginemos cómo se miden 32.45 gramos. Los dígitos en 32.4 se conocen con certidumbre, mientras que hay cierta incertidumbre asociada con el 0.05. El valor real podría ser 32.47 g, 32.44 g o algún otro que se diferenciara en el segundo dígito después del punto decimal. El valor real de la última cifra significativa escrita es incierto. Se supone que todas las demás cifras significativas de una medición se conocen con certidumbre. Por consiguiente, en 32.45 hay 4 cifras significativas, y el último dígito es incierto. El lector debe usar las cifras significativas correctas cuando anota datos e informa resultados de laboratorio, y también al resolver las preguntas en las tareas y en los exámenes.

La incertidumbre asociada con muchas mediciones se debe a una estimación entre las divisiones mínimas de un instrumento medidor. Las mediciones siempre se deben anotar mostrando los dígitos que se conocen con certidumbre, que corresponden a una división de la escala del instrumento medidor, más un dígito que es incierto, y corresponde a la estimación entre las divisiones mínimas.

1. La figura 1A.1 muestra un diagrama de tres mediciones de volumen de agua en buretas graduadas de 100 mL. Anote cada medición con la cantidad correcta de cifras significativas. Una bureta siempre se lee usando el fondo del menisco.

**FIGURA 1A.1** Lea el volumen de líquido en la bureta.

### Cantidad de cifras significativas en una medición

Expresar los números en notación científica ayuda a contar la cantidad de cifras significativas. La parte exponencial de un número, expresada en notación científica, no se usa para contar las cifras significativas.

Si todos los números son distintos de cero, la cantidad de dígitos es igual a la de cifras significativas.

| *Medición* | *Cantidad de cifras significativas* |
|---|---|
| 1426.5 | 5 |
| 32.4561 | 6 |

Los ceros a la izquierda nunca son significativos. Sólo se usan para fijar la posición del punto decimal.

| *Medición* | *Notación científica* | *Cifras significativas* |
|---|---|---|
| 0.369 | $3.69 \times 10^{-1}$ | 3 |
| 0.00029 | $2.9 \times 10^{-4}$ | 2 |
| 0.008957 | $8.957 \times 10^{-3}$ | 4 |

Los ceros entre cifras significativas siempre son significativos.

| *Medición* | *Notación científica* | *Cifras significativas* |
|---|---|---|
| 104.56 | $1.0456 \times 10^{2}$ | 5 |
| 0.002305 | $2.305 \times 10^{-3}$ | 4 |

Los ceros a la derecha que **no** se necesitan para fijar la posición del punto decimal son relevantes. Su función es para mostrar la exactitud con que se conoce una medición.

| *Medición* | *Notación científica* | *Cifras significativas* |
|---|---|---|
| 12.30 | $1.230 \times 10^{1}$ | 4 |
| 5.00 | $5.00 \times 10^{0}$ | 3 |
| 230. | $2.30 \times 10^{2}$ | 3 |

Los ceros a la derecha en cifras que no tienen punto decimal no indican con claridad la cantidad de cifras significativas. En ese caso, es mejor escribir las mediciones en notación científica. Por ejemplo, la medición 700 mililitros (mL; véase el apéndice A.1) podría representarse con $7 \times 10^{2}$ mL, $7.0 \times 10^{2}$ mL o $7.00 \times 10^{2}$ mL (es decir, una, dos o tres cifras significativas, dependiendo de cómo se hizo la medición).

2. Exprese cada una de las siguientes mediciones en notación científica y escriba la cantidad de cifras significativas en cada una.

| *Medición* | *Notación científica* | *Cifras significativas* |
|---|---|---|
| 98.30 | | |
| 104.02 | | |
| 0.00285 | | |
| 100.03 | | |
| 0.04340 | | |

## Cifras significativas en cálculos

Es importante conservar la cantidad adecuada de cifras significativas al hacer cálculos. La cantidad de dígitos que tenga el resultado debe reflejar en forma correcta las cifras significativas asociadas con cada medición que interviene en el cálculo.

**Suma y resta:** En la suma y la resta, el resultado se restringe a la cantidad de dígitos **después del punto decimal**. La medición que tiene la cantidad mínima de decimales determina la cantidad de dígitos después del punto decimal en el resultado.

| | |
|---|---|
| 140.15 | (dos dígitos después del punto decimal) |
| 34.4129 | (cuatro dígitos después del punto decimal) |
| 2032.1 | (un dígito después del punto decimal) |
| 2206.6629 | (resultado) |

El resultado, con su cantidad correcta de cifras significativas, es 2206.7, limitado a un dígito después del punto decimal. Observe que hubo que redondear a 7 el último dígito, porque la parte que se eliminó (0.0629) era mayor que 0.500.

**Multiplicación y división:** En la multiplicación y la división, el resultado no puede tener más cifras significativas que las de la medición con la cantidad mínima de cifras significativas.

$$12.34 \times 0.0203 \times 25.673 = 6.431137846$$

Cifras significativas (4) (3) (5)

El resultado, con la cantidad correcta de cifras significativas, es 6.43; se limita a tres cifras significativas.

**Cálculos en varios pasos:** En los cálculos de varios pasos, es necesario determinar la cantidad de cifras significativas en el resultado de cada paso.

3. Explique por qué sólo hay tres cifras significativas en el resultado del siguiente cálculo:

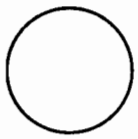
$$\frac{(123.4 + 0.42)}{(17.48 - 2.8)} = \frac{123.8}{14.7} = 8.42$$

4. Explique por qué sólo hay dos cifras significativas en el resultado.

$$\frac{(123.4 + 0.42)}{(17.48 - 17.00)} = \frac{123.8}{0.48} = 2.6 \times 10^2$$

## Comparación entre mediciones y definiciones

5. Use una regla en centímetros para determinar el diámetro del siguiente círculo, con dos cifras significativas. En este caso, no estime la fracción entre los milímetros.



Diámetro = _____ Cantidad de cifras significativas = __2__ .

6. Ahora aplique la definición de radio (radio = diámetro/2) para calcular el radio del círculo, con su medición de diámetro. Conserve las cifras significativas tal como se indicó en las secciones anteriores.

Radio = _____

Cantidad de cifras significativas en el numerador = _____

Cantidad de cifras significativas en el denominador = _____

Cantidad de cifras significativas en el radio = _____

7. Repita la medición del diámetro del círculo. Esta vez, anote su medición con tres cifras significativas, estimando entre los milímetros. Ahora determine el radio del círculo, conservando la cantidad de cifras significativas tal como se indicó arriba.

   Diámetro = _____

   Cantidad de cifras significativas en el numerador = _____

   Cantidad de cifras significativas en el denominador = _____

   Cantidad de cifras significativas en el radio = _____

   Radio = _____

8. Compare la cantidad de cifras significativas en los dos valores del radio. La cantidad de cifras significativas de los radios que calculó en los radios que estimó en los puntos A1.6 y A1.7, ¿fueron distintas debido a la cantidad de cifras significativas de las dos mediciones de diámetro que hizo?

El objeto de las cifras significativas es reflejar la calidad de una **medición.** El problema con los radios que calculó usted es que el 2 del denominador de la fórmula del radio no es una medida. Es parte de la definición del radio. Se puede suponer que el 2 tiene una cantidad infinita de cifras significativas. Esto también se aplica a los números de conteo, como por ejemplo, cuando uno dice que hay 24 personas en una clase. No podrían ser 24.5 ni 23.9 personas. Se puede considerar que los números de un cálculo que no son medidas (las definiciones y los números de conteo) tienen una cantidad infinita de cifras significativas.

9. Ahora determine el radio del círculo para ambas mediciones (puntos A1.6 y A1.7), suponiendo que el 2 del denominador tiene una cantidad infinita de cifras significativas.

   Medición 1:
   Radio = _____ Cantidad de cifras significativas = _____
   Medición 2:
   Radio = _____ Cantidad de cifras significativas = _____

## 1A.2 CONVERSIONES DE UNIDADES

Cuando disponga de factores de conversión (como en la tabla B.2 del apéndice B), debe usted determinar la cantidad correcta de cifras significativas que debe usar para convertir una medición a otras unidades.

$$1 \text{ kg} = 2.2046 \text{ lb}$$

Esta relación es el resultado de una medida. En consecuencia, tiene una cantidad limitada de cifras significativas. Puede usted suponer que la cantidad de cifras significativas asociada con 1 kg es igual a la asociada con la medición de una libra. Esta relación se puede evaluar determinando con una balanza o báscula el peso, en libras, de una masa de 1.00000 kg.

$$1.00 \text{ kg} = 2.20 \text{ lb}$$

Con una balanza o báscula mejor se puede obtener una relación mejor

$$1.0000 \text{ kg} = 2.2046 \text{ lb}$$

Radio = _____

Cantidad de cifras significativas en el numerador = _____

Cantidad de cifras significativas en el denominador = _____

Cantidad de cifras significativas en el radio = _____

7. Repita la medición del diámetro del círculo. Esta vez, anote su medición con tres cifras significativas, estimando entre los milímetros. Ahora determine el radio del círculo, conservando la cantidad de cifras significativas tal como se indicó arriba.

   Diámetro = _____

   Cantidad de cifras significativas en el numerador = _____

   Cantidad de cifras significativas en el denominador = _____

   Cantidad de cifras significativas en el radio = _____

   Radio = _____

8. Compare la cantidad de cifras significativas en los dos valores del radio. La cantidad de cifras significativas de los radios que calculó en los radios que estimó en los puntos A1.6 y A1.7, ¿fueron distintas debido a la cantidad de cifras significativas de las dos mediciones de diámetro que hizo?

El objeto de las cifras significativas es reflejar la calidad de una **medición.** El problema con los radios que calculó usted es que el 2 del denominador de la fórmula del radio no es una medida. Es parte de la definición del radio. Se puede suponer que el 2 tiene una cantidad infinita de cifras significativas. Esto también se aplica a los números de conteo, como por ejemplo, cuando uno dice que hay 24 personas en una clase. No podrían ser 24.5 ni 23.9 personas. Se puede considerar que los números de un cálculo que no son medidas (las definiciones y los números de conteo) tienen una cantidad infinita de cifras significativas.

9. Ahora determine el radio del círculo para ambas mediciones (puntos A1.6 y A1.7), suponiendo que el 2 del denominador tiene una cantidad infinita de cifras significativas.

   Medición 1:
   Radio = _____ Cantidad de cifras significativas = _____
   Medición 2:
   Radio = _____ Cantidad de cifras significativas = _____

## 1A.2 CONVERSIONES DE UNIDADES

Cuando disponga de factores de conversión (como en la tabla B.2 del apéndice B), debe usted determinar la cantidad correcta de cifras significativas que debe usar para convertir una medición a otras unidades.

$$1 \text{ kg} = 2.2046 \text{ lb}$$

Esta relación es el resultado de una medida. En consecuencia, tiene una cantidad limitada de cifras significativas. Puede usted suponer que la cantidad de cifras significativas asociada con 1 kg es igual a la asociada con la medición de una libra. Esta relación se puede evaluar determinando con una balanza o báscula el peso, en libras, de una masa de 1.00000 kg.

$$1.00 \text{ kg} = 2.20 \text{ lb}$$

Con una balanza o báscula mejor se puede obtener una relación mejor

$$1.0000 \text{ kg} = 2.2046 \text{ lb}$$

Algunos factores de conversión son definiciones, y por tanto tienen una cantidad infinita de cifras significativas. A continuación vemos ejemplos de dos relaciones entre unidades, que se basan en definiciones y no en mediciones.

1 pie = 12 pulgadas, o sea, 1.0000. . . pie = 12.0000 . . . pulgadas
1 pulgada = 2.54 cm (por definición), o sea, 1.000 . . . pulg = 2.54000 . . . cm

Para convertir 14 lb a kilogramos:

$$14\ lb \times \frac{1\ kg}{2.2046\ lb} = 6.4\ kg$$

Para cambiar 14.0000 lb a kilogramos:

$$14.0000\ lb \times \frac{1\ kg}{2.2046\ lb} = 6.3504\ kg$$

Para transformar 58 cm a pulgadas:

$$58\ cm \times \frac{1\ pulgada}{2.54\ cm} = 23\ pulgadas$$

Para convertir 58.0000 cm a pulgadas:

$$58.0000\ cm \times \frac{1\ pulgada}{2.54\ cm} = 22.8346\ pulgadas$$

10. Explique la diferencia entre la cantidad de cifras significativas que tiene cada una de las cuatro conversiones anteriores.
11. Haga los siguientes cálculos, y exprese el resultado con la cantidad correcta de cifras significativas.
    a) Cambie 18.9 pulgadas a centímetros.
    b) Transforme 47.50 kg a libras.
    c) Convierta 35.56 pulgadas a centímetros.
    d) Cambie 92.3 cm a pies.

CAPÍTULO

2

# LA MOL: EL ENLACE ENTRE LOS MUNDOS MACROSCÓPICO Y MICROSCÓPICO DE LA QUÍMICA


2.1 Los mundos macroscópico, atómico y simbólico de la química
2.2 La masa de un átomo
2.3 La mol como puente entre las escalas macroscópica y atómica
2.4 La mol como conjunto de átomos
2.5 Conversión de gramos en moles y en cantidad de átomos
2.6 La mol como conjunto de moléculas
2.7 Porcentaje en masa
2.8 Determinación de la fórmula de un compuesto
2.9 Análisis elemental
2.10 Soluto, solvente y solución
2.11 Concentración de una solución
2.12 Molaridad como forma de contar partículas en solución
2.13 Diluciones
2.14 Reacciones químicas y la ley de la conservación de átomos
2.15 Las ecuaciones químicas como representación de las reacciones químicas
2.16 Dos aspectos de las ecuaciones químicas: moléculas en contraste de moles
2.17 Balanceo de ecuaciones químicas
2.18 Relaciones molares y ecuaciones químicas
2.19 Estequiometría
***Investigación en la década de 1990:*** *La estequiometría del analizador de aliento*
2.20 Las tuercas y tornillos de los reactivos limitantes
2.21 Estequiometría de soluciones

## 2.1 LOS MUNDOS MACROSCÓPICO, ATÓMICO Y SIMBÓLICO DE LA QUÍMICA

En química se trabaja en tres mundos muy distintos (Fig. 2.1). La mayor parte de las mediciones se hacen a escala **macroscópica**, con objetos reconocibles a simple vista. Cuando se entra a un laboratorio químico se puede ver una diversidad de botellas, tubos, frascos y vasos de precipitados, diseñados para estudiar muestras de líquidos y sólidos lo bastante grande como para poder percibirlos. También se pueden encontrar instrumentos complicados con los que se pueden analizar cantidades muy pequeñas de materiales, pero aun esas muestras se ven a simple vista.

**FIGURA 2.1** En química se trabaja al mismo tiempo en tres escalas distintas: 1) el mundo macroscópico de los objetos perceptibles a simple vista, que se puede representar con un vaso con agua; 2) el mundo atómico, en el que el agua se representa como moléculas que contienen dos átomos de hidrógeno enlazados con un átomo de oxígeno, y 3) el mundo simbólico, en el que el agua se representa como $H_2O$.

Aunque en química se hacen experimentos a escala macroscópica, los químicos razonan sobre el comportamiento de la materia en términos de un mundo de átomos y moléculas. En este **mundo atómico** el agua ya no es un líquido que se congela a 0°C y hierve a 100°C, sino es moléculas individuales que contienen dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno.

Uno de los desafíos que encaran los alumnos al encontrarse por primera vez con la química es comprender el proceso por el que los químicos efectúan experimentos a escala macroscópica, que se pueden interpretar en función de la estructura de la materia a escala atómica. La tarea de salvar el vacío entre los mundos atómico y macroscópico se dificulta más porque los químicos también trabajan en un **mundo simbólico**, en el que representan al agua como $H_2O$, y escriben ecuaciones como la de abajo, para representar lo que sucede cuando el hidrógeno y el oxígeno reaccionan para formar agua.

$$2\ H_2 + O_2 \rightarrow 2\ H_2O$$

El problema con el mundo simbólico es que se usan los mismos símbolos para describir lo que pasa tanto en la escala macroscópica como en la atómica. Por ejemplo, el símbolo "$H_2O$" se usa para representar tanto una sola molécula de agua como un vaso de precipitados lleno de agua.

Es fácil olvidar la relación entre los símbolos con los que se representan reacciones, y las partículas que intervienen en ellas. En la figura 2.2 se ve un ejemplo de cómo puede imaginar uno la reacción descrita por la ecuación anterior. La reacción comienza con una mezcla de moléculas de $H_2$ y $O_2$, cada una formada por un par de átomos. En la reacción se producen moléculas de agua, que contienen dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno.

## 2.2 LA MASA DE UN ÁTOMO

Los átomos son tan pequeños que un polvo de cobre metálico, apenas detectable con una buena balanza analítica, contiene aproximadamente $1 \times 10^{17}$ átomos. En consecuencia, es imposible medir la *masa absoluta* de un solo átomo. Sin embargo, podemos medir las *masas relativas* de diferentes átomos.

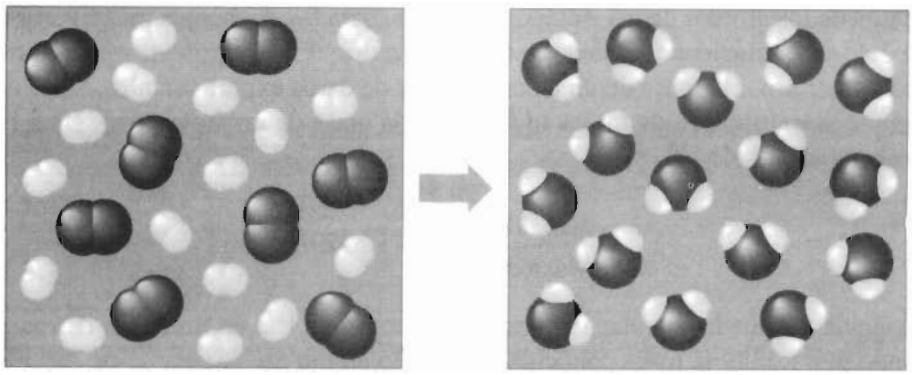


**FIGURA 2.2** Los modelos mecánicos como éste facilitan recordar que en las reacciones químicas intervienen partículas en un estado de movimiento constante, que chocan y a continuación reaccionan.

La figura 2.3 muestra un diagrama de un **espectrómetro de masas**, con el que se puede determinar la masa relativa de un átomo o molécula. La muestra se inyecta en una cámara al vacío. Las partículas de la muestra pasan por un filamento, donde chocan con electrones de alta energía. Como resultado de esos choques, los átomos o moléculas neutros de la muestra pierden electrones, y forman iones con carga positiva. Al pasar esos iones entre los polos de un imán, interaccionan con el campo magnético. Esa interacción consiste en doblar la trayectoria por la que viajan los iones. Mientras más grande es la masa del ion, el ángulo en el que se dobla su trayectoria antes de llegar al detector es menor.

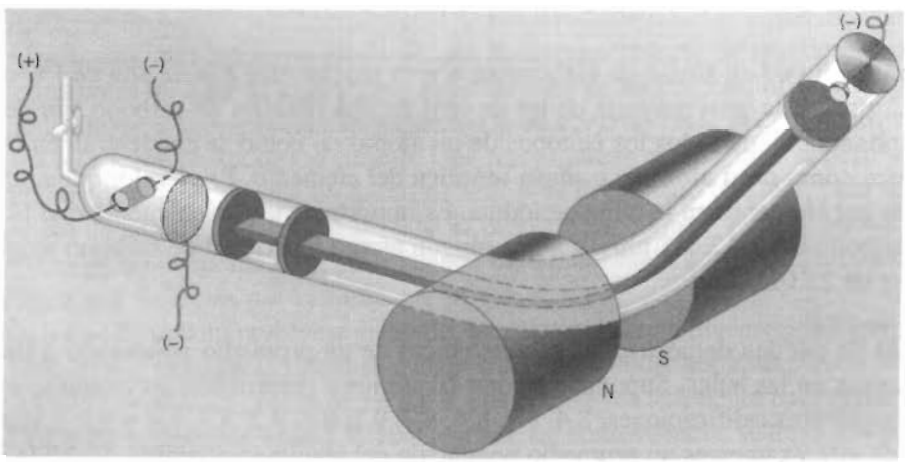



**FIGURA 2.3** Diagrama de un espectrómetro de masas.

En vista de que el espectrómetro de masas sólo puede establecer la masa relativa de un átomo, se necesita un patrón con el cual comparar las mediciones. El patrón con el que se calibran esas mediciones es el isótopo $^{12}C$ del carbono. Las mediciones de las masas de los átomos se pueden expresar en gramos o en **unidades de masa atómica** (uma, véase la tabla 1.4). La masa de un solo átomo, en gramos, es un número muy pequeño, y por ello se prefiere usar la unidad de masa atómica. Por definición, la masa de un solo átomo del isótopo $^{12}C$ es exactamente 12 unidades de masa atómica, es decir, 12 uma. Así, el número de masa para este isótopo en especial, el $^{12}C$, es exactamente igual a su masa en uma.

Las masas de los átomos de los isótopos comunes, para los elementos más ligeros que se ven en la tabla 1.4, están medidas todas en relación con la del $^{12}C$. El siguiente ejemplo muestra cómo se puede determinar la masa de un átomo a partir de datos experimentales. Unas mediciones hechas con un espectrómetro de masas indican que la masa de un átomo de $^{16}O$ es 1.3329 mayor que la de un átomo de $^{12}C$.

$$\frac{\text{Masa del } ^{16}\text{O}}{\text{Masa del } ^{12}\text{C}} = 1.3329$$

En consecuencia, se puede calcular la masa de un átomo de $^{16}O$ en unidades de masa atómica, multiplicando por 1.3329 la masa conocida de un solo átomo de $^{12}C$:

$$\text{Masa del } ^{16}\text{O} = 1.3329 \times 12.000 \text{ uma} = 15.995 \text{ uma}$$

La mayor parte de los elementos existen en la naturaleza en forma de mezclas de isótopos. Como ya explicamos, el grafito de un lápiz está formado por una mezcla de $^{12}C$ (98.892%, 12.000 uma), $^{13}C$ (1.108%, 13.003 uma) y una cantidad infinitesimalmente pequeña de $^{14}C$. Por tanto, es útil calcular la **masa promedio** de una muestra de átomos de carbono. Como hay una gran diferencia en las abundancias naturales de esos isótopos, la masa promedio de un átomo de carbono debe ser igual a un promedio ponderado de las masas de los distintos isótopos. Debido a que la cantidad de $^{14}C$ es tan pequeña, la masa promedio de un átomo de carbono se calcula usando sólo los dos isótopos más abundantes de ese elemento.

$$\left(12.000 \text{ uma} \times \frac{98.892}{100}\right) + \left(13.003 \text{ uma} \times \frac{1.108}{100}\right) = 12.011 \text{ uma}$$

La masa promedio de un átomo de carbono se acerca mucho más a la de uno de $^{12}C$ que a la de uno de $^{13}C$, porque la gran mayoría de los átomos en una muestra de carbono son de $^{12}C$. Este promedio ponderado, de todos los isótopos de un átomo tal como se encuentran en la naturaleza, se conoce como **peso atómico** o **masa atómica** del elemento. Es el valor que aparece abajo del símbolo del elemento en la tabla periódica. Es importante tomar en cuenta que la masa atómica del carbono es de 12.011 uma, aunque ningún átomo individual de carbono tenga en realidad la masa de 12.011 uma.

**EJEMPLO** Se pueden demostrar las características de un promedio ponderado a través de un ejemplo común en las aulas. Supongamos que 10 alumnos presentaron un examen, y que obtuvieron las siguientes calificaciones: 8.4, 8.7, 8.4, 8.7, 9.2, 9.6, 9.2, 8.7, 8.4 y 8.7. La calificación promedio de este examen es un promedio ponderado del resultado obtenido por cada uno de los alumnos. El primer paso para determinar la calificación promedio podría ser el cálculo del porcentaje de alumnos que recibieron cada calificación.

| *Calificación* | *Veces que se obtuvo* | *Porcentaje de la calificación* |
|---|---|---|
| 9.6 | 1 | 10% |
| 9.2 | 2 | 20% |
| 8.7 | 4 | 40% |
| 8.4 | 3 | 30% |

A continuación se puede calcular la calificación promedio de este examen a partir de las de cada grupo, y del porcentaje que forma cada grupo.

$$\left[\left(96 \times \frac{10}{100}\right) + \left(92 \times \frac{20}{100}\right) + \left(87 \times \frac{40}{100}\right) + \left(84 \times \frac{30}{100}\right)\right] = 88$$

La calificación promedio de este examen es 8.8, aunque ninguno de los alumnos la haya obtenido. En forma parecida, la masa atómica del carbono es de 12.011 uma, aunque ningún átomo individual la tenga.

### Ejercicio 2.1

Calcule la masa atómica del cloro, si la masa del 75.77% de sus átomos es de 34.97 uma, y la del 24.23% tiene 36.97 uma.

**Solución**

*Por ciento* quiere decir, literalmente, "por cada cien". En consecuencia el cloro es una mezcla de átomos en la que 75.77 partes de cien tienen 34.97 uma de masa, y 24.23 partes de cien tienen 36.97 uma de masa. La masa atómica del cloro es, en consecuencia de los cálculos siguientes, 35.45 uma.

$$\left[\left(34.97 \text{ uma} \times \frac{75.77}{100}\right) + \left(36.97 \text{ uma} \times \frac{24.23}{100}\right)\right] = 35.45 \text{ uma}$$

## 2.3 LA MOL COMO PUENTE ENTRE LAS ESCALAS MACROSCÓPICA Y ATÓMICA

Imagine el lector que saca los siguientes artículos de los mostradores de una tienda: una docena de huevos, una bolsa de 1 kg de azúcar, una bolsa de 2 kg de harina y un litro de leche. Al abrir el cartón de los huevos sabe exactamente cuántos debe contener: una docena. Pero con el azúcar, la harina y la leche no sucede lo mismo. Una receta puede decir 1 huevo, pero nunca menciona los granos de azúcar, porque un grano de azúcar es demasiado pequeño para ser práctico. En el momento de agregar la harina o la leche el problema se agrava; es físicamente imposible agregar un solo grano de harina. En consecuencia, las recetas mencionan media taza de azúcar o dos de harina o una de leche, por ejemplo.

En química se encara un problema parecido, porque se necesita una cantidad enorme de átomos para formar una muestra lo bastante grande como para poder ser apreciada a simple vista. Por ejemplo, una porción del grafito de un lápiz, que apenas sea suficiente para poder pesarlo en una balanza analítica, contiene unos $5 \times 10^{19}$ átomos. En consecuencia, se ha inventado una unidad llamada **mole** (palabra que procede del latín y quiere decir "pila gigantesca"), que se acostumbra abreviar y decir **"mol"** y es el puente, en la química, entre las escalas macroscópica y microscópica. La mol se define como sigue:

> **Una mol de cualquier sustancia contiene una cantidad de partículas igual a la cantidad de átomos que hay exactamente en 12.000 . . . gramos del isótopo $^{12}C$ del carbono.**

Observe que un solo átomo de $^{12}C$ tiene una masa exacta de 12 uma, y una mol de esos átomos tiene una masa exacta de 12 gramos.

$$1 \text{ átomo de } {}^{12}C = 12.000 \ldots \text{ uma}$$
$$1 \text{ mol de átomos de } {}^{12}C = 12.000 \ldots \text{ g}$$

La mol es la unidad más fundamental de la química, porque nos permite determinar la cantidad de partículas elementales en una muestra de una sustancia pura tan sólo con determinar la masa de la muestra. Supongamos, por ejemplo, que se desea obtener una muestra de aluminio metálico que contenga la misma cantidad de átomos que una mol de átomos de $^{12}C$. Podemos comenzar buscando el peso atómico del aluminio en la tabla periódica. Cuando se usan pesos atómicos sólo es necesario mantener tantos dígitos en el peso atómico como los que se necesitan para manejar la cantidad adecuada de cifras significativas (véase el Apéndice A.3)

$$1 \text{ átomo de Al} = 26.982 \text{ uma}$$

El aluminio sólo tiene un isótopo natural, y en consecuencia el peso que aparece en la tabla periódica es la masa de un átomo de aluminio. A continuación vemos que la masa de un átomo de aluminio es un poco mayor que el doble de un átomo de $^{12}C$.

$$\frac{1 \text{ átomo de Al}}{1 \text{ átomo de } ^{12}C} = \frac{26.982 \text{ uma}}{12.000 \text{ uma}} = 2.2485$$

Si una mol de aluminio contiene exactamente la misma cantidad de átomos que una mol de $^{12}C$, entonces una mol de aluminio debe tener una masa 2.2485 mayor que la de una mol de átomos de $^{12}C$.

$$\frac{1 \text{ mol de Al}}{1 \text{ mol de } ^{12}C} = \frac{26.982 \text{ g}}{12.000 \text{ g}} = 2.2485$$

Así, una mol de aluminio tiene una masa de 26.982 g.

En la figura 2.4 se ven dos vasos de precipitado. El de la izquierda contiene 12.011 g de la mezcla natural de los isótopos del carbono, y el vaso de la derecha contiene 26.982 g de aluminio. En consecuencia, ambos vasos contienen 1 mol de los elementos respectivos. Hay la misma cantidad de átomos en ambos vasos.

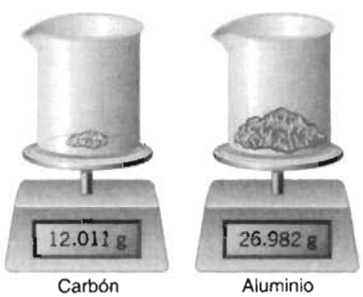



**FIGURA 2.4** Cada vaso contiene 1 mol del elemento, sea carbono o aluminio. Ambos vasos contienen la misma cantidad de átomos.

Los resultados de la relación anterior conducen a la siguiente generalización.

**Una mol de átomos de cualquier elemento tiene una masa, en gramos, igual a la masa atómica del elemento.**

En consecuencia, la masa de una mol de cualquier elemento se puede leer directamente en la tabla periódica. A la masa de una mol de una sustancia se le suele llamar **masa molar**. La masa molar del $^{12}C$, por ejemplo, es 12 g por mol. La masa molar de una muestra de carbono que contiene átomos de $^{12}C$ y de $^{13}C$ en sus abundancias naturales sería 12.011 g/mol. Este tipo de relación entre masa atómica y masa molar existe para todos los elementos.

| *Elemento* | *Peso atómico* | *Masa molar* |
|---|---|---|
| Carbono | 12.011 uma | 12.011 g |
| Aluminio | 26.982 uma | 26.982 g |
| Hierro | 55.847 uma | 55.847 g |

La clave para comprender el concepto de la mol es reconocer que 12.011 gramos de carbono contienen la misma cantidad de átomos que 26.982 gramos de aluminio, o que 55.847 gramos de hierro.

**Pregunta de repaso**
¿Cuáles son la masa atómica y la masa molar del potasio y del uranio?

## 2.4 LA MOL COMO CONJUNTO DE ÁTOMOS

Si supiéramos cuántos átomos de $^{12}C$ hay en una mol de carbono, también conoceríamos la cantidad de partículas elementales en una mol de cualquier sustancia pura. El conocimiento de la cantidad de partículas elementales de una mol nos permitiría calcular la cantidad de partículas elementales en cualquier masa de una sustancia pura, tan sólo con medir la masa de la muestra.

Con frecuencia se necesita, en química, conocer la cantidad relativa de partículas de cada reactivo en una reacción química. Durante muchos años se intentó determinar la cantidad de partículas elementales en una mol. La única forma de alcanzar esta meta es medir la misma cantidad en escalas atómica y macroscópica. Robert Millikan midió por primera vez, en 1910, la carga C, en coulombs, de un solo electrón. Como ya se conocía la carga de una mol de electrones, determinada con mediciones experimentales, fue posible estimar por primera vez la cantidad de partículas en una mol. Si usamos datos más recientes, que son más exactos, llegamos al siguiente resultado:

$$\frac{96{,}485\ \text{C}}{1\ \text{mol}} \times \frac{1\ \text{electrón}}{1.60217733 \times 10^{-19}\ \text{C}} = 6.0221 \times 10^{23}\ \frac{\text{electrones}}{\text{mol}}$$

Esta cantidad se llama **número de Avogadro**, o con más propiedad, **constante de Avogadro**.

El número de Avogadro es tan grande que es difícil de imaginar. Se necesitarían 6 millones de millones de galaxias del tamaño de la Vía Láctea para reunir $6 \times 10^{23}$ estrellas. A la velocidad de la luz, se necesitarían 102 miles de millones de años para recorrer $6.02 \times 10^{23}$ millas. Sólo hay unas 40 veces esta cantidad en gotas de agua en todos los océanos de la Tierra.

En la vida cotidiana, se usan unidades como por ejemplo la docena (12) y la gruesa (144) para describir un conjunto de artículos. A veces, a la mol se le llama "la docena del químico". El concepto de mol se puede aplicar a cualquier partícula. Además de hablar de una mol de átomos de $^{12}C$, de una de átomos de Mg, una de iones $Na^+$ o una de electrones. Cada vez que se usa el término nos referimos al número de Avogadro de lo que estemos hablando.

1 mol de átomos de $^{12}C$ está formada por $6.022 \times 10^{23}$ átomos de $^{12}C$.
1 mol de átomos de Al está formada por $6.022 \times 10^{23}$ átomos de Al.
1 mol de iones $Na^+$ está formada por $6.022 \times 10^{23}$ iones $Na^+$.
1 mol de electrones está formada por $6.022 \times 10^{23}$ electrones.
1 mol de moléculas está formada por $6.022 \times 10^{23}$ moléculas.

Una vez conocida la cantidad de partículas elementales en una mol se puede calcular la cantidad de partículas en una muestra de una sustancia pura, pesando la muestra. Para ver cómo se hace, imaginemos un ejemplo concreto del proceso mediante el cual se cuentan objetos de masa conocida, pesando una muestra.

La relación entre contar y pesar se puede demostrar con el siguiente ejemplo. En una báscula se coloca una docena de canicas, como se ve en la figura 2.5. Se determina que la masa de la docena de canicas es de 107 gramos. Ahora supongamos que una cantidad desconocida de canicas tiene una masa de 178 gramos. ¿Cuántas canicas hay en la muestra desconocida?

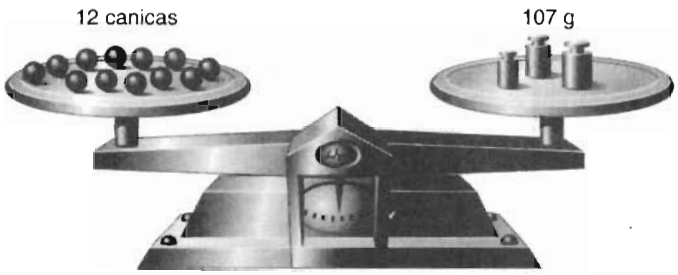



**FIGURA 2.5** Una docena de canicas pesa 107 g.

Podemos formar dos factores, con nuestros conocimientos de la masa de una docena de canicas.

$$\frac{107\text{ g}}{1\text{ docena de canicas}} \quad \text{o bien} \quad \frac{1\text{ docena de canicas}}{107\text{ g}}$$

La pregunta es: ¿cuál factor se debe usar? Hay una técnica, llamada **análisis dimensional**, que nos puede guiar al factor de conversión correcto. Todo lo que tenemos que hacer es tener un registro de lo que sucede a las unidades durante el cálculo. Si las unidades se simplifican, como es de esperarse, el cálculo se ha planteado en forma correcta.

En este caso conocemos la masa de la muestra desconocida y la de una docena de canicas. En consecuencia se puede plantear el cálculo como sigue:

$$178\text{ g} \times \frac{1\text{ docena de canicas}}{107\text{ g}} = 1.66\text{ docenas de canicas}$$

Ahora podemos calcular la cantidad de canicas en la muestra, partiendo de que hay 12 canicas en una docena.

$$166\text{ docenas} \times \frac{12\text{ canicas}}{1\text{ docena}} = 20\text{ canicas}$$

En este ejemplo, una docena es análoga a una mol, y 107 g/docena es análogo a la masa molar de un elemento. El lector se preguntará si no sería más fácil contar las 20 canicas. En el caso de las canicas sería mucho más fácil contarlas, y no pesarlas para a continuación plantear los cálculos de arriba. Sin embargo, las canicas pueden representar a los átomos, demasiado pequeños y demasiado numerosos para poderlos ver y contar. Sería imposible contarlos. El único método para determinar la cantidad de átomos en una muestra pura es pesar la muestra y calcular esa cantidad.

Podemos aplicar el mismo razonamiento para calcular la cantidad de átomos de carbono en un diamante de un quilate. Todo lo que hay que saber es que se puede uno imaginar que un dia-

mante es un solo cristal que sólo contiene átomos de carbono, y que la masa de un quilate se define como 200.0 miligramos (mg; véase el Apéndice A.1, donde se presenta una descripción de prefijos y conversiones de unidades). En consecuencia, un diamante de un quilate tiene una masa de 0.2000 gramos.

$$1 \text{ quilate} \times \frac{200.0 \text{ mg}}{1 \text{ quilate}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 0.2000 \text{ g}$$

La masa atómica del carbono es de 12.011 uma, y esto quiere decir que la masa molar del carbono es de 12.011 g/mol.

$$6.0221 \times 10^{23} \text{ átomos de C} = 1 \text{ mol de C} = 12.011 \text{ g}$$

En consecuencia, comenzamos el cálculo determinando la cantidad de moles de carbono en el diamante.

$$0.2000 \text{ g de C} \times \frac{1 \text{ mol de C}}{12.011 \text{ g de C}} = 0.01665 \text{ mol de C}$$

A continuación empleamos el número de Avogadro para calcular la cantidad de átomos de carbono en el diamante.

$$0.01665 \text{ mol de C} \times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos}}{1 \text{ mol de C}} = 1.003 \times 10^{22} \text{ átomos de C}$$

**Pregunta de repaso**
¿Cuántos átomos de aluminio hay en 1.0 g de aluminio?

## 2.5 CONVERSIÓN DE GRAMOS EN MOLES Y EN CANTIDAD DE ÁTOMOS

La mol es el puente entre la química a escala macroscópica, con la que se hacen los experimentos, y la escala atómica, en la que se determinan las implicaciones de esos experimentos. En consecuencia, uno de los cálculos más comunes en química es convertir las medidas de la masa de una muestra en cantidad de moles de la sustancia que contiene. Para indicar cómo se hace, veamos la siguiente pregunta: ¿cuántas moles de átomos de azufre hay en una muestra del elemento cuya masa es de 45.5 gramos?

¿Qué información se necesita para convertir los gramos de una sustancia en moles?

$$\text{gramos} \longrightarrow \text{moles}$$

Parece lógico tratar de determinar la cantidad de *gramos por mol* de azufre. Según la tabla periódica, el peso atómico del azufre es de 32.07 uma. Esto quiere decir que una mol de átomos de azufre tiene una masa de 32.07 gramos.

$$1 \text{ mol de S} = 32.07 \text{ g de S}$$

Esta igualdad se puede transformar en dos factores unitarios:

$$\frac{1 \text{ mol de S}}{32.07 \text{ g de S}} \quad \text{y} \quad \frac{32.07 \text{ g de S}}{1 \text{ mol de S}}$$

Al multiplicar el tamaño de la muestra, en gramos, por el factor unitario de la derecha se obtiene la cantidad de moles de átomos de azufre en la muestra.

$$45.5 \text{ g de S} \times \frac{1 \text{ mol de S}}{32.07 \text{ g de S}} = 1.42 \text{ mol de S}$$

Una vez conocida la cantidad de moles de átomos de azufre, podremos usar el número de Avogadro para calcular la cantidad de átomos en la muestra.

$$1.42 \text{ mol de S} \times \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ átomos de S}}{1 \text{ mol de S}} = 8.55 \times 10^{23} \text{ átomos de S}$$

En general, se necesitan dos datos para hacer cálculos de esta naturaleza. Se necesita conocer la masa de una mol de la sustancia, y se necesita conocer la cantidad de partículas en una mol.

$$\underset{\textit{Escala macroscópica}}{\text{Masa}} \xleftrightarrow{\textit{Masa molecular}} \text{Moles} \xleftrightarrow{\textit{Número de Avogadro}} \underset{\textit{Escala Átomica}}{\text{Átomos}}$$

## Ejercicio 2.2

Calcule la masa de una muestra de hierro metálico que contenga 0.250 moles de átomos de hierro.

**Solución**

Según la tabla periódica, la masa molar del hierro es de 55.85 g/mol. Esto se puede representar en términos de uno de los siguientes factores unitarios.

$$\frac{1 \text{ mol de Fe}}{55.85 \text{ g de Fe}} \quad \text{o bien} \quad \frac{55.85 \text{ Fe}}{1 \text{ mol de Fe}}$$

Para pasar de moles a gramos, se necesita el factor unitario que indique cuántos gramos de hierro hay en una mol de este metal.

$$0.250 \text{ mol de Fe} \times \frac{55.85 \text{ g de Fe}}{1 \text{ mol de Fe}} = 14.0 \text{ g de Fe}$$

## Ejercicio 2.3

Calcule la cantidad de átomos en una muestra de 0.123 gramos de una hoja de aluminio.

**Solución**

Antes de hacer algo, se necesita conocer la cantidad de moles de aluminio metálico en la muestra. Se puede calcular a partir de la masa de la muestra y de la masa molar del aluminio, que es de 26.982 g/mol.

$$0.123 \text{ g de Al} \times \frac{1 \text{ mol de Al}}{26.982 \text{ g de Al}} = 4.56 \times 10^{-3} \text{ mol de Al}$$

Ahora podemos emplear el número de Avogadro para calcular la cantidad de átomos en la muestra.

$$4.56 \times 10^{-3} \text{ mol de Al} \times \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ átomos de Al}}{1 \text{ mol de Al}} = 2.75 \times 10^{21} \text{ átomos de Al}$$

## 2.6 LA MOL COMO CONJUNTO DE MOLÉCULAS

Antes de poder aplicar el concepto de la mol a compuestos como el dióxido de carbono ($CO_2$) o al azúcar conocida como glucosa ($C_6H_{12}O_6$) habrá que calcular la masa molecular de esos compuestos. Como era de esperarse, la masa o peso molecular de un compuesto es la suma de las masas atómicas de los átomos en la fórmula del compuesto.

### Ejercicio 2.4

Calcule la masa promedio de una sola molécula de dióxido de carbono, y de una de glucosa, y la masa molecular de esos compuestos.

**Solución**

La masa promedio de *una molécula de dióxido de carbono* debe ser igual a la suma de las masas atómicas de los tres átomos en una molécula de $CO_2$.

Masa de una sola molécula de $CO_2$:

$$\begin{aligned} 1 \text{ átomo de C} = 1(12.011 \text{ uma}) &= 12.011 \text{ uma} \\ 2 \text{ átomos de O} = 2(15.999 \text{ uma}) &= \underline{31.998 \text{ uma}} \\ & \phantom{=} 44.009 \text{ uma} \end{aligned}$$

La masa de *una mol de dióxido de carbono* sería de 44.009 gramos.

La masa promedio de una molécula de glucosa es igual a la suma de las masas atómicas de los 24 átomos que hay en una molécula de $C_6H_{12}O_6$.

Masa de una sola molécula de $C_6H_{12}O_6$:

$$\begin{aligned} 6 \text{ átomos de C} = 6(12.011 \text{ uma}) &= 72.066 \text{ uma} \\ 12 \text{ átomos de H} = 12(1.0079 \text{ uma}) &= 12.095 \text{ uma} \\ 6 \text{ átomos de O} = 6(15.999 \text{ uma}) &= \underline{95.994 \text{ uma}} \\ & \phantom{=} 180.155 \text{ uma} \end{aligned}$$

La masa molecular del compuesto es, por consiguiente, de 180.155 gramos/mol.

Durante muchos años se dijo que los resultados de los cálculos en los ejercicios anteriores eran los **pesos moleculares** del compuesto. Este término es engañoso por varias razones. En primer lugar, ninguna molécula de $C_6H_{12}O_6$ tiene una masa igual a 180.155 uma. Ese número es la *masa promedio* de las moléculas de azúcar, la mayor parte de las cuales sólo contienen $^{12}C$, y algunas podrían contener uno o quizá dos átomos de $^{13}C$. En segundo lugar hay compuestos que, como veremos, no existen en forma de moléculas, por lo que no es correcto hablar de su "peso molecular." En consecuencia, algunos químicos recomiendan describir los resultados de esos cálculos como **masa de una mol** o **masa molar** de un compuesto. Sin embargo, el término "peso molecular" fue tan usado por los químicos y se usó tanto en las publicaciones de química, que advertimos al lector para que los considere como sinónimos.

## Ejercicio 2.5

Describa la diferencia entre la masa de una mol de átomos de oxígeno (O) y la de una mol de moléculas de oxígeno ($O_2$).

**Solución**

Como la masa atómica del oxígeno es de 15.999 uma, una mol de átomos de oxígeno tiene 15.999 gramos de masa. Sin embargo, cada molécula de $O_2$ tiene dos átomos de O, por lo que la masa molecular de las moléculas de $O_2$ es el doble de la masa atómica.

$$1 \text{ mol de O} = 15.999 \text{ g} \qquad 1 \text{ mol de } O_2 = 31.998 \text{ g}$$

El diagrama con el que resumimos las conversiones entre moles y masas para los elementos se puede aplicar para los compuestos químicos. Sin embargo, en este caso se tiene un paso más en el cálculo al usar la fórmula del compuesto para calcular la cantidad de átomos de determinado elemento en la muestra.

$$\underset{\textit{Escala macroscópica}}{\text{Masa}} \xleftrightarrow{\textit{Masa molecular}} \text{Moles} \xleftrightarrow{\textit{Número de Avogadro}} \text{Moléculas} \xleftrightarrow{\textit{Fórmula química}} \underset{\textit{Escala Atómica}}{\text{Átomos}}$$

Para ilustrar el poder del concepto de mol, examinemos la siguiente pregunta:

> *¿Cuál es la fórmula del dióxido de carbono, si 2.73 gramos de carbono se queman, combinándose con 7.27 gramos de moléculas de oxígeno ($O_2$)?*

El primer paso para llegar a la respuesta de un nuevo problema suele ser trazar un diagrama que ayude a organizar los datos del problema, y a visualizar el proceso que se efectúa. Por ejemplo, podríamos comenzar con el diagrama sencillo de la figura 2.6, que resume la relación entre la masa del carbono y del oxígeno gaseoso que se consumen en esta reacción.

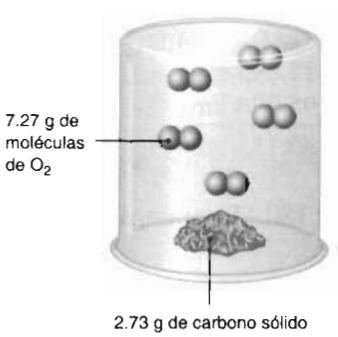



**FIGURA 2.6** Se requieren 2.73 g de carbono para reaccionar con 7.27 g de moléculas de $O_2$.

El siguiente paso, en cualquier problema de este tipo, es convertir los gramos en moles. Para hacerlo necesitamos conocer la relación entre la cantidad de gramos y la de moles de la sustancia. No importa con cuál elemento comencemos, porque al final tendremos que trabajar con ambos; por consiguiente, seleccionaremos al carbono, en forma arbitraria.

La masa atómica del carbono es de 12.011 uma, y eso quiere decir que una mol de carbono tiene 12.011 gramos de masa. Con este dato podremos formar dos factores unitarios.

$$\frac{1 \text{ mol de C}}{12.011 \text{ g de C}} \quad \text{y} \quad \frac{12.011 \text{ g de C}}{1 \text{ mol de C}}$$

Para pasar gramos de carbono a moles se requiere un factor unitario que tenga moles en el numerador y gramos en el denominador. En consecuencia, el análisis dimensional indica que el problema se debe plantear como sigue:

$$2.73 \text{ g de C} \times \frac{1 \text{ mol de C}}{12.011 \text{ g de C}} = 0.227 \text{ mol de C}$$

Con el mismo formato se pueden convertir los gramos de oxígeno en moles de átomos de oxígeno.

$$7.27 \text{ g de } O_2 \times \frac{1 \text{ mol de } O_2}{31.998 \text{ g de } O_2} = 0.227 \text{ mol de moléculas de } O_2$$

$$0.227 \text{ mol de moléculas de } O_2 \times \frac{2 \text{ átomos de O}}{1 \text{ molécula de } O_2} = 0.454 \text{ mol de átomos de O}$$

Hasta ahora hemos visto que la reacción de 2.73 g de carbono con 7.27 g de oxígeno equivale a que 0.227 mol de carbono reacciona con 0.454 mol de átomos de oxígeno. Como los átomos ni se crean ni se destruyen en una reacción química, debe haber la misma cantidad de átomos de cada elemento en ambos lados de la ecuación con la que se describe la reacción. El producto de esa reacción debe tener una masa de 10.00 g (2.73 + 7.27) y debe contener 0.227 mol de átomos de carbono y 0.454 mol de átomos de oxígeno.

En consecuencia, podemos replantear la pregunta como sigue: "¿Hemos avanzado hacia la respuesta?" En este caso se trata de determinar la fórmula química del dióxido de carbono, que expresa la relación entre átomos de carbono y átomos de oxígeno en el compuesto. Si la fórmula del compuesto fuera CO, habría la misma cantidad de átomos de carbono que de oxígeno en el compuesto. Si la fórmula fuera $CO_2$, habría el doble de átomos de oxígeno en el compuesto. El siguiente paso del problema consiste, entonces, en determinar la relación entre la cantidad de moles de átomos de carbono y la de moles de átomos de oxígeno en la muestra.

$$\frac{0.454 \text{ mol de O}}{0.227 \text{ mol de C}} = 2.00$$

Hay el doble de moles de átomos de oxígeno que de átomos de carbono en esta muestra. Como una mol de átomos siempre contiene la misma cantidad de átomos, la única conclusión posible es que hay el doble de átomos de oxígeno que de átomos de carbono en el compuesto. En otras palabras, la fórmula del dióxido de carbono debe ser $CO_2$. El concepto de mol es el puente entre las mediciones macroscópicas, en este caso las masas de carbono y oxígeno, y el mundo atómico microscópico, que en este caso es la cantidad de átomos de carbono y de oxígeno en una molécula de dióxido de carbono.

## Ejercicio 2.6

Determine la cantidad de átomos de carbono en 0.500 g de dióxido de carbono, $CO_2$.

**Solución**

El primer paso en los cálculos consiste en convertir la masa de la muestra en cantidad de moles de $CO_2$. Necesitaremos la masa molecular del $CO_2$, que ya determinamos en el ejercicio 2.4.

$$0.500 \text{ g de } CO_2 \times \frac{1 \text{ mol de } CO_2}{44.009 \text{ g de } CO_2} = 1.14 \times 10^{-2} \text{ moles de } CO_2$$

Una vez conocida la cantidad de moles, mediante el número de Avogadro podremos calcular la cantidad de moléculas de $CO_2$ en la muestra.

$$1.14 \times 10^{-2} \text{ mol de } CO_2 \times \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas de } CO_2}{1 \text{ mol de } CO_2} = 6.86 \times 10^{21} \text{ moléculas de } CO_2$$

Ahora podremos usar la fórmula química del dióxido de carbono para calcular la cantidad de átomos de carbono en la muestra. De acuerdo con la fórmula hay un solo átomo de carbono en cada molécula de $CO_2$.

$$6.86 \times 10^{21} \text{ moléculas de } CO_2 \times \frac{1 \text{ átomo de C}}{1 \text{ molécula de } CO_2} = 6.86 \times 10^{21} \text{ átomos de C}$$

**Preguntas de repaso**

¿Cuántos átomos de carbono hay en una molécula de $C_2H_2$? ¿Cuántas moles de átomos de carbono hay en una mol de $C_2H_2$? ¿Cuántos átomos de carbono hay en una mol de $C_2H_2$?

## 2.7 PORCENTAJE EN MASA

Con frecuencia interesa conocer qué parte de la masa de un compuesto se debe a un elemento específico. Esto se puede expresar en términos de **porcentaje en masa**. Porcentaje quiere decir partes por cien. Si el lector resuelve un cuestionario de 25 problemas y alcanza 20 aciertos, la fracción de los aciertos es 20/25. Para expresar esto en términos de porcentaje, que sería la cantidad de aciertos por cien problemas, la fracción se multiplica por 100.

$$\% \text{ de problemas correctos} = \frac{20 \text{ problemas correctos}}{25 \text{ problemas en total}} \times 100 = 80\%$$

El porcentaje en masa de un elemento en un compuesto se puede calcular ya sea con datos experimentales, lo que describiremos en la sección 2.9, o a partir de la fórmula química. Cuando se conoce la fórmula química, se puede calcular el porcentaje en masa, con base en una mol del compuesto. El porcentaje en masa del carbono en el etanol ($CH_3CH_2OH$) se determina calculando primero la masa de una mol de etanol, que es la masa molecular.

$$\begin{aligned}
(2 \text{ carbonos})(12.011 \text{ g de C/mol}) &= 24.022 \text{ g de C/mol de etanol} \\
(6 \text{ hidrógenos})(1.0079 \text{ g de H/mol}) &= 6.0474 \text{ g de H/mol de etanol} \\
(1 \text{ oxígeno})(15.999 \text{ g de O/mol}) &= \underline{15.999 \text{ g de O/mol de etanol}} \\
& \quad 46.068 \text{ g de etanol/mol de etanol}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\% \text{ de C en el etanol} &= \frac{\text{masa de C en una mol de etanol}}{\text{masa de una mol de etanol}} \times 100 \\
&= \frac{24.022 \text{ g/mol}}{46.068 \text{ g/mol}} \times 100 = 52.145\% \text{ de C}
\end{aligned}$$

Las masas porcentuales del hidrógeno y el oxígeno en el etanol se pueden calcular en forma parecida.

$$\% \text{ de H en el etanol} = \frac{6.0474 \text{ g/mol}}{46.068 \text{ g/mol}} \times 100 = 13.127\% \text{ de H}$$

$$\% \text{ de O en etanol} = \frac{15.999 \text{ g/mol}}{46.068 \text{ g/mol}} \times 100 = 34.729\% \text{ de O}$$

## 2.8 DETERMINACIÓN DE LA FÓRMULA DE UN COMPUESTO

En la sección 2.6 indicamos un método para determinar la fórmula de un compuesto. Si se mide con cuidado las cantidades de carbono y de oxígeno que se combinan para formar dióxido de carbono, es posible demostrar que la fórmula de este compuesto es $CO_2$. Veamos otro método para atacar este problema, con datos de porcentaje en masa. Esta vez examinaremos el compuesto metano, llamado también "gas de los pantanos", porque se aisló por primera vez en ciertos pantanos en Inglaterra.

El metano contiene 74.9% de carbono y 25.1% de hidrógeno en masa. Una muestra de 100 g del gas contiene, en consecuencia, 74.9 g de carbono y 25.1 g de hidrógeno.

$$100 \text{ g de metano} \times \frac{74.9 \text{ g de C}}{100 \text{ g de metano}} = 74.9 \text{ g de C}$$

$$100 \text{ g de metano} \times \frac{25.1 \text{ g de H}}{100 \text{ g de metano}} = 25.1 \text{ g de H}$$

Es información útil, porque podremos usar las masas atómicas de esos elementos para pasar de gramos de carbono y de hidrógeno en la muestra, a moles.

$$74.9 \text{ g de C} \times \frac{1 \text{ mol de C}}{12.011 \text{ g de C}} = 6.24 \text{ mol de C}$$

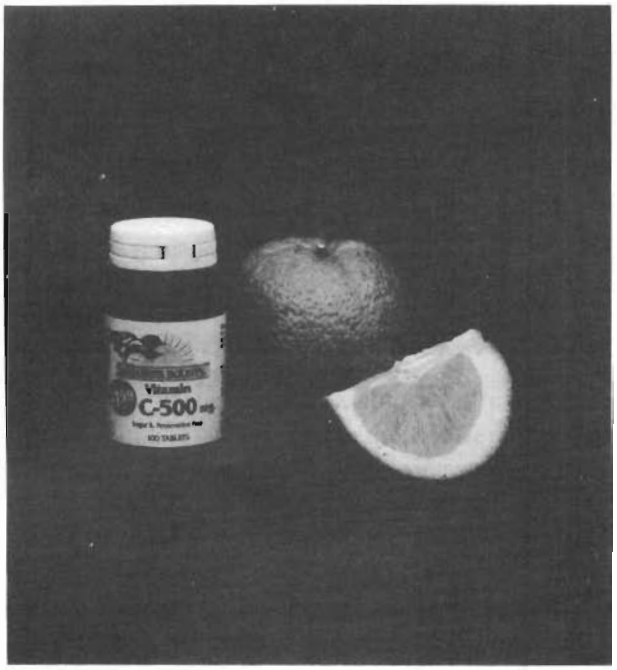
$$25.1 \text{ g de H} \times \frac{1 \text{ mol de H}}{1.0079 \text{ g de H}} = 24.9 \text{ mol de H}$$

Conocemos ya la cantidad de moles de átomos de carbono y la de moles de átomos de hidrógeno en la muestra. También sabemos que siempre hay $6.022 \times 10^{23}$ átomos en una mol de átomos de cualquier elemento. En consecuencia, sería útil determinar la relación de las moles de esos elementos en la muestra.

$$\frac{24.9 \text{ mol de H}}{6.24 \text{ mol de C}} = 3.99$$

La muestra de 100 g de gas de los pantanos contiene átomos de hidrógeno en una cantidad 4 veces mayor que la de átomos de carbono. Esto significa que hay cuatro veces más átomos de hidrógeno que átomos de carbono en la muestra.

Lo anterior da como resultado la fórmula empírica más sencilla, pero no la fórmula molecular correspondiente a una molécula de gas del pantano. En este caso, el resultado coincide con una molécula que contiene un átomo de carbono y 4 átomos de hidrógeno: $CH_4$. Pero también coincide con fórmulas como $C_2H_8$, $C_3H_{12}$, $C_4H_{16}$, etcétera. Hasta ahora sólo sabemos que la fórmula molecular es algún múltiplo de la fórmula empírica, $CH_4$. Por otro lado, en este caso, se ha determinado que su fórmula es $CH_4$.




Una dieta que contiene fuentes naturales de vitamina C, como las frutas cítricas, se puede complementar con tabletas de vitamina C.

## Ejercicio 2.7

Calcule la fórmula química empírica de la vitamina C, que contiene 40.9% de C, 54.5% de O y 4.58% de H, en masa.

**Solución**

Comenzaremos calculando la cantidad de gramos de cada elemento en una muestra de 100 g de vitamina C.

$$100 \text{ g} \times 40.9\% \text{ de C} = 40.9 \text{ g de C}$$
$$100 \text{ g} \times 54.5\% \text{ de O} = 54.5 \text{ g de O}$$
$$100 \text{ g} \times 4.58\% \text{ de H} = 4.58 \text{ g de H}$$

A continuación convertimos la cantidad de gramos de cada elemento en cantidad de moles de átomos de ese elemento.

$$40.9 \text{ g de C} \times \frac{1 \text{ mol de C}}{12.011 \text{ g de C}} = 3.41 \text{ mol de C}$$
$$54.5 \text{ g de O} \times \frac{1 \text{ mol de O}}{15.999 \text{ g de O}} = 3.41 \text{ mol de O}$$
$$4.58 \text{ g de H} \times \frac{1 \text{ mol de H}}{1.0079 \text{ g de H}} = 4.54 \text{ mol de H}$$

Como nos interesa la relación entera más simple entre esos elementos, dividimos todo entre el elemento con la menor cantidad de moles de átomos.

$$\frac{3.41 \text{ mol de O}}{3.41 \text{ mol de C}} = 1.00 \qquad \frac{4.54 \text{ mol de H}}{3.41 \text{ mol de C}} = 1.33$$

La relación de átomos de C a la de H y a la de O en la vitamina C es, en consecuencia, $1:1\frac{1}{3}:1$. No tiene sentido escribir la relación de átomos en la forma $CH_{1\frac{1}{3}}O$, porque no hay cosa tal como un tercio de un átomo de hidrógeno. Por consiguiente, multiplicaremos esta relación por enteros pequeños, hasta obtener una fórmula en la que todos los coeficientes sean enteros:

$$2(CH_{1\frac{1}{3}}O) = C_2H_{2\frac{2}{3}}O_2$$
$$3(CH_{1\frac{1}{3}}O) = C_3H_4O_3$$

Si se multiplica la relación por 3, se obtiene la fórmula empírica $C_3H_4O_3$ para la vitamina C. La masa de una mol de moléculas de $C_3H_4O_3$ sería de 88.062 g:

$$\begin{aligned} 3 \text{ moles de átomos de C} &= 3(12.011 \text{ g/mol}) = 36.033 \text{ g} \\ 4 \text{ moles de átomos de H} &= 4(1.0079 \text{ g/mol}) = 4.0316 \text{ g} \\ 3 \text{ moles de átomos de O} &= 3(15.999 \text{ g/mol}) = \underline{47.997 \text{ g}} \\ & \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad 88.062 \text{ g} \end{aligned}$$

Hasta aquí podemos avanzar con los datos de porcentaje de masa. Con un experimento aparte se puede determinar que el peso molecular de la vitamina C es de 176 g/mol. En consecuencia, la masa molecular es el doble de la masa de una mol de conjuntos de átomos en la forma $C_3H_4O_3$.

$$\frac{176 \text{ g/mol}}{88.062 \text{ g/mol}} = 2.00$$

La única conclusión posible es que una molécula de vitamina C es el doble de la fórmula empírica de este compuesto. En otras palabras, que la **fórmula molecular** de la vitamina C es $C_6H_8O_6$.

**Preguntas de repaso**

Una sustancia contiene 24 g de carbono y 1.0 mol de calcio. ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto? ¿Qué información adicional se necesita para determinar la fórmula molecular?

## 2.9 ANÁLISIS ELEMENTAL

Los datos de porcentaje de masa en un compuesto se obtienen con un proceso llamado **análisis elemental**. Este análisis se hace quemando una muestra pequeña en el aparato de microanálisis que se ve en la figura 2.7. Unos pocos miligramos del compuesto se colocan en una navecilla de platino, que después se coloca en un horno, se calienta a unos 850 °C, y sobre la muestra se hace pasar una corriente de oxígeno ($O_2$) gaseoso.

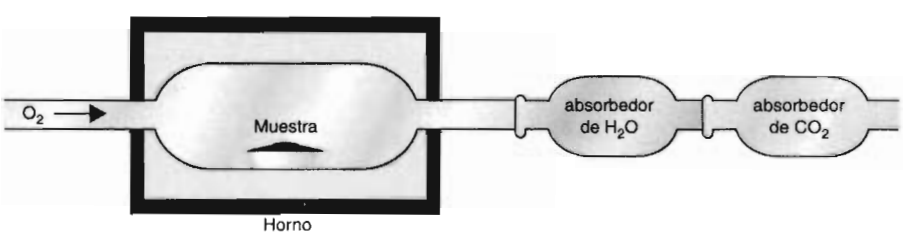



**FIGURA 2.7** Diagrama del aparato de microanálisis para determinar el porcentaje, en masa, de carbono e hidrógeno en un compuesto.

Los compuestos que sólo contienen carbono e hidrógeno se queman, y forman una mezcla de $CO_2$ y $H_2O$. Si hay otros elementos aparte del carbono y el hidrógeno, se podrán formar otros gases también. El $CO_2$ y el $H_2O$ que se producen en esta reacción de combustión se arrastran mediante la corriente de oxígeno gaseoso, salen del horno y se fijan en un par de absorbedores. El vapor de agua se absorbe en una muestra de perclorato de magnesio [$Mg(ClO_4)_2$] de masa conocida. El dióxido de carbono se absorbe en una masa conocida del mineral ascarita ($Mg_2Br_2O_4 \cdot 2H_2O$). La ascarita contiene moléculas de agua enlazadas y se llama hidrato. El agua se indica con el punto seguido por la cantidad de moléculas enlazadas de agua.

Una muestra de 3.00 mg de aspirina se analizó en el aparato de la figura 2.7. Se sabe que la aspirina contiene tres elementos: carbono, hidrógeno y oxígeno. De acuerdo con los resultados del análisis, se formaron 6.60 mg de $CO_2$ y 1.20 mg de $H_2O$ al quemar la aspirina.

Se trata de convertir esta información en datos que describan el porcentaje en masa de carbono e hidrógeno en la aspirina. El paso inicial lógico es convertir la cantidad de gramos de $CO_2$ y de $H_2O$ que se producen en esta reacción en moles de esos compuestos.

$$0.00660 \text{ g de } CO_2 \times \frac{1 \text{ mol de } CO_2}{44.009 \text{ g de } CO_2} = 1.50 \times 10^{-4} \text{ mol de } CO_2$$

$$0.00120 \text{ g de } H_2O \times \frac{1 \text{ mol de } H_2O}{18.015 \text{ g de } H_2O} = 6.66 \times 10^{-5} \text{ mol de } H_2O$$

Sería útil saber cuántas moles de átomos de carbono y de hidrógeno hay en los gases producidos en esta reacción. Por consiguiente, comenzaremos haciendo notar que hay un átomo de carbono en cada molécula de $CO_2$, y esto equivale a que hay una mol de átomos de carbono en una mol de moléculas de $CO_2$.

$$1.50 \times 10^{-4} \text{ mol de } CO_2 \times \frac{1 \text{ mol de C}}{1 \text{ mol de } CO_2} = 1.50 \times 10^{-4} \text{ mol de C}$$

Como todo el carbono provino de la aspirina, ésta debe haber contenido $1.50 \times 10^{-4}$ mol de átomos de carbono.

Hay dos átomos de hidrógeno en cada molécula de $H_2O$, y en consecuencia, 2 moles de átomos de hidrógeno en una mol de moléculas de $H_2O$.

Con el análisis elemental se puede determinar la fórmula empírica de compuestos como la aspirina.

$$6.66 \times 10^{-5} \text{ mol de } H_2O \times \frac{2 \text{ mol de H}}{1 \text{ mol de } H_2O} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ mol de H}$$

Por lo anterior, la aspirina contenía $1.33 \times 10^{-4}$ mol de átomos de hidrógeno.

Ya conocemos entonces la cantidad de moles de átomos de carbono y de hidrógeno en la muestra original, por lo que podremos calcular la cantidad de gramos de cada elemento en la muestra.

$$1.50 \times 10^{-4} \text{ mol de C} \times \frac{12.011 \text{ g de C}}{1 \text{ mol de C}} = 1.80 \times 10^{-3} \text{ g de C}$$

$$1.33 \times 10^{-4} \text{ mol de H} \times \frac{1.0079 \text{ g de H}}{1 \text{ mol de H}} = 1.34 \times 10^{-4} \text{ g de H}$$

Según estos cálculos, una muestra de 3.00 mg de aspirina contiene 1.80 mg de carbono y 0.134 mg de hidrógeno. Por tanto, hay 60.0% de C y 4.47% de H, en masa, en la aspirina.

$$\frac{1.80 \text{ mg de C}}{3.00 \text{ mg de aspirina}} \times 100 = 60.0\% \text{ de C}$$

$$\frac{0.134 \text{ mg de H}}{3.00 \text{ mg de aspirina}} \times 100 = 4.47\% \text{ de H}$$

Los porcentajes de carbono y de hidrógeno sólo suman el 64.5% de la masa total de la muestra de aspirina. La masa restante, el 35.5%, se debe al tercer elemento: al oxígeno. En consecuencia y de acuerdo con el microanálisis, la aspirina contiene el 60.0% de C, el 4.47% de H y el 35.5% de O, en masa. Si aplicamos el método que explicamos en el ejercicio 2.7, llegaríamos a determinar que la fórmula empírica de la aspirina es $C_9H_8O_4$.

## 2.10 SOLUTO, SOLVENTE Y SOLUCIÓN

En los laboratorios químicos se trabaja con frecuencia con soluciones, más que con sustancias químicas puras. Una **solución** es una mezcla uniforme. Esto quiere decir que la composición es la misma en toda la mezcla.

Supongamos que se disuelve un sólido, como el sulfato de cobre(II) pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) en agua, como en la figura 2.8. La sustancia, en este caso el agua, que disuelve al $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ se llama soluto. La sustancia en la que se disuelve el **soluto**, que en este caso es

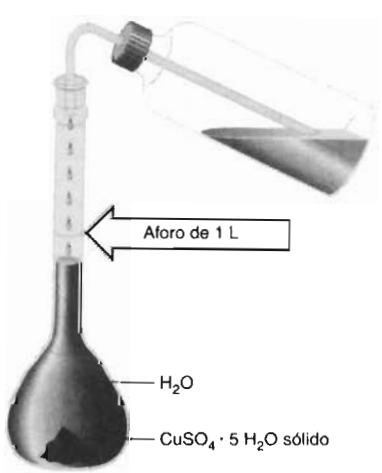



**FIGURA 2.8** Una *solución* de $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ en agua se prepara disolviendo el *soluto*, $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$, en un *solvente*, en este caso $H_2O$.

agua, se llama **solvente**. La mezcla de soluto y solvente es la solución. La sustancia presente en menor cantidad es el soluto.

No todas las soluciones consisten en un soluto sólido y un solvente líquido. En la tabla 2.1 vemos ejemplos de distintos tipos de soluciones. El $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ es un sólido oscuro que forma una solución color azul al disolverse en agua. Cuando el $H_2$ gaseoso se disuelve en platino metálico para formar una solución sólida, el $H_2$ es el soluto. Cuando el mercurio metálico se disuelve en sodio metálico, el mercurio es el soluto. El vino, que contiene el 12% de etanol ($CH_3CH_2OH$) en volumen, es una solución de una pequeña cantidad de etanol líquido, el soluto, en una cantidad mayor de agua líquida, el solvente. En una mezcla de partes iguales, es decir, 50:50, se puede decir que cualquiera de los componentes es el soluto o el solvente.

**TABLA 2.1 Ejemplos de soluciones**

| *Soluto* | *Solvente* | *Solución* |
|---|---|---|
| $CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$ | $H_2O(l)$ | $CuSO_4 \cdot 5H_2O(ac)$ |
| $H_2(g)$ | $Pt(s)$ | $H_2/Pt(s)$ |
| $Hg(l)$ | $Na(s)$ | $Na/Hg(s)$ |
| $CH_3CH_2OH(l)$ | $H_2O(l)$ | Vino |

($s$) = sólido; ($l$) = líquido; ($g$) = gas; ($ac$) = acuoso.

## 2.11 CONCENTRACIÓN DE UNA SOLUCIÓN

La **concentración** de una solución se define como la relación de la cantidad de soluto entre la cantidad de solución.

$$\text{Concentración} = \frac{\text{cantidad de soluto}}{\text{cantidad de solución}}$$

El concepto de concentración es común. Se habla de un jugo de naranja *concentrado*, que se debe *diluir* con agua. Hasta se describen ciertos productos para lavandería como *concentrados*, y eso quiere decir que no se deben usar en grandes cantidades.

## 2.12 MOLARIDAD COMO FORMA DE CONTAR PARTÍCULAS EN SOLUCIÓN

En química se usa una unidad de concentración más que cualquier otra: la **molaridad** (***M***). Se define la molaridad de una solución como la cantidad de moles de soluto por litro de solución. Se calcula dividiendo la cantidad de moles del soluto en la solución, entre el volumen de la solución, expresado en litros.

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de solución}}$$

### Ejercicio 2.8

El sulfato de cobre tiene la forma de cristales azules que contienen moléculas de agua coordinadas a los iones $Cu^{2+}$ en el cristal. Como en los cristales hay 5 moléculas de agua por ion $Cu^{2+}$, se dice que el compuesto es pentahidratado, o que es un pentahidrato, y su fórmula se escribe

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Calcule la molaridad de una solución preparada disolviendo 1.25 g de este compuesto en el agua suficiente para formar 50.0 mL de solución.

**Solución**

Una buena estrategia para resolver los problemas consiste en definir el objetivo del problema y preguntar: ¿qué datos se necesitan para contestar la pregunta? La molaridad de una solución se calcula dividiendo la cantidad de moles del soluto entre el volumen de la solución. En consecuencia, se necesitan dos datos: la cantidad de moles de soluto y el volumen de la solución en litros.

Hay que expresar el volumen de la solución en litros.

$$50.0\ \cancel{mL} \times \frac{1\ L}{1000\ \cancel{mL}} = 0.0500\ L$$

Se puede calcular la cantidad de moles del soluto a partir de la masa que se usó para preparar la solución, y de la masa de una mol de este compuesto.

$$1.25\ \cancel{g\ CuSO_4 \cdot 5H_2O} \times \frac{1\ mol}{249.68\ \cancel{g\ CuSO_4 \cdot 5H_2O}} = 0.00501\ mol\ de\ CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

Entonces, la molaridad de la solución se calcula dividiendo la cantidad de moles de soluto en la solución entre el volumen de la solución.

$$\frac{0.00501\ mol\ de\ CuSO_4 \cdot 5H_2O}{0.0500\ L} = 0.100\ M\ CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

En las secciones 2.5 y 2.6 describimos cómo usar la masa de una sustancia pura para contar la cantidad de moles presentes en una muestra. Con la molaridad se puede contar la cantidad de moles de soluto en determinado volumen de una solución. Tómese en cuenta que las unidades de la molaridad son moles por litro. El producto de la molaridad de una solución multiplicado por su volumen en litros es, en consecuencia, igual a la cantidad de moles de soluto disuelta en la solución.

$$\frac{mol}{\cancel{L}} \times \cancel{L} = mol$$

Esta relación se puede expresar con la siguiente ecuación genérica:

$$M \times V = n$$

en donde $M$ es la molaridad, $V$ es el volumen en litros, y $n$ es la cantidad de moles.

## Ejercicio 2.9

¿Cuántas moles de sulfato de sodio, $Na_2SO_4$, hay en 250 mL de una solución 0.150 $M$ de esa sustancia?

**Solución**

Emplearemos la relación de la molaridad para calcular la respuesta, como sigue:

$$M \times V = n$$
$$(0.150\ M) \times (0.250\ \text{L}) = n$$
$$n = 0.0375\ \text{mol de } Na_2SO_4$$

## 2.13 DILUCIONES

Si se agrega más solvente a una solución, para disminuir la concentración de soluto, se hace una **dilución**. A partir de un volumen conocido de una solución de molaridad conocida podremos preparar una solución más diluida, de cualquier concentración que deseemos.

### Ejercicio 2.10

Describa cómo se prepararían 2.50 L de una solución 0.360 *M* de ácido sulfúrico ($H_2SO_4$), comenzando con ácido sulfúrico concentrado, que es de 18.0 *M*.

**Solución**

Contamos con un dato, el de la solución concentrada de $H_2SO_4$ que es de 18.0 moles por litro. También contamos con los datos de la solución diluida: 2.50 litros de volumen y 0.360 mol por litro, como se ve en la figura 2.9. Parece lógico comenzar con la solución de la que conocemos más datos. Si conocemos la concentración, 0.360 *M*, y el volumen, 2.50 litros, de la solución diluida de ácido sulfúrico que tratamos de preparar, podremos calcular la cantidad de moles de $H_2SO_4$ que debe contener.

$$\frac{0.360\ \text{mol de ácido sulfúrico}}{1\ \cancel{\text{L}}} \times 2.50\ \cancel{\text{L}} = 0.900\ \text{mol de ácido sulfurico}$$

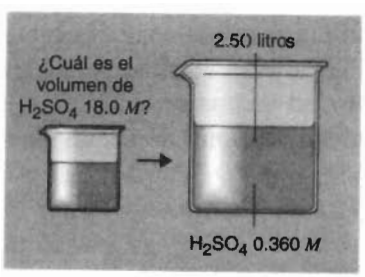



**FIGURA 2.9** En el ejercicio 2.10, se conocen el volumen y la concentración de $H_2SO_4$ diluido y la del ácido concentrado.

¿Qué volumen de $H_2SO_4$ concentrado contiene esta misma cantidad de moles de $H_2SO_4$? Podemos partir de la ecuación que describe la relación entre la molaridad (*M*) de una solución, su volumen (*V*) y la cantidad de moles de soluto (*n*) en ella:

$$M \times V = n$$

A continuación sustituimos en esta ecuación la molaridad del ácido sulfúrico concentrado, y la cantidad de moles de moléculas de ácido sulfúrico que se necesita para preparar la solución diluida.

$$\frac{18.0\ \text{mol de ácido sulfúrico}}{1\ \text{L}} \times V = 0.900\ \text{mol de ácido sulfúrico}$$

A continuación despejamos el volumen de la solución, de la ecuación anterior.

$$V = 0.0500 \text{ L}$$

Según este cálculo, se pueden preparar 2.50 L de $H_2SO_4$ 0.360 *M* agregando 50.0 mL de ácido sulfúrico concentrado al agua suficiente para obtener un volumen total de 2.50 L.

## 2.14 REACCIONES QUÍMICAS Y LA LEY DE LA CONSERVACIÓN DE ÁTOMOS

Hasta ahora nos hemos concentrado en compuestos individuales, como el dióxido de carbono ($CO_2$) y la glucosa ($C_6H_{12}O_6$). Sin embargo, gran parte del atractivo de la química se debe a las reacciones químicas. El primer gran avance en el estudio de éstas fue consecuencia del trabajo de Antoine Lavoisier, químico francés, entre 1772 y 1794. Lavoisier confirmó en forma experimental que la masa total de los productos de una reacción química siempre es igual a la masa total de los materiales que se consumieron en la reacción. Sus resultados condujeron a una de las leyes fundamentales del comportamiento químico: la **ley de la conservación de la materia**, que dice que la materia se conserva en una reacción química.

Hoy se sabe por qué se conserva la materia: los átomos ni se crean ni se destruyen en una reacción química. Los átomos de hidrógeno en una molécula de $H_2$ se pueden combinar con átomos de oxígeno en una molécula de $O_2$ para formar $H_2O$. Pero la cantidad de átomos de hidrógeno y oxígeno, antes y después de la reacción, es la misma. La masa total de los productos de una reacción, por consiguiente, debe ser igual a la masa total de los reactivos que intervienen en esa reacción.

## 2.15 LAS ECUACIONES QUÍMICAS COMO REPRESENTACIÓN DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

Es posible describir una reacción química con palabras, pero es mucho más fácil describirla con una **ecuación química**. Las fórmulas de los materiales iniciales, o **reactivos**, se escriben en el lado izquierdo de la ecuación, y las de los **productos** en el lado derecho. En lugar de usar un signo igual, los reactivos y los productos se separan con una flecha. La reacción entre el hidrógeno y el oxígeno para formar agua, que se ilustra en la figura 2.10, se representa con la siguiente reacción:

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

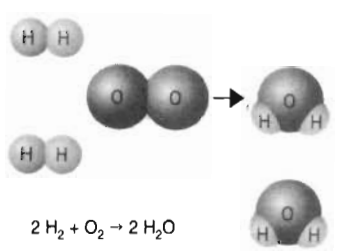



**FIGURA 2.10** La reacción entre hidrógeno, $H_2$, y oxígeno, $O_2$, para formar agua, $H_2O$. La cantidad y especie de átomos en los reactivos son iguales que en los productos; esto es, los átomos se conservan.

Con frecuencia es útil indicar si los reactivos o productos son sólidos, líquidos o gases, escribiendo *s*, *l* o *g* entre paréntesis después del símbolo del reactivo o producto.

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(g)$$

La mayor parte de reacciones que encontrará el alumno en este texto se efectúan cuando se mezclan dos sustancias disueltas en agua. Estas soluciones **acuosas** (del latín *aqua*, "agua") son tan importantes que se usa el símbolo especial *ac* para describirlas. De esta forma se puede diferenciar entre la glucosa como sólido, $C_6H_{12}O_6(s)$ y soluciones de esta azúcar en agua, $C_6H_{12}O_6(ac)$, o entre la sal como sólido iónico, $NaCl(s)$ y soluciones de sal en agua, $NaCl(ac)$. El proceso por el que una muestra se disuelve en agua se indicará con ecuaciones como las siguientes:

$$C_6H_{12}O_6(s) \xrightarrow{H_2O} C_6H_{12}O_6(ac)$$
$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} NaCl(ac)$$

Las ecuaciones anteriores se llaman **ecuaciones moleculares**, porque todos los reactivos y productos se representan como eléctricamente neutros (no hay cargas eléctricas). Los compuestos iónicos y algunos compuestos moleculares se "desdoblan" en sus iones componentes, cuando se disuelven en agua. En consecuencia, las formas acuosas de esos compuestos se pueden expresar en forma de iones acuosos. Como la sal es un compuesto iónico, la ecuación química que describe su solución en agua se puede escribir como sigue:

$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Esta forma de ecuación química se llama **ecuación iónica**.

**Pregunta de repaso**

A continuación se ve la ecuación molecular de la reacción del $HCl(ac)$ con $NaOH(ac)$. Tanto el $HCl(ac)$ como la $NaOH(ac)$ y el $NaCl(ac)$ se descomponen en sus iones cuando están en solución acuosa. Escriba la ecuación iónica de la reacción.

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

Las ecuaciones químicas son una representación taquigráfica que describe las reacciones químicas que tiene tal poder que los profesionistas tienden a imaginarse las reacciones en función de esas ecuaciones. Es importante recordar que una ecuación química es una descripción de *lo que puede suceder*, no de lo que necesariamente ocurrirá. Por ejemplo, la siguiente ecuación no es una garantía de que el hidrógeno reaccionará con el oxígeno para formar agua.

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(g)$$

Es posible llenar un globo con una mezcla de hidrógeno y oxígeno, y ver que no hay reacción, sino hasta que una llama toca al globo. Todo lo que la ecuación dice es lo que podría suceder si la reacción sucede, o cuando suceda.

## 2.16 DOS ASPECTOS DE LAS ECUACIONES QUÍMICAS: MOLÉCULAS EN CONTRASTE DE MOLES

Se pueden usar ecuaciones químicas como la siguiente para representar lo que sucede a escalas atómica o macroscópica:

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(g)$$

Se puede leer esta ecuación en cualquiera de las dos formas siguientes.

- Cuando el hidrógeno reacciona con el oxígeno, se consumen dos moléculas de hidrógeno y una de oxígeno por cada dos moléculas de agua producidas.
- Cuando el hidrógeno reacciona con el oxígeno, se consumen 2 moles de hidrógeno y una de oxígeno por cada 2 moles de agua producidas.

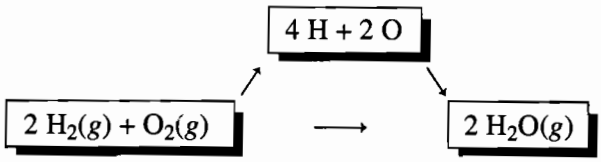
Independientemente de que la reacción se considere en términos de moléculas o de moles, deben estar balanceadas las ecuaciones químicas; deben tener la misma cantidad de átomos de cada elemento en ambos lados de la ecuación. En consecuencia, la masa de los reactivos debe ser igual a la de los productos en esa reacción. A escala atómica, la siguiente ecuación está balanceada, porque la masa total de los reactivos en unidades de masa atómica es igual a la de los productos.

$$\begin{array}{ccc} 2\,H_2(g) + O_2(g) & \longrightarrow & 2\,H_2O(g) \\ 2 \times 2 \text{ uma} + 32 \text{ uma} & & 2 \times 18 \text{ uma} \\ 36 \text{ uma} & & 36 \text{ uma} \end{array}$$

A escala macroscópica, está balanceada porque la masa de 2 moles de hidrógeno y 1 mol de oxígeno es igual a la masa de 2 moles de agua.

$$\begin{array}{ccc} 2\,H_2(g) + O_2(g) & \longrightarrow & 2\,H_2O(g) \\ 2 \times 2 \text{ g} + 32 \text{ g} & & 2 \times 18 \text{ g} \\ 36 \text{ g} & & 36 \text{ g} \end{array}$$

El diagrama de abajo es una forma adecuada para visualizar la relación entre la masa de los materiales de partida y la de los productos de reacción. El cuadro de la izquierda contiene a los reactivos y el de la derecha muestra los productos. El cuadro centrado arriba de la flecha representa todos los átomos que hay en los productos y en los reactivos.




Si se considera esta reacción en función de las moléculas de $H_2$ y de $O_2$ que se combinan para formar moléculas de $H_2O$, la ecuación está balanceada, porque hay 4 átomos de hidrógeno y 2 de oxígeno en ambos lados de la ecuación. Si consideramos la reacción en función de moles de reactivos y de productos, la ecuación debe estar balanceada, porque en ambos lados de la flecha hay 4 moles de átomos de hidrógeno y 2 moles de átomos de oxígeno.

Es importante tomar en consideración que por lo general las reacciones no se llevan a cabo a través de una etapa intermedia en la que se formen átomos aislados; pero el método del cuadro arriba de la flecha puede ser una forma útil para subrayar que los átomos se conservan en una reacción química. Cada átomo de los reactivos debe aparecer en alguno de los productos de la reacción.

## 2.17 BALANCEO DE ECUACIONES QUÍMICAS

No hay reglas en orden determinado que se puedan seguir ciegamente para obtener una ecuación química balanceada. Todo lo que se puede hacer es manipular los coeficientes que hay frente a las fórmulas de los reactivos y los productos hasta que la cantidad de átomos de cada elemento

en ambos lados de la ecuación sea igual. Al balancear la ecuación no se pueden cambiar los subíndices de las fórmulas químicas, porque eso cambiaría la identidad de productos y reactivos. Para balancear las ecuaciones químicas se necesita persistencia. Se debe manipular la ecuación hasta que haya la misma cantidad de átomos de cada elemento en sus dos lados.

Al hacer lo anterior, se aconseja acometer primero la parte más fácil de un problema. Veamos, por ejemplo, la ecuación de la combustión de la glucosa, $C_6H_{12}O_6$. Todo lo que hagamos, en algún punto o en otro, se centra en que un azúcar se oxida y produce la energía que necesitan nuestros organismos. Aunque hay varios azúcares que se pueden usar como combustibles, la fuente primaria de energía en nuestros organismos es la glucosa, el *azúcar de la sangre*, como también se le conoce. El torrente sanguíneo lleva glucosa y oxígeno a los tejidos, donde reaccionan y producen una mezcla de dióxido de carbono y agua.

$$C_6H_{12}O_6(ac) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$$

Si se examina con cuidado esta ecuación podría llegarse a la conclusión que tal vez fuera más fácil balancear los átomos de carbono y de hidrógeno, y no los de oxígeno. Todos los átomos de carbono en la glucosa terminan en el $CO_2$, y todos los de hidrógeno terminan en el $H_2O$, pero hay dos fuentes de oxígeno entre los reactivos, y dos compuestos que contienen oxígeno entre los productos. Esto quiere decir que no hay forma de pronosticar la cantidad de moléculas de $O_2$ que se consumen en esta reacción, sino hasta que se conozca cuántas moléculas de $CO_2$ y de $H_2O$ se producen.

Podemos comenzar el proceso de balancear esta ecuación observando que hay 6 átomos de carbono en cada molécula de $C_6H_{12}O_6$. Por consiguiente, se forman 6 moléculas de $CO_2$ por cada molécula de $C_6H_{12}O_6$ que se consume.

$$1\ C_6H_{12}O_6 + \_\_\_\_\ O_2 \longrightarrow 6\ CO_2 + \_\_\_\_ H_2O(l)$$

Hay 12 átomos de hidrógeno en cada molécula de $C_6H_{12}O_6$, y esto quiere decir que debe haber 12 átomos de hidrógeno, o 6 moléculas de agua, en el lado derecho de la ecuación.

$$1\ C_6H_{12}O_6 + \_\_\_\_\ O_2 \longrightarrow 6\ CO_2 + 6\ H_2O(l)$$

Ahora que los átomos de carbono y de hidrógeno están balanceados, podemos tratar de balancear los átomos de oxígeno. Hay 12 átomos de oxígeno en 6 moléculas de $CO_2$, y 6 átomos de oxígeno en 6 moléculas de $H_2O$. Para balancear los 18 átomos de oxígeno en los productos de esta reacción necesitaríamos un total de 18 átomos de oxígeno entre los reactivos. Pero cada molécula de $C_6H_{12}O_6$ ya contiene 6 átomos de oxígeno. En consecuencia, se necesitan 6 moléculas de $O_2$ entre los reactivos.

$$\boxed{6\ C + 12\ H + 18\ O}$$

$$1\ C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2 \longrightarrow 6\ CO_2 + 6\ H_2O$$

Esta vez hay 6 átomos de carbono, 12 de hidrógeno y 18 de oxígeno en cada lado de la ecuación. La ecuación balanceada para esta reacción, que se ilustra en la figura 2.11, se escribe, por lo tanto, como sigue:

$$C_6H_{12}O_6(ac) + 6\ O_2(g) \longrightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$$

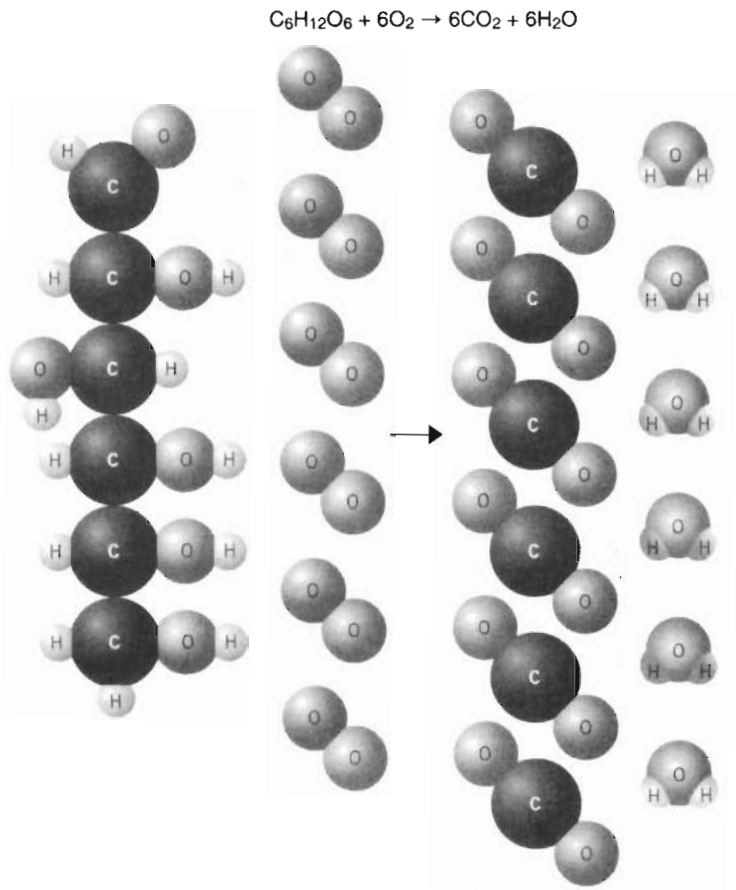



**FIGURA 2.11** Cuando se quema la glucosa, $C_6H_{12}O_6$, para formar $CO_2$ y $H_2O$, los 6 átomos de carbono y los 12 de hidrógeno en la molécula de $C_6H_{12}O_6$ deben terminar en las moléculas de los productos. Los átomos de oxígeno, tanto de la $C_6H_{12}O_6$ como los del 6 $O_2$ deben aparecer en las moléculas de los productos.

## Ejercicio 2.11

Escriba una ecuación balanceada de la reacción que sucede cuando el amoniaco se quema en el aire para formar óxido de nitrógeno y agua.

$$\_\_\_\_\ NH_3 + \_\_\_\_\ O_2 \longrightarrow \_\_\_\_\ NO + \_\_\_\_\ H_2O$$

**Solución**

Podríamos comenzar balanceando los átomos de nitrógeno. Si comenzamos con una molécula de amoniaco y formamos una molécula de NO, los átomos de nitrógeno quedan balanceados.

$$1\ NH_3 + \_\_\_\_\ O_2 \longrightarrow 1\ NO + \_\_\_\_\ H_2O$$

Continuaremos con los átomos de hidrógeno. Hay 3 átomos de hidrógeno en el lado izquierdo y dos en el lado derecho de esta ecuación. Una forma de balancearlos es buscar el mínimo común denominador: $2 \times 3 = 6$. En consecuencia plantearemos la ecuación de tal manera que haya 6 átomos de hidrógeno en ambos lados. Al hacerlo, se duplica la cantidad de $NH_3$ que se consume en la reacción, por lo que habrá que duplicar la cantidad de NO producido.

$$2\ NH_3 + \_\_\_\_\ O_2 \longrightarrow 2\ NO + 3\ H_2O$$

Como los átomos de nitrógeno y de hidrógeno están balanceados, lo que queda por hacer es balancear los átomos de oxígeno. Hay 5 átomos de oxígeno en el lado derecho de esta ecuación,

así que necesitamos 5 átomos de oxígeno en el izquierdo. Esto se podría lograr usando el coeficiente $2\frac{1}{2}$ frente al oxígeno, como en la siguiente ecuación:

$$2\ NH_3 + 2\tfrac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow 2\ NO + 3\ H_2O$$

El lector encontrará algunas ecuaciones químicas con coeficientes fraccionarios. Sin embargo esa reacción no tiene significado a escala atómica, sólo a escala molar. Media molécula de $O_2$ ya no sería una molécula de oxígeno, pero sí podríamos tener media mol de moléculas de oxígeno. Si tratamos de que la ecuación química sea válida tanto a escala atómica como a escala macroscópica, debemos multiplicar la ecuación de arriba por 2:

$$\boxed{4\ N + 12\ H + 10\ O}$$

$$4\ NH_3 + 5\ O_2 \longrightarrow 4\ NO + 6\ H_2O$$

La ecuación balanceada, que se ilustra en la figura 2.12, se escribe, en consecuencia, como sigue:

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

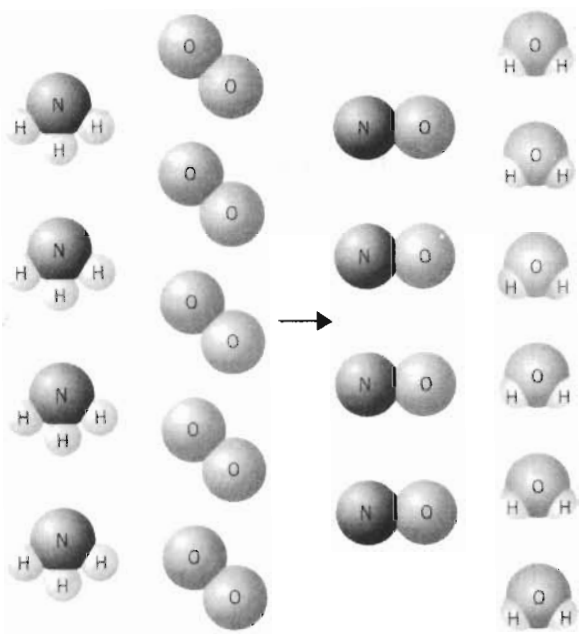



**FIGURA 2.12** En los productos deben aparecer todos los átomos de los reactivos. Por ejemplo, los 12 átomos de hidrógeno de los 4 $NH_3$ se encuentran en las 6 moléculas de agua.

**Pregunta de repaso**

¿Cuál debe ser el valor de $x$ en la ecuación siguiente, para balancearla?

$$x\ SO_3(g) \longrightarrow 2\ SO_2(g) + O_2(g)$$

## 2.18 RELACIONES MOLARES Y ECUACIONES QUÍMICAS

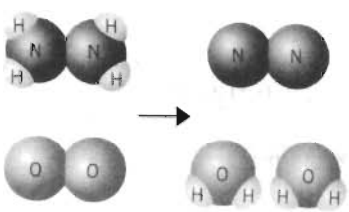
La ciencia tiene dos objetivos fundamentales: 1) explicar las observaciones en el mundo que nos rodea y 2) predecir lo que sucederá bajo determinado conjunto de condiciones. Cualquier ecuación química explica algo acerca del mundo, pero una ecuación química balanceada tiene la ventaja adicional de permitirnos pronosticar lo que sucederá cuando se efectúe esa reacción.

Describimos una reacción química con una ecuación química balanceada de la misma forma en que describiríamos la preparación de galletas de avena con una receta. Una receta para preparar 5 docenas de galletas pide 1 huevo, 1 taza de harina, $\frac{1}{4}$ de taza de agua, 3 tazas de avena y 1 taza de mascabado. Sin embargo, no por fuerza se deben preparar 5 docenas de galletas. Si se reducen todos los ingredientes a las dos quintas partes, se podrían preparar sólo 2 docenas, y si se duplican, se podrían preparar 10 docenas. De la misma manera, en el laboratorio no se restringe uno a trabajar con la cantidad de moles que dice la ecuación química balanceada. Si usamos relaciones de las moles en la ecuación química balanceada, podremos relacionar las moles de un compuesto a las de otro en la ecuación química.

Por ejemplo, examinemos esta pregunta:

*La hidrazina, $N_2H_4$, puede trabajar como combustible de cohetes. ¿Cuántas moles de oxígeno se requieren para consumir por completo 5.20 moles de hidrazina en la siguiente reacción, que se ilustra en la figura 2.13?*

$$N_2H_4(l) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(l)$$




$N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$

**FIGURA 2.13** La reacción de $N_2H_4(l)$ con oxígeno gaseoso. Los coeficientes indican que 1 mol de hidrazina reacciona con 1 mol de $O_2$.

Los coeficientes frente a la hidrazina y al oxígeno en esta ecuación indican que se consume 1 mol de hidrazina en esta reacción, por cada mol de oxígeno. Este dato se puede expresar en función de las siguientes **relaciones molares**. Los coeficientes estequiométricos son números cardinales (Temas especiales del Cap. 1) y en consecuencia tienen una cantidad infinita de cifras significativas.

$$\frac{1 \text{ mol de } O_2}{1 \text{ mol de } N_2H_4} \quad \text{o bien} \quad \frac{1 \text{ mol de } N_2H_4}{1 \text{ mol de } O_2}$$

Para calcular las moles de oxígeno requeridas para reaccionar con 5.20 moles de $N_2H_4$ se debe definir cuál de esas relaciones molares se debe usar. El análisis dimensional parece indicar que se debería usar la relación de la izquierda, porque nos permite convertir moles de hidrazina en moles de oxígeno.

$$5.20 \text{ mol de } N_2H_4 \times \frac{1 \text{ mol de } O_2}{1 \text{ mol de } N_2H_4} = 5.20 \text{ mol de } O_2$$

## Ejercicio 2.12

¿Cuántas moles de agua se forman cuando reaccionan 7.34 moles de hidrazina con un exceso de oxígeno?

**Solución**

Como hay un exceso de oxígeno, esta reacción seguirá hasta que se haya quemado toda la hidrazina, momento en el que se detendrá. Ahora necesitamos la relación molar de agua a hidrazina. Según la ecuación balanceada, se forman 2 moles de agua por cada mol de hidrazina que se consume.

$$\frac{2 \text{ mol de } H_2O}{1 \text{ mol de } N_2H_4} \quad \text{o bien} \quad \frac{1 \text{ mol de } N_2H_4}{2 \text{ mol de } H_2O}$$

Así, podremos calcular la cantidad de moles de agua que se producen en esta reacción, con la siguiente ecuación:

$$7.34 \text{ mol de } N_2H_4 \times \frac{2 \text{ mol de } H_2O}{1 \text{ mol de } N_2H_4} = 14.7 \text{ mol de } H_2O$$

Aprovechemos lo que hemos aprendido para ver cómo se puede calcular la cantidad de $O_2$ que hay que respirar para digerir 10.00 g de glucosa. Comenzaremos con la ecuación balanceada de la reacción:

$$C_6H_{12}O_6(ac) + 6\ O_2(g) \longrightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$$

A continuación planteamos la pregunta fundamental: ¿cuántas moles de moléculas de $C_6H_{12}O_6$ hay en 10.00 g de esa sustancia?

La única forma de convertir gramos de una sustancia en moles es conocer la relación de los gramos por mol en una muestra de esa sustancia. En otras palabras, necesitamos conocer la masa molecular de la sustancia. La masa molecular de la glucosa, que calculamos en el ejercicio 2.4, se puede aprovechar para formar un par de factores unitarios:

$$\frac{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6}{180.16 \text{ g de } C_6H_{12}O_6} \quad \text{o bien} \quad \frac{180.16 \text{ g } C_6H_{12}O_6}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}$$

Si ponemos atención a las unidades durante los cálculos se facilitará la elección del factor unitario correcto, para pasar de gramos de azúcar a moles de azúcar.

$$10.00 \text{ g de } C_6H_{12}O_6 \times \frac{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6}{180.16 \text{ g de } C_6H_{12}O_6} = 0.05551 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6$$

Ahora regresemos a la ecuación balanceada de la reacción.

$$C_6H_{12}O_6(ac) + 6\ O_2(g) \longrightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(g)$$

Con esta ecuación se pueden formar dos relaciones molares que describan la relación entre las moles de azúcar y las moles de oxígeno consumido en la reacción.

$$\frac{6 \text{ mol de } O_2}{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6} \quad \text{o bien} \quad \frac{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6}{6 \text{ mol de } O_2}$$

Si atendemos a las unidades en este problema podremos seleccionar la relación molar correcta para pasar de moles de glucosa a una cantidad equivalente de moles de oxígeno.

$$0.05551 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6 \times \frac{6 \text{ mol de } O_2}{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6} = 0.3331 \text{ mol de } O_2$$

Sólo necesitamos dar un paso más para terminar nuestros cálculos: convertir la cantidad de moles de $O_2$ consumido en la reacción, en gramos de oxígeno. En el ejercicio 2.5 llegamos a que el peso molecular del $O_2$ es exactamente igual al doble del peso atómico del O. El siguiente paso del cálculo, en consecuencia, es multiplicar la cantidad de moles de $O_2$ necesario por su peso molecular.

$$0.3331 \text{ mol de } O_2 \times \frac{31.998 \text{ g de } O_2}{1 \text{ mol de } O_2} = 10.66 \text{ g de } O_2$$

Ya llegamos a la respuesta de la pregunta original. Necesitamos respirar 10.66 g de oxígeno para digerir 10.00 g de la glucosa que transporta nuestro torrente sanguíneo y que es la fuente de energía que necesitan nuestros organismos.

## 2.19 ESTEQUIOMETRÍA

Hasta ahora, hemos dado todos los pasos necesarios para hacer cálculos del tipo que constituye la **estequiometría**. El objetivo de esos cálculos es usar una ecuación química balanceada para determinar las relaciones entre las cantidades de los reactivos y los productos de una reacción química. Estos cálculos se hacen en tres etapas.

- Determinar el reactivo o el producto de la reacción del que se conozcan la masa de la muestra y la fórmula de la sustancia. Usar el peso molecular de esta sustancia para convertir la cantidad de gramos de la muestra en una cantidad equivalente de moles. Este paso es un cálculo directo para pasar de masa a moles. No se necesita tomar en cuenta la cantidad de moles de la sustancia que se usa en la reacción química, cosa que se hará en el siguiente paso.
- Usar la ecuación balanceada de la reacción para formar una relación molar que convierta la cantidad de moles de la sustancia en moles de cualquiera de las demás sustancias que intervienen en la reacción.
- Usar la masa molecular de la otra sustancia en la reacción para convertir la cantidad de moles que interviene en la reacción, en gramos de la sustancia. Es un cálculo de la masa de una sustancia a partir de la cantidad de moles, que es la inversa del primer paso. Aquí no se usa la estequiometría de la ecuación química.

### Ejercicio 2.13

Calcule la cantidad de moles y la masa de amoniaco necesarias para preparar 3.00 g de óxido de nitrógeno, NO, con la siguiente reacción:

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

**Solución**

Del único componente de esta reacción del que conocemos la fórmula de la sustancia y la masa de la muestra es el óxido de nitrógeno. En consecuencia, comenzaremos convirtiendo 3.00 g de NO en una cantidad equivalente de moles del compuesto. Para eso necesitamos calcular la masa molecular del NO, que es de 30.006 g/mol. Así, la cantidad de moles de NO que se forman en esta reacción se puede calcular como sigue:

$$3.00 \text{ g de NO} \times \frac{1 \text{ mol de NO}}{30.006 \text{ g de NO}} = 0.100 \text{ mol de NO}$$

Ahora emplearemos la ecuación balanceada de la reacción, para determinar la relación molar que nos permita calcular la cantidad de moles de $NH_3$ necesaria para producir 0.100 mol de NO.

$$0.100 \text{ mol de NO} \times \frac{4 \text{ mol de } NH_3}{4 \text{ mol de NO}} = 0.100 \text{ mol de } NH_3$$

A continuación, con la masa molecular del $NH_3$, calcularemos la masa de amoniaco consumida en la reacción.

$$0.100 \text{ mol de } NH_3 \times \frac{17.031 \text{ g de } NH_3}{1 \text{ mol de } NH_3} = 1.70 \text{ g de } NH_3$$

Según este cálculo, hay que tener 1.70 gramos de amoniaco para obtener 3.00 gramos de óxido de nitrógeno.

**Preguntas de repaso**

¿Cuántas moles de $H_2$ se requieren para reaccionar totalmente con 2 moles de CO en la siguiente reacción?

$$CO(g) + 2\ H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g)$$

¿Cuántas moléculas de $H_2$ serían?, ¿cuántos átomos de hidrógeno, H?

## *Investigación en la década de 1990*

### *La estequiometría del analizador de aliento*

En 1958 se otorgó una patente a R. F. Borkenstein por su analizador de aliento, que sigue siendo el método preferido para determinar si un individuo está "bajo la influencia" del alcohol, o está "intoxicado" por el alcohol cuando conduce un vehículo. La siguiente ecuación describe la base química del analizador de aliento:

$$3\ CH_3CH_2OH(g) + 2\ Cr_2O_7^{2-}(ac) + 16\ H^+(ac) \longrightarrow 3\ CH_3CO_2H(ac) + 4\ Cr^{3+}(ac) + 11\ H_2O(l)$$

El instrumento contiene 2 ampolletas, que contienen cada una 0.75 mg de dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$, disuelto en ácido sulfúrico, $H_2SO_4$. Una de las ampolletas se usa como referencia, y la otra se abre y se hace pasar por ella la muestra de aliento que se va a analizar. Si hay alcohol en el aliento, reacciona con el ion dicromato, $Cr_2O_7^{2-}$, de color amarillo-naranja,

para formar ion cromo $Cr^{3+}$ de color verde. La cantidad de dicromato de potasio en la ampolleta es mayor que la cantidad máxima de etanol que cabe esperar haya en el aliento de cualquiera. En consecuencia, la cantidad de $Cr^{3+}$, de color verde, que se produce con la reacción depende directamente de la cantidad de etanol presente. Por cada 3 moles de etanol que reaccionen, se consumirán 2 moles de dicromato, haciendo disminuir el color amarillo-anaranjado, y se producirán 4 moles de $Cr^{3+}$, aumentando el color verde de la solución en la ampolleta de prueba. El grado con el que se altera el color al comparar las dos ampolletas es una medida directa de la cantidad de alcohol en la muestra de aliento.

Las mediciones de alcohol en el aliento se convierten entonces en estimaciones de la concentración de alcohol en la sangre. El enlace entre esas cantidades es la hipótesis de que 2100 mL de aire exhalado de los pulmones contiene la misma cantidad de alcohol que 1 mL de sangre.

Las determinaciones con el analizador de aliento se expresan en las unidades de porcentaje de concentración de alcohol en la sangre, de 0 a 0.40%. En la mayor parte de los estados de la Unión Americana, es suficiente un 0.10% de concentración de alcohol en la sangre (equivalente a 0.10 g de alcohol por 100 mL de sangre) para decretar la culpabilidad por conducir intoxicado.

De enero de 1989 a diciembre de 1990 se publicaron casi 50 artículos donde se describían investigaciones relacionadas con la medición de concentración de alcohol en la sangre. En varios estudios se investigaron las implicaciones del hecho que la relación de alcohol en el aliento a la concentración de alcohol en la sangre varía de una persona a otra. De acuerdo con las investigaciones, es mucho más probable que con los analizadores de aliento se *subestime* la concentración sanguínea de alcohol, que se sobreestime.[1] En otras investigaciones se ha visto que no hay diferencia significativa en la rapidez con la que un individuo metaboliza el alcohol con la edad.[2] Estas investigaciones condujeron también al desarrollo de métodos más exactos para determinar el alcohol en la sangre, en especial durante autopsias hechas a quienes perecieron al conducir.[3]

Al trabajar con alumnos de química general se ha descubierto una idea errónea generalizada. Algunos alumnos creen que pueden "engañar" al analizador, colocando una moneda de cobre en su boca. Parece que, de acuerdo con las creencias actuales, así se logra disminuir la cantidad de alcohol en el aliento. En efecto, el cobre metálico cataliza la siguiente reacción, en la que el alcohol etílico se oxida y forma acetaldehído:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{Cu} Cu_3CHO + H_2$$

Sólo que hay un problema: *¡hay que calentar la moneda de cobre al rojo vivo, para que reaccione!*

## 2.20 LAS TUERCAS Y TORNILLOS DE LOS REACTIVOS LIMITANTES

Según el ejercicio 2.13 se necesitan 1.70 g de amoniaco para obtener 3.00 g de óxido de nitrógeno con la siguiente reacción:

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

Pero también se necesita algo más: el oxígeno suficiente para que la reacción se efectúe.

[1] G. Simpson, *Journal of Analytical Toxicology*, **13**(2), 120 (1989).
[2] P. M. Hein y R. Volk, *Blutalkohol*, **26**(4), 276 (1990).
[3] J. V. Maracini, T. Carroll, S. Grant, S. Halleran y J. A. Benz, *Journal of Forensic Science*, **41**, 181 (1989).

En la figura 2.14 se ve la cantidad de NO producido cuando se deja reaccionar 1.70 g de amoniaco con distintas cantidades de oxígeno. Primero, la cantidad de NO producido es directamente proporcional a la cantidad de $O_2$ presente, cuando comienza la reacción. Sin embargo, se llega a cierto punto en donde el rendimiento de la reacción llega al máximo. Sin importar cuánto $O_2$ más agreguemos al sistema, ya no se produce más NO.

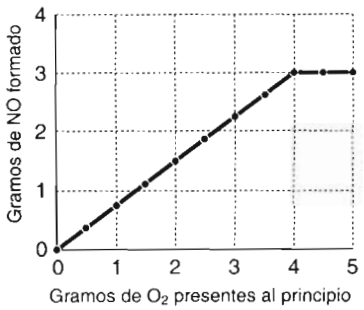



**FIGURA 2.14** Gramos de NO que se forman en la reacción de 1.70 g de amoníaco con oxígeno, de acuerdo con la ecuación $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$. Al agregar hasta 4.0 g de oxígeno se produce cada vez más NO, pero llegado el punto de 4.0 g, sin importar cuánto $O_2$ más se agregue, ya no se producirá más NO a partir de los mismos 1.70 g de $NH_3$.

Al final se llega a un punto en el que la reacción agota todo el $NH_3$ antes de consumirse todo el $O_2$. Cuando esto sucede, la reacción se detiene. Sin importar cuánto $O_2$ se agregue al sistema, no se pueden obtener más de 3.00 g de NO a partir de 1.70 g de $NH_3$.

Cuando no hay $NH_3$ suficiente para consumir todo el $O_2$ en la reacción, la cantidad de $NH_3$ limita la cantidad de NO que se puede producir. En consecuencia, el amoniaco es el **reactivo limitante** en este caso. Cuando hay más $O_2$ del que necesitamos, se dice que el $O_2$ es el **reactivo en exceso**.

El concepto del reactivo limitante es importante porque con frecuencia se efectúan reacciones en las que sólo hay una cantidad limitada de uno de los reactivos. Una analogía ayudará a aclarar lo que sucede en los problemas de reactivo limitante.

Comencemos exactamente con 10 tuercas y 10 tornillos, como se ve en la figura 2.15. ¿Cuántas "moléculas" de *TuTo* se pueden formar atornillando una tuerca (Tu) en un tornillo (To)? La respuesta es obvia: se pueden formar exactamente 10. Después se agotan las tuercas y los tornillos. Como se acaban al mismo tiempo, no hay reactivo limitante.

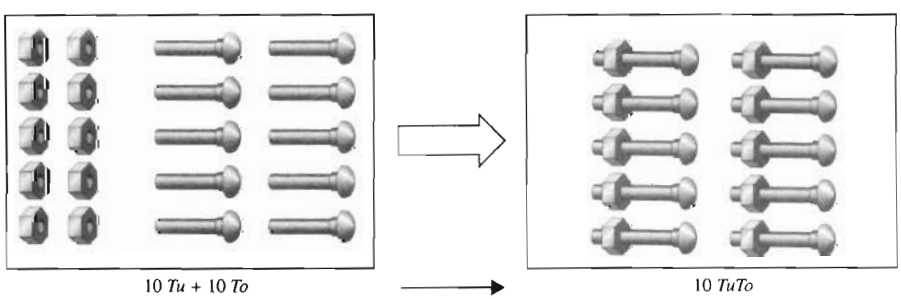



**FIGURA 2.15** Partiendo de 10 tuercas (*Tu*) y 10 tornillos (*To*) se pueden formar 10 moléculas de *TuTo*, y no sobran tuercas ni tornillos.

Ahora armemos moléculas de $Tu_2To$, poniendo dos tuercas en cada tornillo. Comenzando con 10 tuercas y 10 tornillos, sólo podremos hacer 5 moléculas de $Tu_2To$, como se ve en la figura 2.16. En este caso se acaban las tuercas, por lo que deben ser el reactivo limitante. Como sobran 5 tornillos, los tornillos son el reactivo en exceso.

También es posible poner dos tornillos en una sola tuerca. Partiendo de 10 tuercas y 10 tornillos, sólo podremos hacer 5 moléculas de $TuTo_2$, como indica la figura 2.17. Esta vez los tornillos son el reactivo limitante y las tuercas está en exceso.

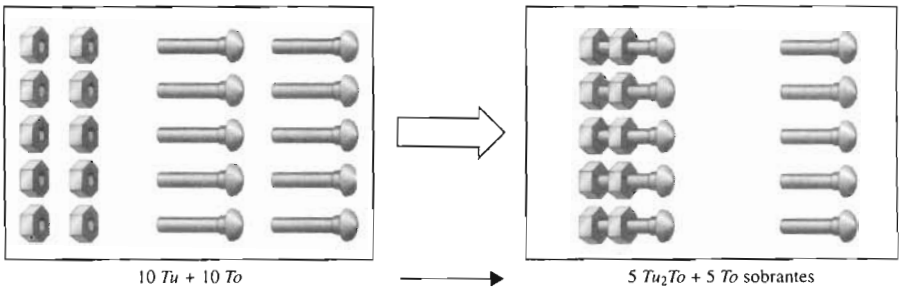



**FIGURA 2.16** Partiendo de 10 tuercas y 10 tornillos sólo se pueden preparar 5 moléculas de $Tu_2To$, y sobrarán 5 tornillos. Como la cantidad de moléculas de $Tu_2To$ está limitada por la de tuercas, en esta analogía las tuercas son el reactivo limitante.

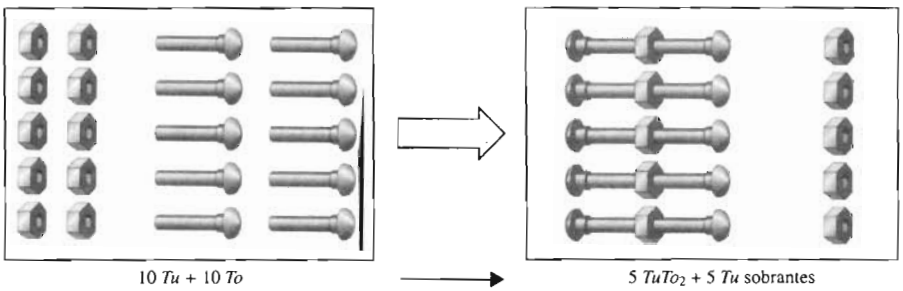



**FIGURA 2.17** Partiendo de 10 tuercas y 10 tornillos sólo se pueden preparar 5 moléculas de $TuTo_2$, y sobrarán 5 tuercas. En este caso, los tornillos son el reactivo limitante.

Ampliaremos ahora la analogía a un problema un poco más difícil, en el que armamos tantas moléculas de $Tu_2To$ como sea posible, partiendo de un conjunto de 30 tuercas y 20 tornillos. Hay 3 posibilidades: 1) que tengamos demasiados tornillos y no tengamos las tuercas suficientes, 2) que tengamos demasiadas tuercas y no tengamos los tornillos suficientes, o 3), que tengamos la cantidad adecuada de tornillos y tuercas.

Una forma de atacar el problema es elegir una de estas alternativas y probarla. Como hay más tuercas (30) que tornillos (20), supongamos que hay demasiadas tuercas y que no hay tornillos suficientes. En otras palabras, supongamos que los tornillos son el reactivo limitante en este problema. Pasemos ahora a demostrar esta hipótesis. Según la fórmula, $Tu_2To$, se necesitan dos tuercas para cada tornillo. Por consiguiente se necesitan 40 tuercas para consumir 20 tornillos.

$$20 \text{ tornillos} \times \frac{2 \text{ tuercas}}{1 \text{ tornillo}} = 40 \text{ tuercas}$$

Según este cálculo, necesitamos más tuercas, 40, de las que tenemos, 30. Por consiguiente, nuestra hipótesis original era incorrecta. No se nos agotan los tornillos, se nos agotan las tuercas.

Como nuestra hipótesis original fue incorrecta, hagamos otra y probémosla de nuevo. Esta vez supondremos que las tuercas es el reactivo limitante, y calcularemos la cantidad de tornillos necesarios.

$$30 \text{ tuercas} \times \frac{1 \text{ tornillo}}{2 \text{ tuercas}} = 15 \text{ tornillos}$$

¿Tenemos los suficientes tornillos para agotar las tuercas? Sí, sólo se necesitan 15 tornillos, y sin embargo contamos con 20.

Nuestra segunda hipótesis fue correcta. En este caso, el reactivo limitante son las tuercas, y el reactivo en exceso son los tornillos. Ya podemos calcular la cantidad de moléculas de $Tu_2To$

que se pueden armar a partir de 30 tuercas y 20 tornillos. Como el reactivo limitante son las tuercas, su cantidad limita la de las moléculas de $Tu_2To$ que podemos armar. Como se obtiene una molécula de $Tu_2To$ por cada dos tuercas, podremos preparar un total de 15 moléculas de $Tu_2To$.

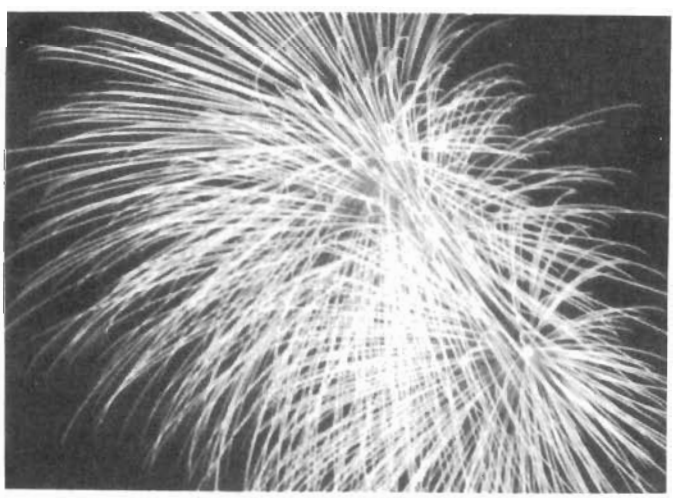
$$30 \text{ tuercas} \times \frac{1 \text{ moléculas de } Tu_2To}{2 \text{ tuercas}} = 15 \text{ moléculas de } Tu_2To$$

Para resolver problemas de reactivo limitante, son útiles los siguientes pasos:

- Reconocer que se trata de un problema de reactivo limitante, o cuando menos tomar en cuenta la posibilidad de que podría haber una cantidad limitante de uno de los reactivos.
- Suponer que uno de los reactivos es el limitante.
- Ver si se cuenta con la cantidad suficiente del otro reactivo para consumir la sustancia que se supuso es el reactivo limitante.
- Si se consume, la hipótesis original era correcta.
- Si no se consume, suponer que otro reactivo es el limitante y probar esta hipótesis.
- Una vez identificado el reactivo limitante, calcular la cantidad de producto que se forma.

## Ejercicio 2.14

El magnesio metálico arde con rapidez en el aire, formando óxido de magnesio. Esta reacción produce una enorme cantidad de energía, en forma de luz, que se usa en bengalas y en fuegos de artificio. ¿Cuántas moles y qué masa de óxido de magnesio (MgO) se forman cuando 10.0 g de magnesio reaccionan con 10.0 g de $O_2$?



La luz blanca emitida por los fuegos artificiales se debe al magnesio metálico que se quema.

### Solución

Es aconsejable comenzar con un diagrama sencillo, como el de la figura 2.18, que resuma los datos relevantes para el problema. El siguiente paso para resolver el problema consiste en escribir una ecuación balanceada de la reacción.

$$2\ Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ MgO(s)$$

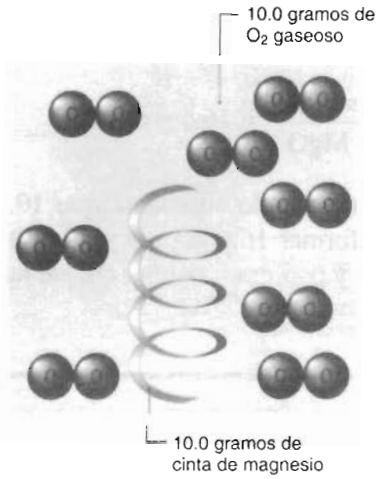



**FIGURA 2.18** Reactivos del ejercicio 2.14.

A continuación se elige uno de los reactivos y se supone que es el limitante. En este caso supondremos que el magnesio es el reactivo limitante y que el $O_2$ está presente en exceso. Nuestro objetivo inmediato es demostrar la validez de esta hipótesis. Si es correcta, habrá más $O_2$ que el necesario para quemar 10.0 g de magnesio. Si es incorrecta, el $O_2$ es el reactivo limitante.

Comenzaremos convirtiendo la masa de magnesio en moles de esta sustancia.

$$10.0 \text{ g de Mg} \times \frac{1 \text{ mol de Mg}}{24.31 \text{ g de Mg}} = 0.411 \text{ mol de Mg}$$

A continuación, con la ecuación balanceada, calcularemos la cantidad de moles de $O_2$ necesarias para quemar la cantidad de magnesio. Según la ecuación de la reacción, se necesita 1 mol de $O_2$ para quemar 2 moles de magnesio. En consecuencia se necesitan 0.206 moles de $O_2$ para consumir todo el magnesio.

$$0.411 \text{ mol de Mg} \times \frac{1 \text{ mol de } O_2}{2 \text{ mol de Mg}} = 0.206 \text{ mol de } O_2$$

Ahora calcularemos la masa del $O_2$

$$0.206 \text{ mol de } O_2 \times \frac{32.00 \text{ g de } O_2}{1 \text{ mol de } O_2} = 6.59 \text{ g de } O_2$$

Según este cálculo, se necesitan 6.59 g de $O_2$ para quemar todo el magnesio. Como se tienen 10.0 g de $O_2$, la hipótesis original era correcta: tenemos más $O_2$ que el necesario, y sólo una cantidad limitada de magnesio.

Ya se puede calcular la cantidad de óxido de magnesio que se forma cuando se consume todo el reactivo limitante. La ecuación balanceada indica que se producen 2 moles de MgO por cada 2 moles del magnesio consumido. De esta manera, se pueden formar 0.411 mol de MgO en esta reacción:

$$0.411 \text{ mol de Mg} \times \frac{2 \text{ mol de MgO}}{2 \text{ mol de Mg}} = 0.411 \text{ mol de MgO}$$

Para calcular la cantidad de gramos de MgO que se forman usaremos el peso molecular del MgO:

$$0.411 \text{ mol de MgO} \times \frac{40.30 \text{ g de MgO}}{1 \text{ mol de MgO}} = 16.6 \text{ g de MgO}$$

Se puede comprobar el resultado de los cálculos tomando en cuenta que 10.0 gramos de magnesio se combinan con 6.59 gramos de $O_2$ para formar 16.6 gramos de MgO. Quedan sin usar 3.4 g de $O_2$. En consecuencia, la masa se conserva y podremos confiar en que nuestros cálculos fueron correctos.

**Pregunta de repaso**

Si 4 moles de $I_2(s)$ reaccionan con 4 átomos de $Mg(s)$, ¿cuál será el reactivo limitante, de acuerdo con la siguiente ecuación química?

$$Mg(s) + I_2(s) \longrightarrow MgI_2(s)$$

## 2.21 ESTEQUIOMETRÍA DE SOLUCIONES

Hay muchas reacciones químicas que se llevan a cabo en el laboratorio con soluciones que contienen a los reactivos. En consecuencia, es necesario determinar las moles de soluto para poder hacer cálculos estequiométricos. Se puede usar la relación entre volumen y concentración molar para determinar las moles de una especie reaccionante en solución, exactamente como se usaron la masa y la masa molar en las secciones anteriores. En los siguientes ejemplos se ilustra el uso de volúmenes y concentraciones para relacionar las especies reaccionantes.

### Ejercicio 2.15

La reacción entre el ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, y el hidróxido de sodio, NaOH, se puede describir con la siguiente ecuación:

$$H_2C_2O_4(ac) + 2\ NaOH(ac) \longrightarrow 2\ Na^+(ac) + C_2O_4^{2-}(ac) + 2\ H_2O(l)$$

Calcular la concentración de una solución de ácido oxálico si se necesitan 34.0 mL de NaOH 0.200 *M* para consumir el ácido en una muestra de 25.0 mL de la solución.

**Solución**

La ecuación anterior se puede replantear para simplificarla. La ecuación iónica completa se puede escribir como sigue:

$$H_2C_2O_4(ac) + 2\ Na^+(ac) + 2\ OH^-(ac) \longrightarrow 2\ Na^+(ac) + C_2O_4^{2-}(ac) + 2\ H_2O(l)$$

Como $2Na^+$ $(ac)$ aparece en ambos lados de esa ecuación, podremos escribir

$$H_2C_2O_4(ac) + 2\ OH^-(ac) \longrightarrow C_2O_4^{2-}(ac) + 2\ H_2O(l)$$

A ésta se le llama **ecuación iónica neta**.

Sólo conocemos el volumen de la solución de ácido oxálico, pero se conoce tanto el volumen como la concentración de la solución de NaOH, como se ve en la figura 2.19. En conse-

**FIGURA 2.19** Adición de hidróxido de sodio a ácido oxálico, como en el ejercicio 2.15.

cuencia, parece lógico comenzar calculando la cantidad de moles de NaOH en la cantidad dada de solución.

$$\frac{0.200 \text{ mol de NaOH}}{1 \text{ L}} \times 0.0340 \text{ L} = 6.80 \times 10^{-3} \text{ mol de NaOH}$$

Ahora ya conocemos la cantidad de moles de NaOH consumida en la reacción y contamos con una ecuación química balanceada de la reacción que se efectúa al mezclar las dos soluciones. Por consiguiente podemos calcular la cantidad de moles de $H_2C_2O_4$ necesaria para consumir esa cantidad de NaOH.

$$6.80 \times 10^{-3} \text{ mol de NaOH} \times \frac{1 \text{ mol de } H_2C_2O_4}{2 \text{ mol de NaOH}} = 3.40 \times 10^{-3} \text{ mol de } H_2C_2O_4$$

Así se calcula la cantidad de moles de $H_2C_2O_4$ en la solución original de ácido oxálico. Con el volumen de la solución, que aparece en el enunciado del problema, se puede calcular la cantidad de moles de ácido oxálico por litro, que es la molaridad de la solución.

$$\frac{3.40 \times 10^{-3} \text{ mol de } H_2C_2O_4}{0.0250 \text{ L}} = 0.136 \text{ } M \text{ } H_2C_2O_4$$

Por lo anterior, la solución de ácido oxálico tiene una concentración de 0.136 moles por litro.

## Ejercicio 2.16

Calcule el volumen de HCl 1.50 *M* que reacciona completamente con 25.0 g de $CaCO_3$ según la siguiente ecuación balanceada:

$$CaCO_3(s) + 2\ HCl(ac) \longrightarrow CaCl_2(ac) + CO_2(g) + H_2O)(l)$$

**Solución**

Sólo contamos con un dato acerca de la solución de HCl: su concentración es de 1.50 *M*; también sólo hay un dato acerca del $CaCO_3$: su masa es de 25.0 g, como se ve en la figura 2.20. ¿Con cuál de esas cantidades comenzar? Cuando se relacionan dos compuestos en una ecuación química, se necesita compararlos en base de moles. No hay nada que podamos hacer con la concentración de la solución de HCl, a menos que conozcamos la cantidad de moles del HCl que se consume en la reacción, o el volumen de la solución. Sin embargo, podemos trabajar con la ma-

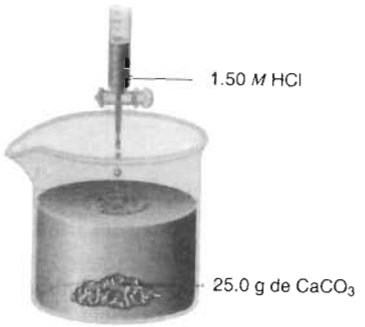



**FIGURA 2.20** La concentración de la solución de HCl y la cantidad de gramos de $CaCO_3$ son los únicos datos del ejercicio 2.16.

sa del $CaCO_3$ consumido en la reacción. Comenzaremos los cálculos convirtiendo los gramos de $CaCO_3$ en moles de $CaCO_3$:

$$25.0\ \cancel{\text{g de } CaCO_3} \times \frac{1 \text{ mol de } CaCO_3}{100.09\ \cancel{\text{g de } CaCO_3}} = 0.250 \text{ mol de } CaCO_3$$

A continuación surge la pregunta: la información anterior, ¿nos acerca a nuestro objetivo de calcular el volumen de HCl consumido en esta reacción? Conocemos la cantidad de moles de $CaCO_3$ presentes al inicio, y tenemos una ecuación balanceada que establece que se consumen 2 moles de HCl por cada mol de $CaCO_3$. En consecuencia, podremos calcular la cantidad de moles de HCl consumidas en la reacción:

$$0.250 \text{ mol de } CaCO_3 \times \frac{2 \text{ mol de HCl}}{1 \text{ mol de } CaCO_3} = 0.500 \text{ mol de HCl}$$

Ya se calculó la cantidad de moles de HCl (0.500 mol) y se conoce la molaridad de la solución (1.50 *M*). La cantidad de moles y la molaridad se relacionan con el volumen con la siguiente ecuación:

$$M \times V = n$$

Sustituyendo los valores conocidos de concentración de la solución de HCl y de cantidad de moles de HCl en la ecuación, se llega al siguiente resultado:

$$\frac{1.50 \text{ de mol}}{1 \text{ L}} \times V = 0.500 \text{ mol de HCl}$$

De esta ecuación despejamos el volumen de la solución que contiene esa cantidad de HCl:

$$V = 0.333 \text{ L}$$

Según nuestros cálculos, se necesitan 333 mL de HCl 1.50 *M* para consumir 25.0 g de $CaCO_3$.

**Pregunta de repaso**
Escriba las ecuaciones iónica e iónica neta de la reacción molecular del ejercicio 2.16.

## PALABRAS CLAVE

Acuoso
Análisis elemental
Concentración
Dilución
Ecuación iónica
Ecuación iónica neta
Ecuación molecular
Ecuación química
Estequiometría
Ley de la conservación de la materia
Molaridad
Porcentaje en masa
Producto
Reactivo
Reactivo en exceso
Reactivo limitante
Relación molar
Solución
Soluto
Solvente

## PROBLEMAS

### La masa de un átomo

1. ¿Cuál sería la masa atómica del neón en una escala en la que se define a la masa de un átomo de $^{12}C$ como exactamente igual a 1 uma?
2. Identifique al elemento que tiene un peso atómico 4.33 veces mayor que el carbono.
3. Calcule el peso atómico del bromo natural, que contiene 50.69% de átomos de $^{79}Br$ con masa de 78.9183 uma, y 49.31% de átomos de $^{81}Br$ con masa de 80.9163 uma.
4. El zinc natural contiene el 48.6% de átomos de $^{64}Zn$ (63.9291 uma), 27.9% de átomos de $^{66}Zn$ (65.9260 uma), 4.1% de átomos de $^{67}Zn$ (66.9721 uma), 18.8% de átomos de $^{68}Zn$ (67.9249 uma) y 0.6% de átomos de $^{70}Zn$ (69.9253 uma). Calcule la masa atómica del zinc.

### La mol como conjunto de átomos

Para resolver los problemas 5 a 9 consulte los valores de masa en la tabla 1.4 del capítulo 1.

5. ¿Cuál es la masa, en gramos, de un átomo de $^{1}H$?, ¿de uno de $^{12}C$?
6. ¿Cuál es la masa, en gramos, de $4.35 \times 10^{6}$ átomos de $^{12}C$?
7. ¿Cuál es la masa, en gramos, de $6.022 \times 10^{23}$ átomos de $^{12}C$?
8. ¿Cuál es la masa, en gramos, de una molécula de dióxido de carbono que tiene un átomo de $^{12}C$ y dos de $^{16}O$, es decir, $^{12}C^{16}O_2$?
9. Para 100,000 átomos de carbono tomados al azar, ¿cuál es la masa total en uma? ¿Cuál es la masa promedio de un átomo de carbono de los anteriores? ¿Tiene esta masa alguno de los átomos de carbono?
10. Para cualquier conjunto grande de átomos de carbono, ¿cuál es la masa promedio de un átomo, en uma?, ¿y en gramos?
11. Para un gran conjunto de átomos de magnesio, Mg, ¿cuál es la masa promedio, en uma, de uno de los átomos?
12. ¿Cuál es la masa, en gramos, de $6.022 \times 10^{23}$ átomos de magnesio tomados al azar?
13. Examine la tabla periódica y localice al magnesio. ¿Qué significado tiene el número que está inmediatamente abajo del símbolo del magnesio?
14. Identifique al elemento cuyos átomos tienen una masa promedio de $4.48 \times 10^{-23}$ gramos.
15. Si la masa promedio de un átomo de cromo es de 51.996 uma, ¿cuál es la masa de una mol de átomos de cromo?

16. Si el átomo promedio de azufre tiene una masa aproximadamente del doble que la del átomo promedio de oxígeno, ¿cuál es la relación de una mol de átomos de azufre a la de una mol de átomos de oxígeno?
17. Calcule la masa, en gramos, de una mol de átomos de los siguientes elementos:
    a) C b) Ni c) Hg
18. Si los huevos se venden a $0.90 dólares la docena, ¿cuánto cuestan 2.5 docenas de huevos? Si la masa molar del carbono es de 12.011 g, ¿cuál es la masa de 2.5 moles de átomos de carbono?

**Número de Avogadro**

19. ¿Cuál sería el valor del número de Avogadro si se definiera una mol como la cantidad de átomos de $^{12}C$ en 12 libras de $^{12}C$?
20. Calcule la cantidad de átomos en 16 g de $O_2$, 31 g de $P_4$ y 32 g de $S_8$.
21. Calcule la cantidad de átomos de cloro en 0.756 g de $K_2PtCl_6$.
22. Calcule la cantidad de átomos de oxígeno en cada uno de los incisos siguientes:
    a) 0.100 mol de permanganato de potasio, $KMnO_4$.
    b) 0.25 mol de pentóxido de dinitrógeno, $N_2O_5$.
    c) 0.45 mol de penicilina, $C_{16}H_{17}N_2O_5SK$.
23. El benzaldehído tiene un olor agradable y característico a almendras. ¿Cuál es la masa molecular del benzaldehído, si la masa de una sola molécula es de $1.762 \times 10^{-22}$ g?

**La mol como conjunto de moléculas**

24. ¿Cuántos átomos de carbono hay en una docena de moléculas de metano, $CH_4$? Exprese su respuesta en función de un número, como 17 o como $3.25 \times 10^{15}$ átomos.
25. ¿Cuántos átomos de hidrógeno hay en una docena de moléculas de metano?
26. ¿Cuántos átomos de carbono hay en 1 mol de moléculas de metano?
27. ¿Cuántos átomos de hidrógeno hay en 1 mol de moléculas de metano?
28. ¿Cuál es la masa promedio, en uma, de una molécula de metano?
29. ¿Cuál es la masa, en gramos, de una mol de metano?
30. En 1.00 mol de hidrógeno gaseoso, $H_2$, ¿cuántas moléculas de hidrógeno hay? ¿Cuántos átomos de hidrógeno hay? ¿Cuál es la masa de esta muestra?
31. Indique si cada una de las siguientes afirmaciones es cierta o falsa, y explique por qué.
    a) Una mol de $NH_3$ pesa más que 1 mol de $H_2O$.
    b) Hay más átomos de carbono en 48 g de $CO_2$ que en 12 g de diamante (el diamante es una forma de carbono puro).
    c) Hay cantidades iguales de átomos de nitrógeno en 1 mol de $NH_3$ y en 1 mol de $N_2$.
    d) La cantidad de átomos de Cu en 100 g de Cu(*s*) es igual que la de átomos de Cu en 100 g de óxido de cobre(II), CuO.
    e) La cantidad de átomos de Ni en 100 moles de Ni(*s*) es igual a la que hay en 100 moles de cloruro de níquel(II), $NiCl_2$.
32. ¿Cuál par de muestras contiene la misma cantidad de átomos de hidrógeno?
    a) 1 mol de $NH_3$ y 1 mol de $N_2H_4$ b) 2 moles de $NH_3$ y 1 mol de $N_2H_4$
    c) 2 moles de $NH_3$ y 3 moles de $N_2H_4$ d) 4 moles de $NH_3$ y 3 moles de $N_2H_4$
33. ¿Qué de lo siguiente contiene la mayor cantidad de átomos de carbono?
    a) 0.10 mol de ácido acético, $CH_3CO_2H$ b) 0.25 mol de dióxido de carbono, $CO_2$
    c) 0.050 mol de glucosa, $C_6H_{12}O_6$ d) 0.0010 mol de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$
34. Calcule las masas moleculares del ácido fórmico, $HCO_2H$, y del formaldehído, $H_2CO$.
35. Calcule las masas moleculares de los siguientes compuestos:
    a) metano, $CH_4$ b) glucosa, $C_6H_{12}O_6$ c) éter dietílico, $(CH_3CH_2)_2O$
    d) tioacetamida, $CH_3CSNH_2$

36. Calcule la masa molecular de los siguientes compuestos:
    a) decasulfuro de tetrafósforo, $P_4S_{10}$ b) dióxido de nitrógeno, $NO_2$
    c) sulfuro de zinc, ZnS d) permanganato de potasio, $KMnO_4$
37. Calcule la masa molecular de los siguientes compuestos:
    a) hexacarbonilo de cromo, $Cr(CO)_6$ b) nitrato de hierro(III), $Fe(NO_3)_3$
    c) dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$ d) fosfato de calcio, $Ca_3(PO_4)_2$
38. La cerveza de raíz es una bebida común en Estados Unidos, y ya no sabe igual desde que la FDA, en ese país, prohibió el uso de aceite de sasafrás como aditivo en los alimentos, porque ese aceite contiene el 80% de safrol, y se ha demostrado que este último causa cáncer en ratas y ratones. Calcule la masa molecular del safrol, $C_{10}H_{10}O_2$.
39. El glutamato monosódico, $C_5H_8NNaO_4$, es una especia que se usa mucho en la cocina china, y que hace que las personas se sientan animadas (una afección que se suele llamar síndrome del restaurante chino). Calcule la masa molecular del glutamato monosódico.
40. Calcule las masas moleculares de los ingredientes activos de las siguientes medicinas:
    a) Darvon, $C_{22}H_{30}ClNO_2$ b) Valium, $C_{16}H_{13}ClN_2O$ c) Tetraciclina, $C_{22}H_{24}N_2O_8$

## Uso de medidas de masa para contar átomos y moléculas

41. Calcule la cantidad de moles de átomos de carbono en 0.244 g de carburo de calcio, $CaC_2$.
42. Calcule la cantidad de moles de fósforo en 15.95 g de decaóxido de tetrafósforo, $P_4O_{10}$.
43. Calcule la masa atómica del platino, si 0.8170 mol del metal tiene una masa de 159.4 g.
44. Calcule la masa de 0.0582 mol de tetracloruro de carbono, $CCl_4$.
45. Calcule la densidad del tetracloruro de carbono, si 1.000 mol de $CCl_4$ ocupa un volumen de 96.94 $cm^3$. La densidad es una propiedad física de las sustancias, y se define como la masa dividida entre el volumen.
46. Calcule el volumen de una mol de aluminio, si la densidad del metal es 2.70 $g/cm^3$. En el problema 45 se definió la densidad.

## Cálculos de porcentaje en masa

47. Calcule el porcentaje de cromo en masa, en cada uno de los óxidos siguientes:
    a) CrO b) $Cr_2O_3$ c) $CrO_3$
48. Calcule el porcentaje de nitrógeno en masa, en los siguientes fertilizantes:
    a) $(NH_4)_2SO_4$ b) $KNO_3$ c) $NaNO_3$ d) $(H_2N)_2CO$ (urea)
49. Calcule los porcentajes en masa del carbono, hidrógeno y cloro en el DDT, que es $C_{14}H_9Cl_5$.
50. Las esmeraldas son el mineral berilo, $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ en forma de gema. Calcule el porcentaje en masa de silicio en el berilo.
51. La osteoporosis es una enfermedad común en las mujeres mayores que no tuvieron suficiente calcio en sus dietas. El calcio se puede agregar a la dieta en forma de tabletas que contienen carbonato de calcio, $CaCO_3$, sulfato de calcio, $CaSO_4$, o fosfato de calcio, $Ca_3(PO_4)_2$. Con base en un gramo, ¿cuál es la forma más eficiente de administrar iones $Ca^{2+}$ al organismo?

## Fórmulas empíricas

52. Una molécula formada sólo por nitrógeno y oxígeno, contiene 36.8% de N, en masa.
    a) ¿Cuántos gramos de N habría en 100 g de una muestra del compuesto?, ¿cuántos gramos de O habría en esa misma muestra?
    b) ¿Cuántas moles de N hay en una muestra de 100 g del compuesto?, ¿cuántas moles de O habría en esa misma muestra?
    c) ¿Cuál es la relación de la cantidad de moles de O a la cantidad de moles de N?
    d) ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto?

53. El fluoruro estanoso, o "Fluoristan", se agrega a la pasta dental para ayudar a evitar la degradación de los dientes. ¿Cuál es la fórmula empírica del fluoruro estanoso, si en el compuesto hay 24.25% de F y 75.75% de Sn en masa?
54. El hierro reacciona con el oxígeno y forma tres compuestos: FeO, $Fe_2O_3$ y $Fe_3O_4$. Uno de ellos, llamado magnetita, está formado por 72.36% de Fe y 27.64% de O en masa. ¿Cuál es la fórmula de la magnetita?
55. El principal mineral de manganeso es un óxido llamado pirolusita, que contiene 36.8% de O y 63.2% de Mn en masa. ¿Cuál de los siguientes óxidos de manganeso es la pirolusita?
    a) MnO b) $MnO_2$ c) $Mn_2O_3$ d) $MnO_3$ e) $Mn_2O_7$
56. El nitrógeno se combina con el oxígeno para formar una diversidad de compuestos, que incluyen al $N_2O$, NO, $NO_2$, $N_2O_3$, $N_2O_4$ y $N_2O_5$. Uno de esos compuestos se llama óxido nitroso, o "gas hilarante". ¿Cuál es la fórmula del óxido nitroso, si este compuesto contiene 63.65% de N y 36.35% de O en masa?
57. La calcopirita es un mineral con color de bronce, que contiene 34.59% de Cu, 30.45% de Fe y 34.96% de S en masa. Calcule la fórmula empírica del mineral.
58. Se determina que un compuesto de xenón y flúor contiene 53.5% de xenón en masa. ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto?
59. En 1914, la empresa E. Merck and Company sintetizó y patentó una sustancia llamada MDMA, supresor de apetito. Aunque nunca se vendió, reapareció en años recientes como una droga, llamada Éxtasis. ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto, si contiene 68.4% de C, 7.8% de H, 7.2% de N y 16.6% de O en masa?
60. ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto que contiene 0.483 g de nitrógeno y 1.104 g de oxígeno?
    a) $N_2O$ b) NO c) $NO_2$ d) $N_2O_3$ e) $N_2O_4$
61. ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto que se forma cuando reaccionan 9.33 g de cobre metálico con exceso de cloro para formar 14.54 g del compuesto?

## Fórmulas empíricas y moleculares

62. ¿Es posible determinar la fórmula molecular de un compuesto tan sólo a partir de su composición porcentual? ¿Por qué sí o por qué no?
63. El $\beta$-caroteno es la protovitamina a partir de la cual se forma la vitamina A. Está muy distribuida en los reinos vegetal y animal, y siempre existe en las plantas junto con la clorofila. Calcule la fórmula molecular del $\beta$-caroteno, si ese compuesto contiene 89.49% de C y 10.51% de H en masa, y su masa molecular es de 536.89 g/mol.
64. La fenolftaleína que se usa como indicador en titulaciones ácido-base, también es el ingrediente activo de laxantes como el ExLax. Calcule la fórmula molecular de la fenolftaleína, si el compuesto contiene 75.46% de C, 4.43% de H y 20.10% de O en masa, y su masa molecular es de 318.31 gramos por mol.
65. La cafeína es un estimulante del sistema nervioso central, que se encuentra en el café, el té y las nueces de cola. Calcule la fórmula molecular de la cafeína, si el compuesto contiene 49.48% de C, 5.19% de H, 28.85% de N y 16.48% de O en masa, y su masa molecular es de 194.2 gramos por mol.
66. El Aspartame, que también se llama NutraSweet, es 160 veces más dulce que el azúcar, al estar disuelto en agua. El nombre verdadero de este edulcorante (endulzante) artificial es éster metílico de N-L-$\alpha$ aspartil-L-fenilalanina. Determine la fórmula molecular del aspartame, si el compuesto contiene 57.14% de C, 6.16% de H, 9.52% de N y 27.18% de O en masa, y su masa molecular es de 294.30 gramos por mol.

## Análisis elemental: resultados experimentales

67. ¿Con qué exactitud habría que medir el porcentaje de carbono e hidrógeno en masa, para diferenciar entre el diazepam (Valium), cuya fórmula es $C_{16}H_{13}ClN_2O$, y el clordiazepóxido (Librium), cuya fórmula es $C_{16}H_{14}ClN_3O$?
68. El metano en el gas natural, el propano usado en las estufas de campamento y el butano usado en los encendedores de cigarrillos son miembros de una familia de compuestos llamados alcanos, cuya fórmula genérica es $C_nH_{2n+2}$. Calcule el valor de $n$ para el butano, si 3.15 mg de butano se queman en el aire y forman 9.54 mg de $CO_2$ y 4.88 mg de $H_2O$.
69. En pequeñas cantidades, la nicotina del tabaco es un adictivo; en grandes cantidades es un veneno mortal. Calcule la fórmula molecular de la nicotina, $C_xH_yN_z$, si su peso molecular es de 162.2 g/mol, y 4.38 mg del compuesto se queman y producen 11.9 mg de $CO_2$ y 3.41 mg de agua.

## Soluciones y concentración

70. Defina los términos *solución, solvente* y *soluto,* y proporcione un ejemplo de cada uno.
71. Describa con detalle los pasos de la preparación de 125 mL de ácido oxálico 0.745 *M*, a partir del ácido oxálico dihidratado sólido, $H_2C_2O_4 \cdot 2\ H_2O$. Describa los utensilios de laboratorio que se necesitan, las sustancias químicas, las cantidades de cada sustancia y la secuencia de los pasos que seguirá.
72. El ácido muriático se vende en muchas tlapalerías, para limpiar ladrillos y losetas. ¿Cuál es la molaridad de la solución comercial, si 125 mL contienen 27.3 g de HCl?
73. El cloruro de plata es muy poco soluble en agua: sólo se disuelven 0.00019 g de AgCl en 100 mL de agua. Calcule la molaridad de esta solución.
74. El amoniaco, $NH_3$, es bastante soluble en agua. Calcule la molaridad de una solución que contiene 252 g de $NH_3$ por litro.
75. Durante un examen médico, se determinó que uno de los autores tiene una concentración de colesterol de 160 miligramos por decilitro (0.100 L). Si la masa molecular del colesterol es de 386.67 gramos por mol, ¿cuál es "el nivel" (la concentración) de colesterol en su sangre, en moles por litro?
76. A 25 °C, se disuelven 5.77 g de cloro gaseoso en 1.00 litro de agua. Calcule la molaridad del $Cl_2$ en esta solución.
77. Calcule la masa de $Na_2SO_4$ necesaria para preparar 0.500 L de una solución 0.150 *M*.
78. Cuando se le pidió preparar un litro de $K_2CrO_4$ 1.00 *M*, un alumno pesó exactamente 1.00 mol de $K_2CrO_4$ y agregó esta sal sólida a 1.00 L de agua en un matraz aforado. ¿Qué hizo mal? ¿Obtuvo una solución más concentrada o menos concentrada que 1.00 *M*? ¿Cómo prepararía usted esta solución?
79. El benceno, $C_6H_6$, se usaba con frecuencia como solvente en química. Hoy se limita su empleo, por el temor de que pueda causar cáncer. El límite recomendado de exposición al benceno es de 3.2 miligramos de benceno por metro cúbico de aire (3.2 mg/m$^3$). Calcule la molaridad de la solución. Estime la cantidad de partes por millón (mg/kg) en masa de benceno en la solución. Consulte la tabla A.6. La densidad del aire es de 1.29 g/L.
80. Usted puede preparar la mezcla crómica, muy usada para limpiar utensilios de laboratorio, disolviendo 92 g de dicromato de sodio, $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2\ H_2O$, en agua suficiente para formar 458 mL de la solución, y agregar a ésta 800 mL de ácido sulfúrico concentrado. Calcule la molaridad del ion $Cr_2O_7^{2-}$ en la mezcla crómica.
81. Se puede saber qué personas fuman mariguana analizando los tetrahidrocannabinoles, THC, que son su ingrediente activo. En la actualidad, el límite de detección de THC en la orina es de 20 nanogramos de THC por mililitro de orina (20 ng/mL). Calcule la molaridad de la solución en el límite de detección, si el peso molecular de los THC es de 315 g/mol.

### Cálculos de dilución

82. Calcule el volumen de ácido acético 17.4 *M* necesario para preparar 1.00 L de ácido acético 3.00 *M*.
83. Calcule la concentración de la solución que se obtiene al diluir 15.0 mL de HCl 6.00 *M* con 25.0 mL de agua.
84. Describa cómo prepararía 0.200 litros de ácido nítrico 1.25 *M* a partir de una solución de $HNO_3$ 5.94 *M*.

### Balanceo de ecuaciones químicas

85. Balancee las siguientes ecuaciones químicas.
    a) $Cr(s) + O_2(g)$ $Cr_2O_3(s)$
    b) $SiH_4(g) \rightarrow Si(s) + H_2(g)$
    c) $SO_3(g) \rightarrow SO_2(g) + O_2(g)$
86. Balancee las siguientes ecuaciones químicas.
    a) $Pb(NO_3)_2(s) \rightarrow PbO(s) + NO_2(g) + O_2(g)$
    b) $NH_4NO_2(s) \rightarrow N_2(g) + H_2O(g)$
    c) $(NH_4)_2Cr_2O_7(s) \rightarrow N_2(g) + Cr_2O_3(s) + H_2O(g)$
87. Balancee las siguientes ecuaciones químicas.
    a) $CH_4(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
    b) $H_2S(g) + O_2(g) \rightarrow H_2O(g) + SO_2(g)$
    c) $B_5H_9(g) + O_2(g) \rightarrow B_2O_3(s) + H_2O(g)$
88. Balancee las siguientes ecuaciones químicas.
    a) $PF_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_3PO_3(ac) + HF(ac)$
    b) $P_4O_{10}(s) + H_2O(l) \rightarrow H_3PO_4(ac)$
89. Balancee las siguientes ecuaciones químicas.
    a) $C_3H_8(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
    b) $C_2H_5OH(l) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
    c) $C_6H_{12}O_6(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$

### Relaciones molares y ecuaciones químicas

90. Para la reacción $2\ CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g)$, ¿cuántas moles de $CO_2$ se producen al consumir 5 moles de $O_2$?
91. En la reacción $2\ CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g)$, la cantidad de moles presentes de gas, ¿aumenta, disminuye o queda igual al efectuarse la reacción?
92. Para la reacción $CuO(s) + H_2(g) \rightarrow Cu(s) + H_2O(g)$, ¿cuántas moles de CuO reaccionan para producir 12 moles de Cu?
93. El disulfuro de carbono se quema en oxígeno y forma dióxido de carbono y dióxido de azufre.

$$CS_2(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ SO_2(g)$$

    Calcule la cantidad de moléculas de $O_2$ que se necesitarían para consumir 500 moléculas de $CS_2$. Calcule la cantidad de moles de moléculas de $O_2$ necesaria para consumir 5.00 moles de $CS_2$.
94. Calcule la cantidad de moles de moléculas de oxígeno que se producen cuando se descompone el dióxido de manganeso en $Mn_3O_4$ y $O_2$:

$$3\ MnO_2(s) \rightarrow Mn_3O_4(s) + O_2(g)$$

95. Calcule la cantidad de moles de monóxido de carbono necesarias para reducir 3.00 moles de óxido de hierro(III) y producir hierro metálico:

$$Fe_2O_3(s) + 3\ CO(g) \rightarrow 2\ Fe(s) + 3\ CO_2(g)$$

**Estequiometría**

96. Describa, con redacción correcta, los pasos con los que se calcula la cantidad de gramos de $CO_2$ producidos en la reacción siguiente, con el dato de que se consumen $x$ gramos de CO.

$$2\ CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g)$$

97. Calcule la masa de oxígeno liberado cuando se descompone óxido de mercurio(II) suficiente para obtener 25 g de mercurio líquido.

$$2\ HgO(s) \rightarrow 2\ Hg(l) + O_2(g)$$

98. Calcule la masa de $CO_2$ producido, y la de oxígeno consumido, cuando se queman 10.0 g de metano, $CH_4$, en oxígeno, para producir $CO_2$ y $H_2O$.
99. ¿Cuántas libras de azufre reaccionan con 10.0 libras de zinc para formar sulfuro de zinc, ZnS?
100. Calcule la masa de oxígeno que se puede preparar descomponiendo 25.0 g de clorato de potasio.

$$2\ KClO_3(s) \rightarrow 2\ KCl(s) + 3\ O_2(g)$$

101. Deduzca la fórmula del compuesto que se forma cuando reacciona 1.00 g de cromo metálico con 0.923 g de oxígeno, $O_2$.
102. El etanol, o alcohol etílico, se produce por fermentación de azúcares como la glucosa:

$$C_6H_{12}O_6(ac) \rightarrow 2\ C_2H_5OH(ac) + 2\ CO_2(g)$$

Calcule la cantidad de kilogramos de alcohol que se pueden obtener de 1.00 kg de glucosa.
103. Calcule la cantidad de libras de aluminio metálico que se puede obtener a partir de 1.000 tonelada de bauxita, $Al_2O_3 \cdot 2\ H_2O$.
104. Calcule la masa de fosfina, $PH_3$, que se puede preparar cuando reaccionan 10.0 g de fosfuro de calcio, $Ca_3P_2$, con un exceso de agua:

$$Ca_3P_2(s) + 6\ H_2O(l) \rightarrow 3\ Ca(OH)_2(ac) + 2\ PH_3(g)$$

105. El cloruro de hidrógeno se puede obtener haciendo reaccionar tricloruro de fósforo con un exceso de agua, hirviendo la mezcla para expulsar de ella el HCl gaseoso y reunirlo en un matraz.

$$PCl_3(g) + 3\ H_2O(l) \rightarrow 3\ HCl(ac) + H_3PO_3(ac)$$

Calcule la masa de HCl gaseoso que se puede preparar con 15.0 g de $PCl_3$.
106. El nitrógeno reacciona con el hidrógeno para formar amoniaco:

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$$

que se quema en presencia de oxígeno para formar óxido de nitrógeno:

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(l)$$

Éste, a su vez, reacciona con un exceso de oxígeno para formar dióxido de nitrógeno:

$$2\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$$

y el dióxido de nitrógeno se disuelve en agua y forma ácido nítrico:

$$3\ NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2\ HNO_3(ac) + NO(g)$$

Calcule la masa de nitrógeno necesario para preparar 150 g de ácido nítrico, suponiendo que hay exceso de los demás reactivos necesarios.

**Reactivos limitantes**

107. Calcule la cantidad de moléculas de agua que se pueden preparar con 500 moléculas de $H_2$ y 500 de $O_2$.

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(l)$$

¿Qué sucedería con el rendimiento potencial de moléculas de agua si se duplicara la cantidad de $O_2$? ¿Y si se duplicara la cantidad de $H_2$?

108. Calcule la cantidad de moles de $P_4S_{10}$ que se pueden producir con 0.500 mol de $P_4$ y 0.500 mol de $S_8$.

$$4\ P_4(s) + 5\ S_8(s) \rightarrow 4\ P_4S_{10}(s)$$

¿Qué sucedería con el rendimiento potencial de $P_4S_{10}$ si se duplicara la cantidad de $P_4$?, ¿y si se duplicara la cantidad de $S_8$?

109. Calcule la cantidad de moles de dióxido de nitrógeno, $NO_2$, que se podrían preparar con 0.35 mol de óxido de nitrógeno y 0.25 mol de oxígeno.

$$2\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$$

Diga cuál es el reactivo limitante y cuál el reactivo en exceso en la reacción. ¿Qué sucedería con el rendimiento potencial del $NO_2$ si aumentara la cantidad de NO?, ¿y si se incrementara la cantidad de $O_2$?

110. Calcule la masa de cloruro de hidrógeno que se puede producir con 10.0 g de hidrógeno y 10.0 g de cloro.

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2\ HCl(g)$$

¿Qué habría que hacer para aumentar la cantidad de cloruro de hidrógeno producido en la reacción?

111. Calcule la masa de nitruro de calcio, $Ca_3N_2$, que se puede preparar con 54.9 g de calcio y 43.2 g de nitrógeno.

$$3\ Ca(s) + N_2(g) \rightarrow Ca_3N_2(s)$$

112. El $PF_3$, trifluoruro de fósforo, reacciona con el $XeF_4$, tetrafluoruro de xenón, para formar $PF_5$, pentafluoruro de fósforo:

$$2\ PF_3(g) + XeF_4(s) \rightarrow 2\ PF_5(g) + Xe(g)$$

¿Cuántas moles de $PF_5$ se pueden producir de 100.0 g de $PF_3$ y 50.0 g de $XeF_4$?

113. El trimetil aluminio, $Al(CH_3)_3$ se debe manejar con un aparato en el que se haya excluido el oxígeno, en forma rigurosa, porque esta sustancia explota en llamas en presencia de oxígeno. Calcule la masa de trimetil aluminio que se puede preparar con 5.00 g de aluminio metálico y 25.0 g de dimetil mercurio.

$$2\ Al(s) + 3\ Hg(CH_3)_2(l) \rightarrow 2\ Al_2(CH_3)_3(l) + 3\ Hg(l)$$

114. La reacción de termita, o de aluminotermia, con la que se sueldan los rieles de las vías férreas, se representa con la siguiente ecuación:

$$Fe_2O_3(s) + 2\ Al(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + 2\ Fe(l)$$

Calcule la masa de hierro metálico que se puede preparar a partir de 150 g de aluminio y 250 gramos de óxido de hierro(III).

**Estequiometría de soluciones**

115. Calcule la concentración de una solución acuosa de KCl, si 25.00 mL de ella producen 0.430 g de AgCl al tratarlos con un exceso de $AgNO_3$. Escriba las ecuaciones iónica e iónica neta de la reacción.

$$KCl(ac) + AgNO_3(ac) \rightarrow AgCl(s) + KNO_3(ac)$$

116. Calcule el volumen de NaI 0.25 *M* que se necesita para precipitar todo el ion $Hg^{2+}$ de 45 mL de una solución de $Hg(NO_3)_2$ 0.10 *M*. Escriba las ecuaciones iónica e iónica neta para esta reacción.

$$2\ NaI(ac) + Hg(NO_3)_2(ac) \rightarrow HgI_2(s) + 2\ NaNO_3(ac)$$

117. Calcule la molaridad de una solución de ácido acético si se necesitan 34.57 mL de la solución para neutralizar 25.19 mL de hidróxido de sodio 0.1025 *M*. El $CH_3CO_2H$ no se descompone en iones en solución, pero todos los demás reactivos y productos acuosos en la reacción sí forman iones. Escriba las ecuaciones iónica e iónica neta de la reacción.

$$CH_3CO_2H(ac) + NaOH(ac) \rightarrow Na^+(ac) + CH_3CO_2^-(ac) + H_2O(l)$$

118. Calcule la molaridad de una solución de hidróxido de sodio, si se necesitan 10.42 mL de ella para neutralizar a 25.00 mL de $H_2C_2O_4$, ácido oxálico, 0.2043 *M*. El ácido no se descompone en iones en solución, pero todos los demás reactivos y productos de la reacción sí lo hacen. Escriba las ecuaciones iónica e iónica neta de la reacción.

$$H_2C_2O_4(ac) + 2\ NaOH(ac) \rightarrow Na_2C_2O_4(ac) + 2\ H_2O(l)$$

119. Calcule el volumen de ácido sulfúrico 0.0985 *M* que se necesita para neutralizar 10.89 mL de una solución acuosa de amoniaco 0.01043 *M*. El $NH_3$ no se descompone en iones en so-

lución, pero todos los demás reactivos y productos acuosos sí lo hacen. Escriba las ecuaciones iónica e iónica neta para la reacción.

$$H_2SO_4(ac) + 2\ NH_3(ac) \rightarrow (NH_4)_2SO_4(ac)$$

120. La $\alpha$-D-glucopiranosa reacciona con el ion peryodato como sigue:

$$C_6H_{12}O_6(ac) + 5\ IO_4^-(ac) \rightarrow 5\ IO_3^-(ac) + 5\ HCO_2H(ac) + H_2CO(ac)$$

Calcule la molaridad de la solución de glucopiranosa, si se requieren 25.0 mL de solución 0.750 *M* de $IO_4^-$ para reaccionar con 10.0 mL de la solución.

121. El ácido oxálico reacciona con el ion cromato en soluciones ácidas como sigue:

$$3\ H_2C_2O_4(ac) + 2\ CrO_4^{2-}(ac) + 10\ H^+(ac) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 2\ Cr^{3+}(ac) + 8\ H_2O(l)$$

Calcule la molaridad de la solución de ácido oxálico, si 10.0 mL de ella consumen 40.0 mL de $CrO_4^{2-}$ 0.0250 *M*.

## Problemas integrados

122. Calcule la masa atómica del metal *M* que forma un compuesto cuya fórmula es $MCl_2$, que tiene 74.5% de Cl en masa.
123. El Halothane es un anestésico que contiene 12.17% de C, 0.51% de H, 40.48% de Br, 17.96% de Cl y 28.87% de F en masa. ¿Cuál es la fórmula molecular de este compuesto, si cada una de sus moléculas contiene un átomo de hidrógeno?
124. Un compuesto que contiene 31.9% de K y 28.9% de Cl en masa, se descompone cuando se calienta para proporcionar $O_2$ y un compuesto que es 52.4% K y 47.6% Cl en masa. Escriba una ecuación química balanceada para la reacción.
125. Un compuesto que se combina en cantidades fijas con una o más moléculas de agua se llama hidrato. Por ejemplo, el hidrato del sulfato de cobre contiene 5 moléculas de agua, y su fórmula es $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. En un laboratorio, se calienta una muestra de 5.00 g del hidrato de cloruro de bario, $BaCl_2 \cdot xH_2O$, para expulsar su agua. Después del calentamiento quedan 4.26 g de cloruro de bario anhidro, $BaCl_2$. ¿Qué masa de agua fue expulsada durante el calentamiento? ¿Cuántas moles de agua fueron expulsadas durante el calentamiento? ¿Cuántas moles de $BaCl_2$ anhidro quedan después del calentamiento? ¿Cuál es el valor de *x* en la fórmula del hidrato, $BaCl_2 \cdot xH_2O$?
126. Deduzca la fórmula del compuesto que se forma cuando reaccionan 1.00 g de cromo metálico y 0.923 g de oxígeno atómico, O.
127. Una muestra de 3.500 g de un óxido de manganeso contiene 1.288 gramos de oxígeno. ¿Cuál es la fórmula empírica del óxido?
128. La cocaína es una sustancia natural que se puede extraer de las hojas de la *coca*, que crece en América del Sur (no confundirla con la *cocoa*, o chocolate, que se extrae de las semillas de otra planta sudamericana). Si la fórmula química de la cocaína es $C_{17}H_{21}O_4N$, ¿cuáles son sus porcentajes de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, en masa? Haga comentarios sobre la facilidad con la que se puede aplicar el análisis elemental del carbono y el hidrógeno en un compuesto, para poder distinguir cuál es el polvo blanco y cristalino llamado aspirina, $C_9H_8O_4$, que se usa para curar dolores de cabeza, y el polvo blanco y cristalino llamado cocaína, que con mucha probabilidad causará dolores de cabeza.
129. La proteína portadora de oxígeno llamada hemoglobina, tiene 0.335% de Fe en masa. Calcule la masa molecular de esa proteína. Hay 4 átomos de Fe en cada molécula de hemoglobina.

130. Los carbonatos metálicos se descomponen al calentarlos, y forman óxidos metálicos y dióxido de carbono:

$$MCO_3(s) \rightarrow MO(s) + CO_2(g)$$

¿Cuál de los siguientes carbonatos metálicos perdería el 35.1% de su masa al descomponerse?

a) $Li_2CO_3$ b) $MgCO_3$ c) $CaCO_3$ d) $ZnCO_3$ e) $BaCO_3$

131. Se calienta un crisol con una muestra de $CaCO_3$, que pesa en conjunto 42.670 g, hasta que la sustancia se descompone en $CO_2$ y en CaO.

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

La masa del crisol era de 35.351 g. ¿Cuál es la masa teórica del crisol y el residuo cuando se completa la descomposición?

132. El nitrógeno reacciona con magnesio calentado al rojo, para formar nitruro de magnesio:

$$3\ Mg(s) + N_2(g) \rightarrow Mg_3N_2(s)$$

Este nitruro reacciona con agua para formar hidróxido de magnesio y amoniaco:

$$Mg_3N_2(s) + 6\ H_2O(l) \rightarrow 3\ Mg(OH)_2(ac) + 2\ NH_3(ac)$$

Calcule los gramos de magnesio que se necesitan para preparar 15.0 g de amoniaco.

133. Una botella sellada contiene oxígeno gaseoso, $O_2$, y alcohol butílico líquido, $C_4H_{10}O$. Hay oxígeno suficiente para reaccionar totalmente con el alcohol butílico y formar dióxido de carbono, $CO_2$, y agua, $H_2O$, gaseosos. Escriba una ecuación química que describa esta reacción. La botella permanece sellada durante la reacción. Compare la cantidad de moléculas que habían originalmente en la botella, de $C_4H_{10}O$ y de $O_2$, con la cantidad de moléculas de $CO_2$ y $H_2O$ que quedan después de la reacción. La cantidad de moléculas en la botella, ¿aumenta, disminuye o queda igual al terminar la reacción?

134. Haga una crítica de las siguientes afirmaciones o conclusiones erróneas:

a) Un átomo de carbono 12 pesa 12.0 g.
b) Hay 6.02 3 $10^{23}$ átomos de agua en una mol de agua.
c) Un alumno ha calculado, con los resultados de mediciones cuidadosas en el laboratorio, que el peso molecular de un gas desconocido es de 0.045 g/mol.
d) El reactivo limitante es el que está presente en la cantidad mínima.

135. Una muestra de 2.50 g de bronce se disolvió en ácido sulfúrico. De la aleación, el cobre reaccionó como sigue con el ácido:

$$Cu(s) + 2\ H_2SO_4(ac) \rightarrow CuSO_4(ac) + SO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

El sulfato de cobre, $CuSO_4$, formado en la reacción se mezcló con KI para formar CuI:

$$2\ CuSO_4(ac) + 5\ I^-(ac) \rightarrow 2\ CuI(s) + I_3^-(ac) + 2\ SO_4^{2-}(ac)$$

El $I_3^-$ formado en esa reacción fue titulado con tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$:

$$I_3^-(ac) + 2\ S_2O_3^{2-}(ac) \rightarrow 3\ I^-(ac) + S_4O_6^{2-}(ac)$$

Calcule el porcentaje de cobre, en masa, en la muestra original, si en la titulación se consumieron 31.5 mL de $S_2O_3^{2-}$ 1.00 *M*.

136. Suponga que al principio hay un vaso de agua, uno de metanol y una cuchara. Saca exactamente una cucharada de agua, del vaso de agua, y la agrega al de metanol. Agita la mezcla resultante de metanol, hasta que los dos líquidos quedan bien mezclados. De esta mezcla, se saca una cucharada, se regresa al vaso de agua y se agita bien la mezcla. ¿Cuáles de las afirmaciones siguientes son correctas?
    a) El volumen de agua que acaba en el metanol es mayor que el volumen de metanol que acaba en el vaso de agua.
    b) El volumen neto del agua transferida al metanol es menor que el volumen neto de metanol transferido al agua.
    c) El volumen neto de agua agregada el metanol es exactamente igual que el volumen neto de metanol agregado al agua.
137. El hierro puede reaccionar con el $O_2$ para producir dos óxidos distintos, el $Fe_2O_3(s)$ o el $Fe_3O_4(s)$. Escriba las ecuaciones químicas de ambas reacciones. Si reaccionan 167.6 g de Fe completamente, con $O_2(g)$ en exceso, para producir 231.6 g de óxido, ¿cuál óxido se formó?
138. Trace un diagrama e identifíquelo, como en las figuras 2.11, 2.12 y 2.13, que represente la siguiente reacción química:

$$CS_2(g) + 3\ Cl_2(g) \rightarrow S_2Cl_2(g) + CCl_4(g)$$

139. Se llevan a cabo los dos experimentos siguientes sobre la reacción química de abajo. La reacción procede hasta terminarse.

$$\underset{incoloro}{2\ X(ac)} + \underset{incoloro}{Y(ac)} \rightarrow \underset{rojo}{Z(ac)}$$

Experimento 1: 100 mL de una solución 0.100 *M* de *X* se agregan a 100 mL de una solución 0.200 *M* de *Y*.
Experimento 2: 100 mL de una solución 0.100 *M* de *X* se agregan a 100 mL de una solución 0.500 *M* de *Y*.
¿Qué de lo siguiente cabe esperar después de mezclar las dos soluciones? Explique sus razonamientos.
    a) La solución que se forma en el experimento 1 será de un rojo más oscuro.
    b) La solución que se forma en el experimento 2 tendrá un rojo más oscuro.
    c) Las soluciones que se forman en ambos experimentos tendrán la misma intensidad de rojo.

CAPÍTULO

3

# LA ESTRUCTURA DEL ÁTOMO


3.1 El modelo del átomo según Rutherford
3.2 Partículas y ondas
3.3 La luz y otras formas de radiación electromagnética
3.4 Espectros atómicos
3.5 Cuantización de la energía
3.6 El modelo del átomo según Bohr
3.7 Los estados de energía del átomo de hidrógeno
3.8 La energía de la primera ionización
3.9 El modelo de capas
3.10 El modelo de capas y la tabla periódica
3.11 Espectroscopia de fotoelectrones y la estructura de los átomos
3.12 Configuraciones electrónicas a partir de espectroscopia de fotoelectrones
3.13 Los orbitales y el principio de exclusión de Pauli
3.14 Predicción de configuraciones electrónicas
3.15 Configuraciones electrónicas y la tabla periódica
3.16 Configuraciones electrónicas y las reglas de Hund
3.17 Propiedades ondulatorias del electrón
3.18 Los tamaños de los átomos: radios metálicos
3.19 Los tamaños de los átomos: radios covalentes
3.20 Los tamaños relativos de los átomos y sus iones
3.21 Tendencias en los radios iónicos
3.22 Energías de ionizaciones segunda, tercera y superiores
3.23 Energía promedio del electrón de valencia (EPEV)
3.24 Energía promedio del electrón de valencia y metalicidad


## 3.1 EL MODELO DEL ÁTOMO SEGÚN RUTHERFORD

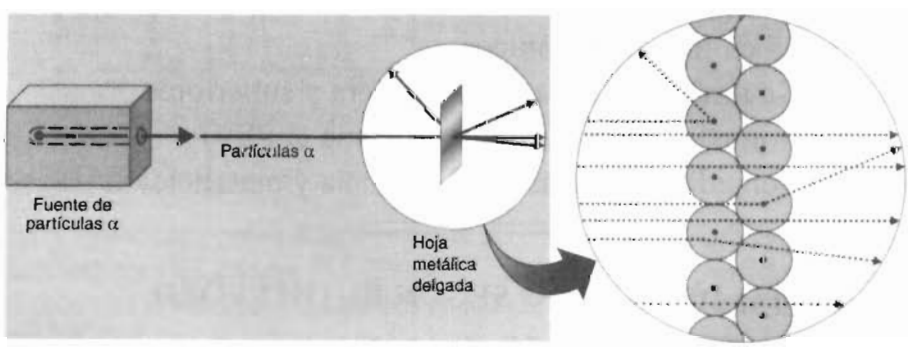
Poco después de haberse descubierto la radiactividad, al comenzar el siglo XX, Ernest Rutherford se interesó en las partículas $\alpha$, que son núcleos de helio con carga positiva, emitidas por el uranio metálico y sus compuestos. Determinó que las partículas $\alpha$ se absorbían en una lámina delgada de metal de algunos milímetros de espesor, pero que podían pasar a través de una hoja metálica lo suficientemente delgada.

Observó Rutherford que un haz delgado de partículas $\alpha$ se ensanchaba al pasar por la hoja metálica. Trabajando con Hans Geiger, su asistente, midió el ángulo con el que se dispersan las partículas $\alpha$ por una hoja delgada de oro. Como es excepcionalmente dúctil, el oro se puede moldear en hojas de tan sólo 0.00004 cm, es decir, unos 1400 átomos, de espesor. Cuando bombardearon la hoja con partículas $\alpha$, Rutherford y Geiger encontraron que el ángulo de dispersión era pequeño, del orden de 1°.

Estos resultados coincidían con lo que esperaba Rutherford. Sabía que la masa de las partículas $\alpha$ es bastante grande (tratándose de partículas subatómicas), y que se movían con mucha rapidez. Aunque esas partículas se dispersaban muy poco con los choques con los átomos por donde pasaban, era de esperarse que atravesaran la hoja metálica en forma parecida a la de una bala de rifle que atraviesa una bolsa de arena.

J. J. Thompson (izquierda), quien demostró que los electrones son partículas subatómicas. A la derecha está Ernest Rutherford, su alumno, quien propuso que los átomos están formados por electrones con carga negativa en órbita en torno a un núcleo infinitesimalmente pequeño, con carga negativa.

Un día, Geiger sugirió asignar una investigación a Ernest Marsden, quien también trabajaba en el laboratorio de Rutherford. Éste le respondió: "¿Por qué no dejamos que vea si algunas partículas $\alpha$ son desviadas en un ángulo grande?" Cuando hizo este experimento, Marsden encontró que una pequeña fracción de las partículas $\alpha$, quizá 1 en 20,000, se dispersaban con ángulos mayores que 90° (véase la figura 3.1*a*). Muchos años después, al recordar su reacción por los resultados, dijo Rutherford: "Fue el evento más increíble que me haya sucedido en toda mi vida. Fue tan increíble como pensar en que se disparara una bala de 30 cm contra una hoja de papel higiénico y rebotara y le pegara a uno."




*a)* *b)*

**FIGURA 3.1** (*a*) Diagrama del experimento de Rutherford-Marsden-Geiger. (*b*) La mayor parte de las partículas $\alpha$ pasan a través del espacio vacío entre los núcleos. Unas pocas se acercan lo bastante para ser repelidas por el núcleo, desviándose en ángulos pequeños. A veces, una partícula $\alpha$ tiene una trayectoria que la conduce a un choque directo con el núcleo. Esas partículas son desviadas en ángulos grandes, por la fuerza de repulsión entre la partícula $\alpha$ y el núcleo del átomo, que tiene carga positiva.

Rutherford explicó los resultados de Marsden suponiendo que la carga positiva y la mayor parte de la masa de un átomo están concentradas en una pequeña fracción del volumen total, al que llamó núcleo. Cuando dedujo las ecuaciones matemáticas de la dispersión que se observaba, vio que de acuerdo con ellas la cantidad de partículas $\alpha$ dispersadas en determinado ángulo debería ser proporcional al espesor de la hoja y al cuadrado de la carga del núcleo, e inversamente proporcional a la velocidad con la que se movían las partículas, elevada a la cuarta potencia. Geiger y Marsden comprobaron, en una serie de experimentos, cada una de esas predicciones.

La mayor parte de las partículas $\alpha$ podían atravesar la hoja de oro sin encontrar cosa alguna suficientemente grande como para desviarse apreciablemente de su trayectoria. Una pequeña fracción de esas partículas se acercaban al núcleo de un átomo de oro, en su paso por la hoja. Cuando esto sucedía, la fuerza de repulsión entre la partícula $\alpha$, con carga positiva, y el núcleo, desviaba a la partícula en ángulo pequeño, como se ve en la figura 3.1*b*. A veces, la trayectoria de una partícula $\alpha$ llevaba a un choque directo con el núcleo de los más o menos 2000 átomos por los que debía pasar. Cuando esto sucedía, la repulsión entre el núcleo y la partícula $\alpha$ desviaba a ésta en un ángulo de 90° o más.

Midiendo con cuidado la fracción de partículas $\alpha$ desviadas en ángulos grandes, pudo estimar Rutherford el tamaño del núcleo. Según sus cálculos, el radio del núcleo es, cuando mucho, 10,000 veces menor que el radio del átomo. La gran mayoría del volumen de un átomo es, en consecuencia, espacio vacío.

**Pregunta de repaso**
Si un círculo de 1 cm de diámetro representa al núcleo de un átomo, ¿de qué diámetro habría que dibujar el círculo que representa el radio de un átomo?

## 3.2 PARTÍCULAS Y ONDAS

En el modelo de Rutherford se supone que la mayor parte de la masa, y que toda la carga positiva de un átomo, están concentradas en un núcleo infinitesimalmente pequeño, rodeado por un mar de electrones ligeros y con carga negativa. Lo que sigue es tratar de formar una imagen de cómo se distribuyen esos electrones en torno al núcleo. Gran parte de lo que sabemos sobre ese arreglo de electrones en el átomo se ha obtenido estudiando la interacción entre la materia y las distintas formas de **radiación electromagnética**. En consecuencia, primero hay que comprender lo que se indica al decir que la radiación electromagnética tiene algunas de las propiedades de las partículas y también de las ondas.

La materia se ha dividido en dos categorías: partículas o corpúsculos, y ondas. Las **partículas** son fáciles de comprender, porque tienen una masa definida y ocupan espacio. Las **ondas** son más difíciles. No tienen masa, pero sin embargo transportan energía al viajar por el espacio. La mejor forma de demostrar que las ondas transportan energía es ver lo que sucede cuando una piedra se arroja en un lago. Al viajar por el lago las ondas producidas por esta acción, ponen en movimiento las hojas que haya en la superficie.

Además de su capacidad de transportar energía, las ondas tienen otras 4 propiedades características: velocidad, frecuencia, longitud de onda y amplitud. Al contemplar las ondas viajando a través del lago, podemos ver que se mueven a cierta **velocidad**. Si vemos cuando chocan con un muelle a la orilla del lago, podremos apreciar que también se caracterizan por tener una **frecuencia** ($\nu$), que es la cantidad de ciclos de ondulación que llegan al muelle por unidad de tiempo. En consecuencia, las unidades de frecuencia son ciclos por segundo ($s^{-1}$) o hertz (Hz).

Las ondas idealizadas de la figura 3.2 ilustran las definiciones de amplitud y de longitud de onda. La **longitud de onda** ($\lambda$) es la distancia entre dos puntos máximos adyacentes, o dos puntos mínimos adyacentes.

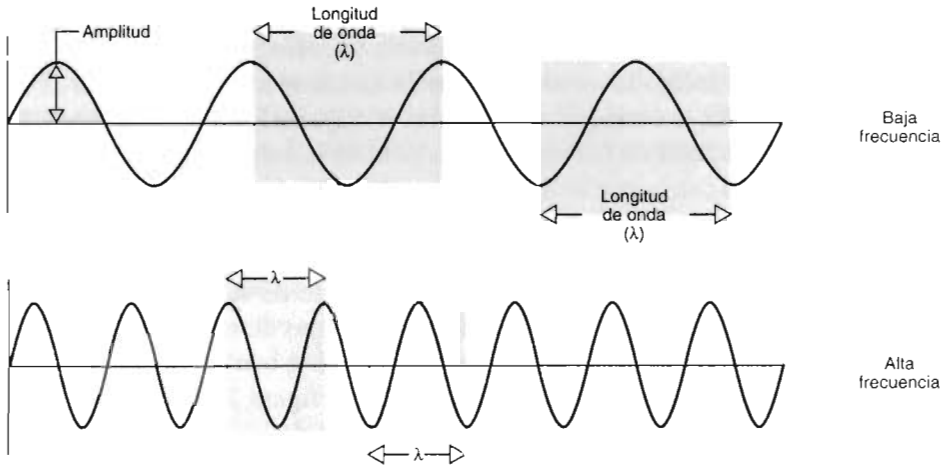



**FIGURA 3.2** La longitud de una onda ($\lambda$) es la distancia entre dos puntos máximos adyacentes, o entre dos puntos mínimos adyacentes. La *amplitud* es la diferencia entre la altura del punto máximo de la onda y su eje central. La *frecuencia* ($\nu$) es la cantidad de ondas, o ciclos, que pasan por un punto fijo por unidad de tiempo. El producto de la frecuencia por la longitud de onda es la velocidad a la que se mueve la onda por el espacio.

Si medimos la frecuencia ($\nu$) de cualquier tipo de onda en ciclos por segundo, y la longitud de onda ($\lambda$) en metros, el producto de las dos cantidades tiene unidades de metros por segundo. El producto de la frecuencia ($\nu$), por la longitud de una onda ($\lambda$) es, por tanto, la velocidad (v) a la que viaja la onda por el espacio.

$$\nu\lambda = \mathrm{v}$$

Para comprender la relación entre velocidad, frecuencia y longitud de una onda, puede uno imaginar un ejemplo concreto. Suponga el lector que se encuentra en un crucero de vías férreas, viendo pasar un tren formado por carros caja de 15 metros de largo. Suponga que cada carro tarda 3.0 segundos en pasar frente a usted. La "frecuencia" de los vagones es 1 cada 3.0 segundos, es decir, 1/3.0 $s^{-1}$. ¿Con qué velocidad se mueve el tren? Esa velocidad es el producto de la "frecuencia" del fenómeno (el paso de los carros) por su "longitud de onda" (la longitud de los carros).

$$\frac{1}{3.0\ \mathrm{s}} \times 45\ \mathrm{pie} = 15\ \frac{\mathrm{pie}}{\mathrm{s}} \approx 10\ \frac{\mathrm{mi}}{\mathrm{h}}$$

## Ejercicio 3.1

En muchas partes del mundo, las orquestas afinan sus instrumentos con la nota "la", que tiene una frecuencia de 440 ciclos por segundo, es decir, 440 Hz. Si la velocidad del sonido es 340 metros por segundo, ¿cuál es la longitud de onda de esa nota?

### Solución

El producto de la frecuencia por la longitud de cualquier onda es igual a la velocidad con la que viaja esa onda por el espacio: $\nu\lambda = \mathrm{v}$. Al sustituir la velocidad con la que la nota viaja por el espacio y su frecuencia, se obtiene el siguiente resultado:

$$(440\ \mathrm{s}^{-1})(\lambda) = 340\ \mathrm{m/s}.$$

Al despejar $\lambda$ de esta ecuación se obtiene una longitud de onda de 0.773 metros.

## 3.3 LA LUZ Y OTRAS FORMAS DE RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

James Clerk Maxwell propuso, en 1865, que la luz es una onda con componentes *eléctricOS* y *magnéticOS*. Por consiguiente, la luz es una forma de **radiación electromagnética**. Por ser una onda, se desvía al entrar al vidrio de un prisma. Cuando se hace pasar luz blanca, que es radiación electromagnética formada por muchas longitudes de onda distintas, por un prisma, los rayos luminosos de distintas longitudes de onda se desvían cantidades distintas, y el blanco se transforma en una banda de colores. La radiación separada en sus distintas longitudes de onda se llama **espectro**. Comenzando del extremo del espectro en el que la luz se desvía en ángulo más pequeño, los colores son rojo, anaranjado, amarillo, verde, azul y violeta.

La luz visible es una banda angosta de frecuencias y longitudes de onda, la pequeña parte del espectro electromagnético que pueden detectar nuestros ojos. Comprende radiación con longitudes de onda entre unos 400 nm (violeta) y 700 nm (rojo). Como la longitud de onda de la radiación electromagnética puede llegar hasta los 40 m o hasta los $10^{-5}$ nm, el espectro visible sólo es una parte diminuta del intervalo total de la radiación electromagnética.

En el espectro electromagnético se incluyen las ondas de radio y TV, las microondas, la radiación infrarroja, la luz visible, la radiación ultravioleta, los rayos X, los rayos $\gamma$ y los rayos cósmicos, como se ve en la figura 3.3. Esas formas distintas de radiación viajan, todas, a la velocidad de la luz en el vacío ($c$). Sin embargo, difieren en sus frecuencias y longitudes de onda. El producto de la frecuencia por la longitud de onda de la radiación electromagnética siempre es igual a la velocidad de la luz:

$$\nu\lambda = c$$

En consecuencia, la radiación electromagnética de gran longitud de onda tiene baja frecuencia, y la de alta frecuencia tiene poca longitud de onda.

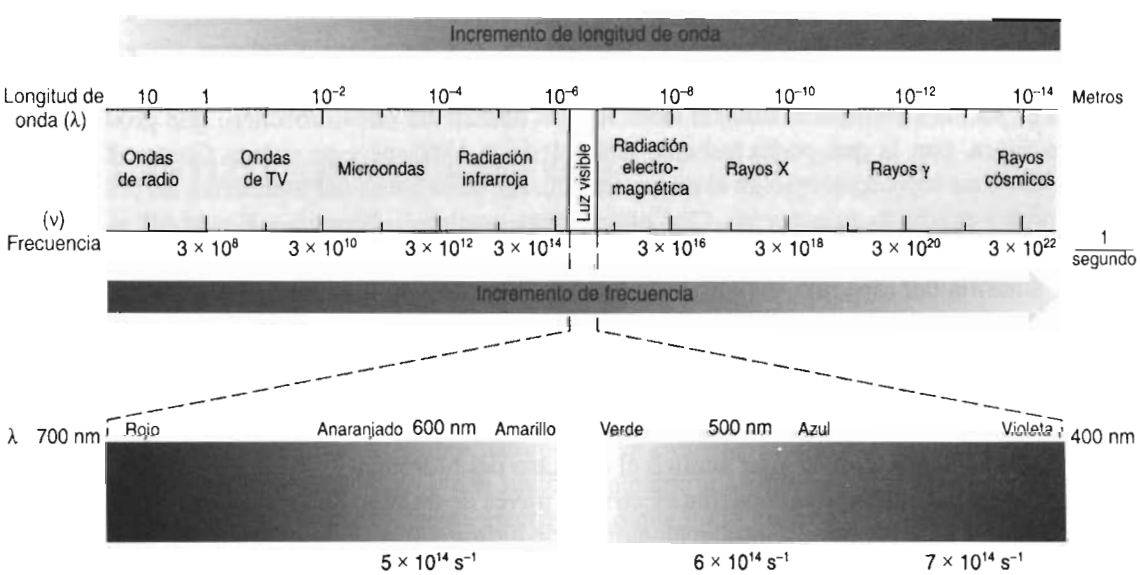



**FIGURA 3.3** El espectro visible es la pequeña parte del espectro electromagnético total que pueden detectar los ojos. Entre otras formas de radiación electromagnética están las ondas de radio y de TV, las microondas, la radiación infrarroja y la visible, así como los rayos X, los rayos $\gamma$ y los rayos cósmicos.

**Preguntas de repaso**

¿Cuál es el intervalo de frecuencias en el interior de un horno de microondas? ¿Por qué no podemos ver esas ondas?

## Ejercicio 3.2

Calcule la frecuencia de la luz roja cuya longitud de onda es 700.0 nm, si la velocidad de la luz en el vacío es 2.998 3 $10^8$ m/s.

**Solución**

El producto de la frecuencia por la longitud de cualquier onda es igual a la velocidad con la que viaja esa onda por el espacio. En este caso, la onda viaja a la velocidad de la luz: $2.998 \times 10^8$ m/s. Antes de poder calcular la frecuencia de la radiación, hay que pasar la longitud de onda de nm a metros.

$$700.0\ \cancel{\text{nm}} \times \frac{1\ \text{m}}{10^9\ \cancel{\text{nm}}} = 7{,}000 \times 10^{-7}\ \text{m}$$

Así podremos sustituir esa longitud de onda y la velocidad de la luz en la siguiente ecuación: $\nu\lambda = c$.

$$\nu(7.000 \times 10^{-7}\ \text{m}) = 2.998 \times 10^8\ \text{m/s}$$

A continuación despejamos la frecuencia de la luz, para obtenerla en ciclos por segundo:

$$\nu = 4.283 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}$$

## 3.4 ESPECTROS ATÓMICOS

Los químicos han sabido, desde hace más de 200 años, que las sales de sodio producen un color amarillo al ponerlas en una llama. Sin embargo, Robert Bunsen fue quien primero estudió este fenómeno en forma sistemática. Bunsen hasta llegó a diseñar un nuevo mechero que producía una llama incolora, con la que podía trabajar. Entre 1855 y 1860, él y su colega Gustav Kirchhoff construyeron un espectroscopio en el que entraba la luz de la llama del mechero a un prisma, que la separaba y producía su espectro. Con este aparato pudieron, Bunsen y Kirchhoff, demostrar que el **espectro de emisión** de las sales de sodio contiene dos bandas angostas de radiación en la parte amarilla del espectro.

Pronto comenzaron los químicos y los físicos a usar el espectroscopio para catalogar las longitudes de onda de la luz emitida o absorbida por distintos compuestos. A continuación usaron los datos para detectar la presencia de ciertos elementos en todo lo que se les ocurría, desde agua mineral hasta la luz solar. No se descubrieron pautas obvias en los datos, hasta que, sin embargo, en 1885 Johann Jacob Balmer analizó el espectro del hidrógeno.

Cuando se hace pasar una corriente eléctrica a través de un tubo de vidrio que contiene hidrógeno gaseoso a baja presión, se producen átomos de hidrógeno, y el tubo emite luz azul. Cuando esa luz pasa por un prisma, como se ve en la figura 3.4, se observan cuatro rayas delgadas de luz brillante, contra un fondo negro. La tabla 3.1 muestra el espectro visible, las longitudes de onda características y los colores correspondientes de la luz emitida por los átomos de hidrógeno que se forman en el tubo de vidrio. Al revés, si se hace pasar luz visible a través de un gas formado por átomos de hidrógeno, se absorben 4 longitudes de onda. Esas longitudes son exactamente las mismas que las que se emiten en el tubo de descarga gaseosa de la figura 3.4.

**TABLA 3.1 Rayas características en el espectro visible del hidrógeno**

| *Longitud de onda (nm)* | *Color* |
|---|---|
| 656.3 | Rojo |
| 486.1 | Azul-verde |
| 434.0 | Azul-violeta |
| 410.2 | Violeta |

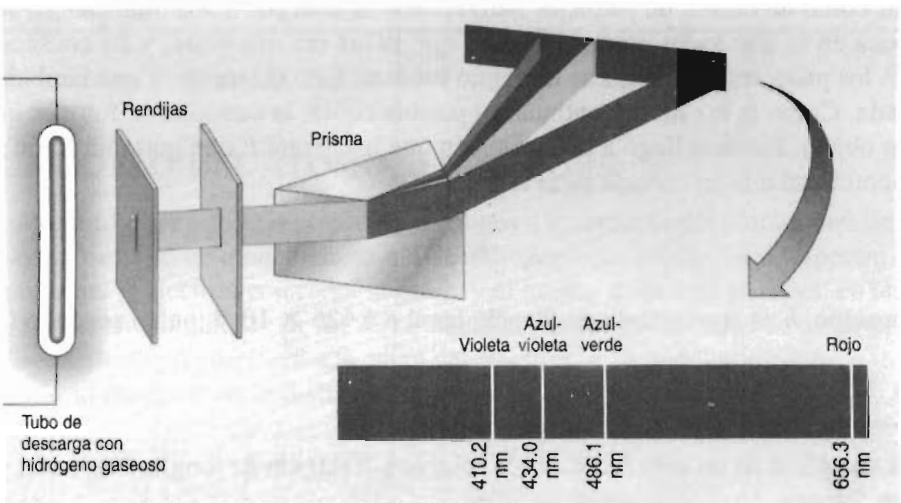



**FIGURA 3.4** La luz azul, emitida cuando un tubo lleno de $H_2$ gaseoso se excita con una descarga eléctrica, se puede separar, pasándola por un prisma, en 4 líneas angostas de luz visible.

## 3.5 CUANTIZACIÓN DE LA ENERGÍA

El espectro del átomo de hidrógeno hace surgir varias preguntas importantes.

- ¿Por qué los átomos de hidrógeno sólo emiten unas cuantas rayas de radiación?
- ¿Por qué los átomos de hidrógeno, cuando se excitan, emiten luz de las mismas longitudes de onda que la que absorben cuando están a temperatura ambiente?

Las respuestas a esas preguntas llegaron con los trabajos sobre un tema relacionado.

Todos saben que los objetos emiten luz cuando se calientan. Entre los ejemplos tenemos al suave brillo rojo de los calefactores y a la luz brillante emitida cuando se calienta el alambre de tungsteno de un foco al pasarle corriente eléctrica. Lo que no se conoce tan bien es un fenómeno que descubrió Thomas Wedgwood en 1792. Wedgwood, cuyo padre fue el fundador de una famosa fábrica de porcelana, observó que muchos objetos emitían un resplandor rojo cuando eran calentados a la misma temperatura. Por ejemplo, en el laboratorio, el fondo de un crisol y el triángulo donde descansa ese crisol se ponen rojos cuando se calientan con un mechero Bunsen.

También observó Wedgwood que el color de la luz emitida por un objeto cambia al calentarlo a mayores temperaturas, hasta llegar al rojo blanco. Pero el espectro de la luz emitida a determinada temperatura es el mismo para cualquier objeto. Por ejemplo, el hecho de que la luz solar equivalga a la emitida por un objeto calentado a 6000 °C, condujo a la hipótesis de que esa es la temperatura de la superficie del Sol.

Finalmente, fue comprendido el espectro de la radiación que emite un objeto al calentarlo, por los trabajos de Max Planck y Albert Einstein. Planck pudo explicar el espectro de un cuerpo radiante suponiendo que la energía del espectro electromagnético estaba formada por pequeños paquetes. Dijo que sólo hay una cantidad limitada de valores para la energía del sistema. En teoría, la cantidad de valores posibles de la energía que irradia un cuerpo se puede contar, y eso quiere decir que la energía está **cuantizada**.

Planck introdujo la noción de la cuantización para explicar cómo se emitía la luz. Albert Einstein amplió, en 1905, la teoría de Planck, cuando llegó a la conclusión de que la radiación no sólo se emitía en forma de paquetes discretos de energía, sino que la luz, independientemente de su origen, consiste siempre en paquetes de energía. Así, la luz solar o la de un foco se puede concebir como un chorro de paquetes individuales de energía. Estas hipótesis se propusieron en una época en la que todos concordaban en que la luz era una onda, y en consecuencia, era continua. A los paquetes de energía se les llamó **fotones**. Esto quiere decir que también la luz está cuantizada. Como la luz no es continua, es posible contar la cantidad de fotones que emite o absorbe un objeto. Einstein llegó a la conclusión que la energía $E$ que porta un fotón es directamente proporcional a la frecuencia de la radiación:

$$E = h\nu$$

En esta ecuación, $h$ es la constante de Planck, igual a $6.626 \times 10^{-34}$ joule · segundo (J · s).

## Ejercicio 3.3

Calcular la energía $E$ de un solo fotón de luz roja, con 700.0 nm de longitud de onda, y la de una mol de esos fotones.

**Solución**

En el ejercicio 3.2 vimos que la luz roja de 700.0 nm de longitud de onda tiene una frecuencia de $4.283 \times 10^{14}\ s^{-1}$. Al sustituir la frecuencia en la ecuación de Planck-Einstein se obtiene el siguiente resultado, en joules (J):

$$E = (6.626 \times 10^{-34}\ J \cdot s)(4.283 \times 10^{14}\ s^{-1}) = 2.838 \times 10^{-19}\ J$$

Un solo fotón de luz roja transporta una cantidad insignificante de energía. Pero una mol de fotones transporta $1.709 \times 10^{5}$ J de energía:

$$\frac{2.838 \times 10^{-19}\ J}{1\ \text{fotón}} \times \frac{6.022 \times 10^{23}\ \text{fotones}}{1\ \text{mol}} = 1.709 \times 10^{5}\ J/mol$$

Esta cantidad de energía elevaría más de 40 °C la temperatura de un litro de agua.

Como hemos visto, los átomos emiten o absorben radiación en unas pocas frecuencias o longitudes de onda. Si la energía de la radiación es directamente proporcional a su frecuencia, esto quiere decir que los átomos emiten o absorben radiación sólo con una cantidad limitada de energías. Lo anterior parece indicar que sólo hay una cantidad limitada de estados estables de energía en el interior de un átomo. De ser cierto, esos niveles de energía se podrían contar. En otras palabras, los niveles de energía de un átomo están *cuantizados*.

Esta hipótesis explica por qué un objeto emite luz roja al calentarlo hasta que comienza a brillar. La luz roja tiene la mayor longitud de onda y, en consecuencia, la frecuencia más pequeña

de toda la radiación visible. Como la energía de la radiación electromagnética es proporcional a su frecuencia, la luz roja transporta la mínima cantidad de energía de cualquier forma de radiación visible. La luz emitida cuando un objeto comienza apenas a brillar tiene, en consecuencia, el color característica de la energía mínima de la radiación electromagnética que pueden percibir nuestros ojos. A medida que el objeto se calienta más, emite también luz a mayores frecuencias, hasta que al final parece emitir luz blanca.

**Pregunta de repaso**
¿Se podría usar el color de una barra de metal caliente para determinar su temperatura? Explique por qué.

## 3.6 EL MODELO DEL ÁTOMO SEGÚN BOHR

Aunque Rutherford nunca pudo incorporar electrones a su modelo del átomo, uno de sus alumnos, Niels Bohr, propuso un modelo de átomo de hidrógeno que explicaba su espectro. En el modelo se supone que el electrón con carga negativa y el núcleo con carga positiva, en un átomo de hidrógeno, se mantenían unidos por la fuerza de atracción entre partículas de carga opuesta. Esa fuerza es directamente proporcional a la carga del electrón, $q_e$, y la del núcleo, $q_p$, e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia entre las partículas, $r^2$:

$$F = \frac{q_e \times q_p}{r^2}$$

A continuación, dedujo Bohr una ecuación que reproducía los espectros de absorción y de emisión del átomo de hidrógeno, al sugerir las siguientes hipótesis:

- La energía del electrón es proporcional a su distancia al núcleo. (Se necesita energía para mover a un electrón desde una región cercana al núcleo, a otra más alejada.)
- Sólo se permite una cantidad limitada de regiones, con ciertas energías. En consecuencia, la energía del electrón en un átomo de hidrógeno está cuantizada.
- Cuando la luz se absorbe, un electrón pasa de un estado de energía menor a otro de energía mayor. La energía de la radiación es igual a la diferencia entre las energías de los dos estados.
- Se emite luz cuando un electrón cae de un estado de energía mayor a uno de energía menor. De nuevo, la energía de la radiación es igual a la diferencia entre las energías de los dos estados.

Aunque tuvo un éxito notable con el átomo de hidrógeno, el modelo de Bohr no pudo explicar las propiedades de átomos más complejos que los de hidrógeno, y fue sustituido finalmente por un **modelo mecánico cuántico** del átomo. Este modelo tiene la ventaja de ser más poderoso, pero adquiere su potencia a un costo importante en términos de la facilidad con la que se puede visualizar.

Del modelo de Bohr conservaremos cuatro ideas, para tratar de visualizar el modelo mecánico cuántico del átomo, aunque esas ideas se modificarán un poco.

- Los electrones son atraídos al núcleo de un átomo por la fuerza de atracción electrostática entre objetos de carga opuesta.
- Los electrones están en regiones del espacio que están a distintas distancias del núcleo.

- Sólo hay una cantidad limitada de regiones en el espacio en las que puede estar un electrón. En consecuencia, la energía de un electrón en un átomo está cuantizada.
- Los átomos emiten o absorben radiación cuando un electrón pasa de un estado de energía a otro.

## 3.7 LOS ESTADOS DE ENERGÍA DEL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

Para las cuatro bandas en el espectro visible del átomo de hidrógeno que muestra la tabla 3.1, la única información fue la longitud de onda y el color de la radiación emitida o absorbida. En la tabla 3.2 se muestran también la frecuencia y la energía de esa radiación.

**TABLA 3.2 Rayas características del espectro visible del átomo de hidrógeno**

| *Longitud de onda (nm)* | *Color* | *Frecuencia ($s^{-1}$)* | *Energía (kJ/mol)* |
|---|---|---|---|
| 656.3 | Rojo | $4.568 \times 10^{14}$ | 182.2 |
| 486.1 | Azul-verde | $6.167 \times 10^{14}$ | 246.0 |
| 434.0 | Azul-violeta | $6.908 \times 10^{14}$ | 275.5 |
| 410.2 | Violeta | $7.309 \times 10^{14}$ | 291.6 |

Los datos en esta tabla sólo describen al espectro del átomo de hidrógeno en la parte visible del espectro electromagnético. Entre 1908 y 1924 se observaron más bandas, en las partes infrarroja y ultravioleta del espectro, que indican que hay más estados de energía del electrón en el átomo de hidrógeno.

La figura 3.5 muestra un diagrama de energía más completo para el átomo de hidrógeno, donde cada estado de energía se representa mediante una línea horizontal. Los estados de energía se identifican con una $n$ variable. El más inferior, en el que el electrón está más cercano al núcleo, se representa por $n = 1$. Los estados siguientes de más energía se identifican con $n = 2$, 3, 4, . . ., respectivamente. La energía y la longitud de onda del fotón absorbido o emitido cuando un electrón se mueve entre distintos estados energéticos se ven junto a las líneas verticales del diagrama. Cuando el electrón pasa de uno de los estados de energía de la parte superior del diagrama, a uno de los que están abajo, se emite radiación con la energía y la longitud de onda indicadas. Cuando se absorbe radiación con esa energía y longitud de onda, el electrón se mueve en dirección contraria.

El lector observará en la figura 3.5 que el valor de energía que aparece para cada estado es un número negativo. Hemos dicho que los electrones más cercanos al núcleo están en un estado de energía menor (más estable), y también que un electrón debe absorber, o ganar energía, para pasar a un estado de energía mayor. Si un electrón absorbe (gana) la energía suficiente, puede ser separado totalmente del átomo: el átomo queda ionizado. Cuando sucede esto, se dice que el electrón está en un estado de energía que corresponde a una distancia infinita al núcleo, $n = \infty$. Un electrón que se ha separado de un átomo ya no tiene fuerza alguna de atracción hacia el núcleo, y en consecuencia, la energía asociada con el electrón respecto al núcleo, es cero. El estado de energía $n = \infty$ (energía cero) se usa como punto de referencia para medir estados de energía dentro del átomo. Como todos los estados de energía son menores (más estable) que $n = \infty$, esos estados deben tener menos energía que el valor de referencia igual a cero. Por consiguiente, todos los estados de energía dentro de un átomo tienen valores negativos de energía.

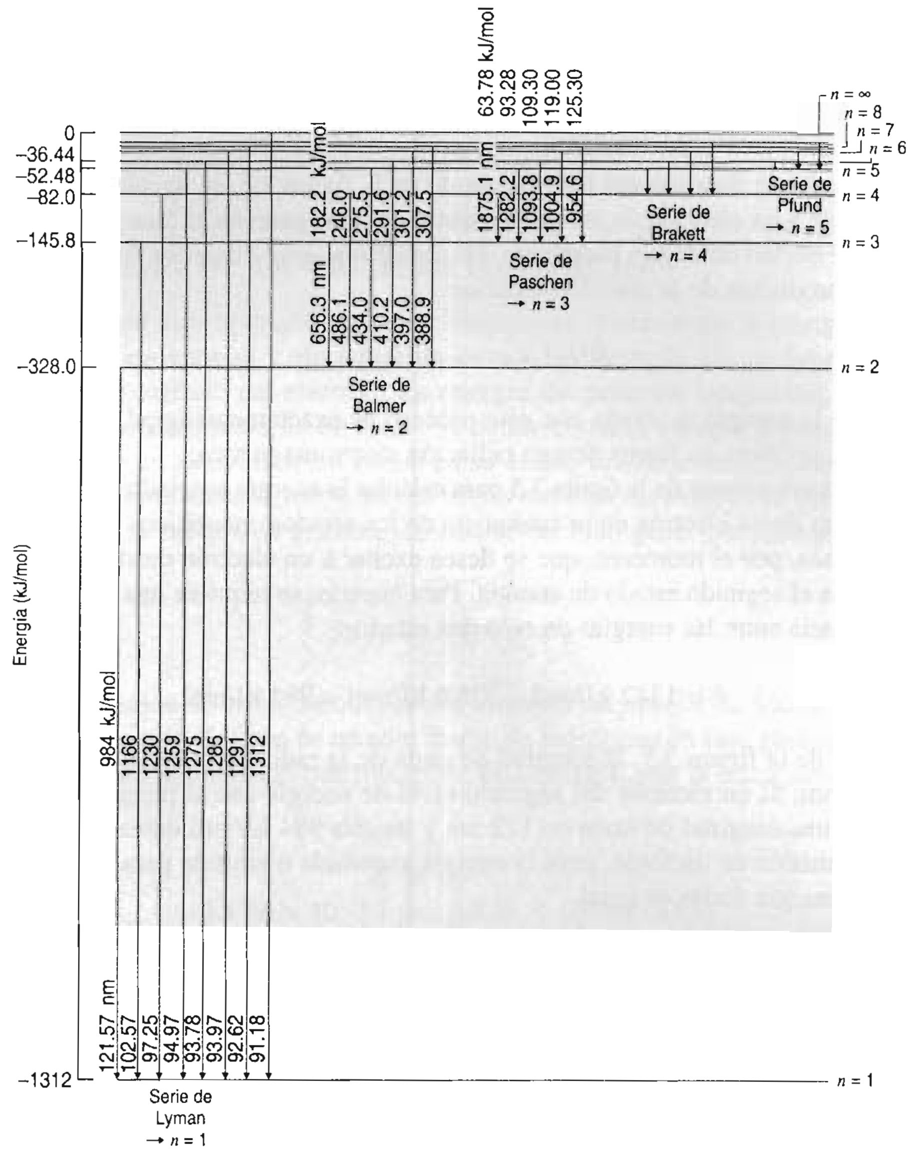



**FIGURA 3.5** De acuerdo con el modelo de Bohr, las longitudes de onda y las energías correspondientes del espectro ultravioleta del hidrógeno, descubiertas por Lyman, son el resultado de que los electrones caigan de estados de mayor energía al estado $n = 1$. Las series de Balmer, Paschen Brackett y Pfund se deben a que los electrones caen de estados de gran energía a los estados $n = 2$, $n = 3$, $n = 4$ y $n = 5$, respectivamente.

Es adecuado visualizar los estados de energía del átomo de hidrógeno en una recta numérica:

$$\longleftarrow\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!\longrightarrow \text{(no a escala)}$$
$$-1312 \text{ kJ/mol} \qquad -328 \quad -145 \quad -82 \quad 0$$

La energía aumenta al ir hacia la derecha de la recta, desde la energía mínima de −1312 kJ/mol hasta una energía máxima de 0 kJ/mol. Un electrón en el estado de energía mínima, −1312 kJ-/mol, debe ganar energía para poder subir al segundo estado, con −328 kJ/mol.

La absorción de un fotón que tenga exactamente la energía adecuada para sacarlo desde el estado de energía mínima del átomo de hidrógeno se describe con la siguiente ecuación.

$$H(g) + h\nu \longrightarrow H^+(g) + e^-$$

Según la escala de energías del lado izquierdo de la figura 3.5, se necesitan 1312 kJ/mol de energía para sacar a un electrón de un átomo neutro de hidrógeno en la fase gaseosa. Si un electrón se acerca al núcleo de un ion hidrógeno, $H^+$, desde una gran distancia, hay que intercambiar los reactivos y productos de la reacción anterior:

$$H^+(g) + e^- \longrightarrow H(g) + h\nu$$

La magnitud de la energía asociada con este proceso es exactamente igual, 1312 kJ/mol. Pero ahora la energía se libera en forma de una radiación electromagnética.

Se pueden usar los datos de la figura 3.5 para calcular la energía asociada con la radiación que acompaña al paso de un electrón entre cualquiera de los estados energéticos del átomo de hidrógeno. Supongamos, por el momento, que se desea excitar a un electrón desde el estado de energía mínima hasta el segundo estado de energía. Para hacerlo, se requiere una cantidad de energía igual a la diferencia entre las energías de esos dos estados:

$$E = 1312 \text{ kJ/mol} - 328.0 \text{ kJ/mol} = 984 \text{ kJ/mol}$$

Según los datos de la figura 3.5, la longitud de onda de la radiación que se debe absorber para hacerlo es 122 nm. Si un electrón del segundo nivel de energía cae al primero, el fotón que se emitiría tendría una longitud de onda de 122 nm y tendría 984 kJ/mol de energía. Es posible la absorción o la emisión de un fotón, pero la energía absorbida o emitida para el cambio entre los dos estados de energía dados es igual.

**Pregunta de repaso**

Si se absorbiera radiación electromagnética con 1166 kJ/mol de energía por una mol de átomos de hidrógeno en su estado de energía mínima, ¿cuál sería la energía resultante de los átomos de hidrógeno? ¿Cuál sería el nivel de energía, es decir, el valor de $n$?

## Ejercicio 3.4

Identificar las transiciones entre distintos estados de energía que originan las cuatro rayas del espectro del átomo de hidrógeno que se ven en la tabla 3.2.

**Solución**

En la tabla 3.2 se ven los siguientes valores de las energías de las cuatro rayas del espectro visible del átomo de hidrógeno: 182.2, 246.0, 275.5 y 291.6 kJ/mol. La figura 3.5 parece indicar que cada una de esas rayas corresponde a una transición entre el segundo estado de energía y uno de mayor energía.

| | |
|---|---|
| 182.2 kJ/mol | $3 \longleftrightarrow 2$ |
| 246.0 kJ/mol | $4 \longleftrightarrow 2$ |
| 275.5 kJ/mol | $5 \longleftrightarrow 2$ |
| 291.6 kJ/mol | $6 \longleftrightarrow 2$ |

A causa de las interacciones entre los electrones de los electrones de un átomo, los espectros de los átomos que contienen más de un electrón pueden ser mucho más complejos que el espectro del átomo de hidrógeno. Sin embargo, como veremos, se pueden aplicar los mismos postulados básicos acerca del proceso de emisión o absorción de energía por el átomo de hidrógeno para investigar los niveles de energía de los demás átomos.

## 3.8 LA ENERGÍA DE LA PRIMERA IONIZACIÓN

Un electrón puede ser sacado totalmente de un átomo si se le suministra la energía suficiente para superar la atracción entre él y el núcleo. La cantidad de energía que se debe suministrar depende del estado energético del electrón. La **energía de primera ionización**, conocida como **primera energía de ionización** de un átomo se define como la energía mínima requerida para quitar por completo un electrón de un átomo en su estado fundamental, en fase gaseosa. En un átomo en su estado fundamental, todos los electrones están en sus estados de energía mínima posible. Por ejemplo, la energía de primera ionización del hidrógeno, por ejemplo, se representa con la ecuación

$$H(g) \longrightarrow H^+(g) + e^-$$

La energía de ionización de un solo átomo es una cantidad muy pequeña. Sólo se necesitan $2.179 \times 10^{-18}$ J para sacar a un electrón de un solo átomo de hidrógeno en fase gaseosa. Se puede calcular la frecuencia de la radiación que transporta esta energía, con la ecuación de Planck–Einstein:

$$\begin{aligned} E &= h\nu \\ 2.179 \times 10^{-18}\ \text{J} &= (6.626 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s})(\nu) \\ \nu &= 3.288 \times 10^{15}\ \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

A continuación se puede aplicar la relación entre la frecuencia y la longitud de onda de la radiación electromagnética para calcular la longitud de onda:

$$\begin{aligned} \nu\lambda &= c \\ (3.288 \times 10^{15}\ \text{s}^{-1})(\ l) &= 2.998 \times 10^{8}\ \text{m/s} \\ \lambda &= 9.118 \times 10^{-8}\ \text{m} \\ \lambda &= 91.19\ \text{nm} \end{aligned}$$

Esta frecuencia y longitud de onda corresponden a radiación electromagnética en la región ultravioleta del espectro.

Por consiguiente, se puede medir la energía de primera ionización de un átomo iluminando una muestra de átomos con luz ultravioleta, o con rayos X, de frecuencias conocidas. Algunos de los fotones, en esta parte del espectro electromagnético, tienen la energía suficiente para sacar a un electrón del átomo. La energía de la primera ionización del elemento se mide calculando la cantidad mínima de energía electromagnética requerida para sacara a un electrón del átomo.

Aunque se requiere relativamente poca energía para sacar a un electrón de un solo átomo, esa energía cobra importancia cuando se considera una mol de átomos. Por ejemplo, la energía de primera ionización, EI, de una mol de átomos de hidrógeno, es 1312 kJ/mol:

$$\text{IE} = 2.179 \times 10^{-18}\ \frac{\text{J}}{\text{átomo}} \times 6.022 \times 10^{23}\ \frac{\text{átomos}}{\text{mol}} = 1312\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Podremos apreciar la magnitud de la energía de primera ionización del hidrógeno si tomamos en cuenta que es más de una vez y media mayor que la que se libera al quemar una mol de metano en un mechero de Bunsen, en el laboratorio:

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$$

Se consume tanta energía cuando los electrones se sacan de una mol de átomos de hidrógeno, ¡como la que se necesita para elevar más de 75 °C la temperatura de 4 L de agua!

En la tabla 3.3 y en la figura 3.6 aparecen los valores experimentales de las energías de primera ionización, para átomos de los primeros 20 elementos en fase gaseosa. Hay varias pautas claras en esos datos.

**TABLA 3.3 Energías de primera ionización de átomos de los primeros 20 elementos en fase gaseosa**

| *Símbolo* | *Z* | *EI (kJ/mol)* | *Símbolo* | *Z* | *EI (kJ/mol)* |
|---|---|---|---|---|---|
| H | 1 | 1312.0 | Na | 11 | 495.8 |
| He | 2 | 2372.3 | Mg | 12 | 737.7 |
| Li | 3 | 520.3 | Al | 13 | 577.6 |
| Be | 4 | 899.4 | Si | 14 | 786.4 |
| B | 5 | 800.6 | P | 15 | 1011.7 |
| C | 6 | 1086.4 | S | 16 | 999.6 |
| N | 7 | 1402.3 | Cl | 17 | 1251.1 |
| O | 8 | 1313.9 | Ar | 18 | 1520.5 |
| F | 9 | 1681.0 | K | 19 | 418.8 |
| Ne | 10 | 2080.6 | Ca | 20 | 589.8 |

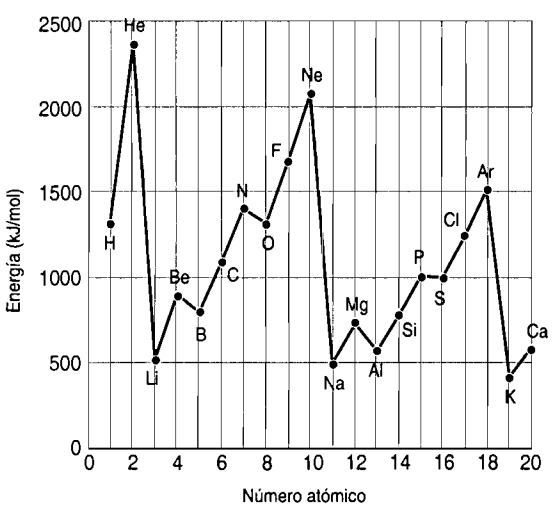



**FIGURA 3.6** Gráfica de las energías de primera ionización de los átomos de los 20 primeros elementos de la tabla periódica. Hay un aumento gradual en la energía de primera ionización al recorrer un renglón de la tabla periódica, del H al He, del Li al Ne y del Na al Ar. El K y el Ca parecen iniciar una tendencia parecida. Hay una disminución de la energía de primera ionización al bajar por una columna de la tabla periódica, que se puede ver al comparar los valores para el He, el Ne y el Ar.

- La energía de primera ionización aumenta en forma drástica al recorrer un renglón de la tabla periódica. No importa si comparamos al hidrógeno con el helio, al litio con el neón o al sodio con el argón; la energía de primera ionización aumenta por un factor de entre 2 y 4 entre el lado izquierdo y el derecho de la tabla periódica.

- Hay una caída brusca de la energía de primera ionización al pasar del final de un renglón al principio del siguiente. No importa si comparamos al helio con el litio o el neón con el sodio; la energía de primera ionización disminuye en un factor de más de 4.
- Hay una reducción gradual de la energía de primera ionización al bajar por una columna de la tabla periódica. Por ejemplo, cuando se pasa del He (EI =2372 kJ/mol) al Ne (EI = 2081 kJ/mol) y al Ar (EI = 1521 kJ/mol).
- Hay excepciones de menor importancia al aumento gradual de la energía de primera ionización al recorrer un renglón de la tabla periódica. El aumento del Li (EI = 520 kJ/mol) al Be (EI = 899 kJ/mol), por ejemplo, va seguido de una pequeña disminución al pasar al B (EI = 801 kJ/mol).

**Pregunta de repaso**

¿Se pueden usar las energías de primera ionización de los 20 elementos que aparecen en la tabla 3.3 para ordenarlos en sus posiciones correctas en la tabla periódica? Explique por qué.

## 3.9 EL MODELO DE CAPAS

Los datos de la tabla 3.3 respaldan la idea de que los electrones son atraídos más fuertemente a medida que aumenta la carga nuclear, y con menos fuerza a medida que aumenta su distancia al núcleo. Por ejemplo, veamos los dos primeros elementos de la tabla periódica. La energía de primera ionización crece en un factor aproximado de 2 al pasar del H (EI = 1312 kJ/mol) al He (EI = 2372 kJ/mol). Esto coincide con la hipótesis de que los electrones del helio sienten, más o menos, el doble de la fuerza de atracción hacia el núcleo, porque la carga positiva del helio es el doble de la del núcleo de hidrógeno, como se ve en la figura 3.7.

**FIGURA 3.7** El átomo de helio tiene un núcleo con carga positiva doble que la de un átomo de hidrógeno. La energía de primera ionización del He es, más o menos, el doble que la del H. En el modelo de capas se supone que la energía de un electrón depende de la carga nuclear y de la distancia al núcleo.

Sería de esperar que el electrón que se quita con más facilidad a un átomo de litio tuviera una energía de primera ionización aproximada 1.5 veces mayor que la respectiva del helio, y 3 veces mayor que la del hidrógeno, si la distancia del electrón al núcleo fuera más o menos la misma que en el H y en el He. La verdad no puede estar más lejos. La energía de primera ionización del litio (EI = 520 kJ/mol) sólo es un 20% mayor que la del helio (EI = 2372 kJ/mol) y es menos que la mitad de la del hidrógeno (EI = 1312 kJ/mol).

La única manera de explicar los datos es suponer que el electrón que se saca cuando se mide la energía de primera ionización del litio está a una distancia distinta al núcleo que los dos electrones de un átomo de helio. Como ese electrón está más alejado del núcleo, es mucho más fácil de sacarlo del átomo.

Los datos de la tabla 3.3, para los tres primeros elementos, parecen indicar que los electrones de un átomo están dispuestos en capas. Para el **modelo de capas** del átomo, se supone que

los átomos de hidrógeno y helio consisten en un núcleo rodeado por uno o dos electrones en una sola capa. Después, el litio contiene dos electrones que están cerca del núcleo del átomo, en la misma capa que los electrones de los dos primeros elementos, y que hay un solo electrón en una capa más alejada del núcleo, como se ve en la figura 3.8.

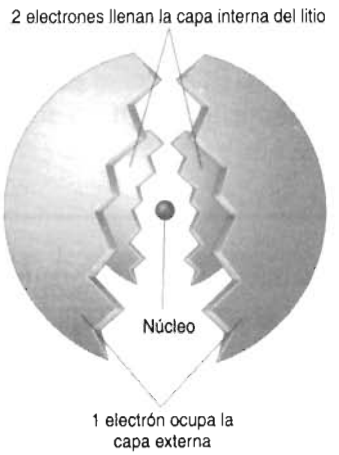



**FIGURA 3.8** El átomo de litio consiste en un núcleo con carga positiva de +3, dos electrones en una capa cercana al núcleo y un electrón en otra capa más alejada del núcleo. Reimpreso de Carl Snyder, *The Extraordinary Chemistry of Ordinary Things*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.

El núcleo y los dos electrones internos forman la parte interna del átomo de litio. El electrón externo del litio no siente toda la carga nuclear de +3, sino una carga menor, a causa de los electrones inferiores. Conviene definir una **carga interior** que, aunque no es la carga real que siente un electrón de la capa externa, es útil para organizar las propiedades atómicas. La carga interior del litio es la suma de la carga positiva del núcleo y la negativa de los dos electrones de la capa interior:

Li: (+3, carga nuclear) + (–2, carga electrónica interior) = +1, carga interior

Como el electrón externo del litio está a mayor distancia del núcleo y siente una menor atracción nuclear que los electrones en un átomo de He, ese electrón del Li tiene una menor energía de primera ionización que los electrones del He.

El litio es el primero de una serie de 8 elementos que se caracterizan por un aumento general en la energía de primera ionización con el número atómico. Aunque hay variaciones secundarias en la tendencia, todo concuerda con la idea que, en total, se agregan 8 electrones al átomo en la segunda capa electrónica.

La capa que está más cercana al núcleo se llama capa de electrones $n = 1$. Los datos de la tabla 3.3 parecen indicar que el hidrógeno tiene un solo electrón en la capa $n = 1$, y que el helio tiene 2 electrones en esa capa. El litio tiene dos electrones en la capa $n = 1$ y un tercer electrón en la capa $n = 2$. El siguiente elemento, Be, tiene una energía de ionización de 899 kJ/mol, mayor que la del Li, y refleja la mayor carga de la parte interior:

Be: (+4, carga nuclear) + (–2, carga electrónica interior) = +2, carga interior

Observe que, para los elementos del período 1 (los que están en el primer renglón de la tabla periódica) la carga del interior es la misma que el número atómico $Z$, y que para los elementos del período 2, la carga del interior es $Z - 2$. El berilio tiene dos electrones en la capa $n = 1$ y dos en la $n = 2$, y el neón tiene dos electrones en la capa $n = 1$ y 8 en la capa $n = 2$, como se ve en la figura 3.9.

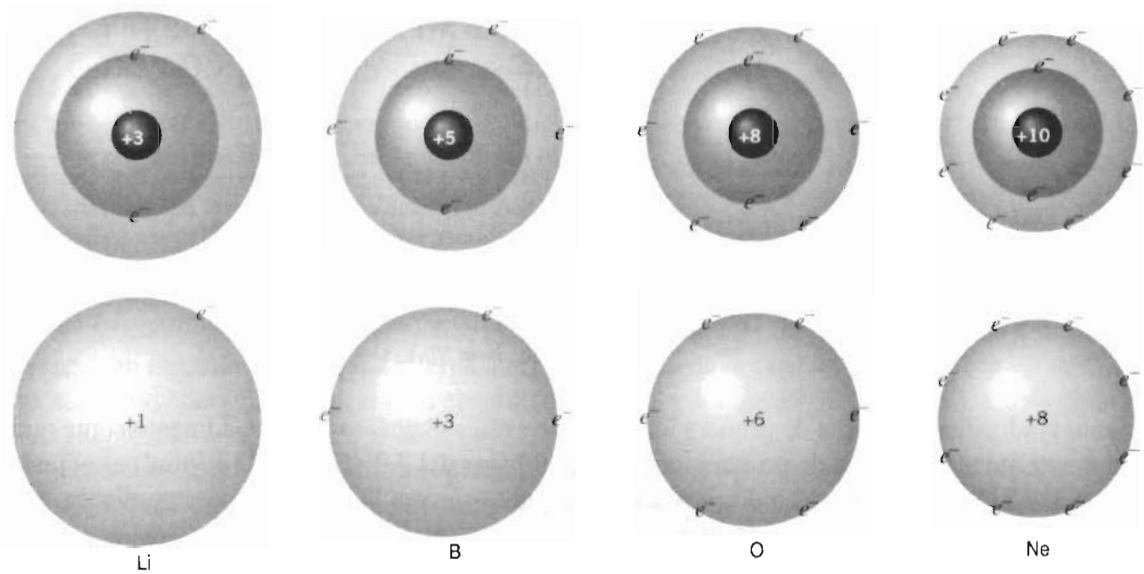



**FIGURA 3.9** La fila de arriba muestra el modelo de capas de cuatro átomos del segundo periodo en la tabla periódica. La fila de abajo muestra el modelo de la carga interior de esos átomos.

**Pregunta de repaso**
¿Cuáles son las cargas interiores del carbono y del flúor?

Una vez agregado el octavo electrón a la capa $n = 2$, hay una caída vertiginosa de la energía de primera ionización al pasar del neón (EI = 2081 kJ/mol) al sodio (EI = 496 kJ/mol). Esta caída se parece a la que se observó del helio al litio. Hasta tiene una magnitud semejante: la energía de primera ionización del sodio ($Z = 11$) es un poco mayor que el 20% de la del neón ($Z = 10$). Esto sugiere que el onceavo electrón en el átomo de sodio está en una tercera capa ($n = 3$), a una distancia todavía mayor del núcleo que la segunda capa, que se llenó entre los elementos Li y Ne, como se ve en la figura 3.10.

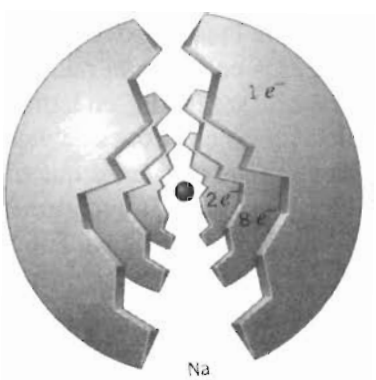



**FIGURA 3.10** Modelo de capas para el átomo de sodio. Hay tres capas, y la carga interior es +1. Adaptado de Carl Snyder, *The Extraordinary Chemistry of Ordinary Things*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.

**Pregunta de repaso**
¿Por qué los datos de la primera ionización (Tabla 3.3) no son consistentes al tener nueve electrones en la segunda celda del sodio?

Los datos de la tabla 3.3, para los elementos entre el Na ($Z = 11$) y el Ar ($Z = 18$) reflejan la pauta que se observó entre el Li ($Z = 3$) y el Ne ($Z = 10$). Con pequeñas variaciones, hay un au-

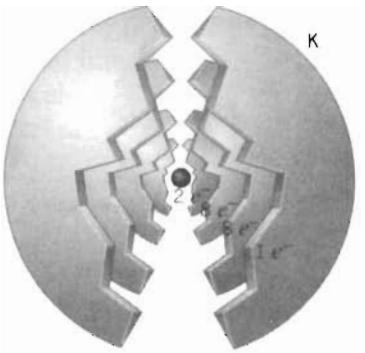



**FIGURA 3.11** Modelo de capas del átomo de potasio. Ahora hay cuatro capas. La primera está completa con 2 electrones, las capas $n = 2$ y $n = 3$ tienen 8 electrones cada uno, y la cuarta capa sólo tiene un electrón. Adaptado de Carl Snyder, *The Extraordinary Chemistry of Ordinary Things*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.

mento gradual en la energía de primera ionización de estos elementos. A este aumento sigue otra caída brusca en la energía de primera ionización, al pasar del AR (EI = 1521 kJ/mol) al potasio (EI = 419 kJ/mol). Los datos indican que en este punto se deja la tercera capa y comienza una cuarta capa ($n = 4$), como se ve en la figura 3.11.

## 3.10 EL MODELO DE CAPAS Y LA TABLA PERIÓDICA

Cuando se ordenan los datos de la tabla 3.3 respecto a la tabla periódica se refuerzan muchas de las tendencias observadas. Hay dos elementos en el primer renglón de la tabla periódica, y dos electrones ocupan la primera capa en nuestro modelo de capas. Hay 8 electrones en la segunda y en la tercera capas, y hay 8 elementos en el segundo y 8 en el tercer renglón de la tabla periódica.

Además, la cantidad de electrones en cada capa externa de un átomo coincide con el grupo en el que se encuentra el elemento. Hemos llegado a la conclusión de que el H, Li, Na y K tienen cada uno un electrón en su capa externa, y cada uno de esos elementos está en el grupo IA de la tabla periódica. Además, al descender por este grupo, del H al K, la energía de ionización disminuye. Esto coincide con que todos esos átomos tienen una carga interior de +1 y su electrón externo está en una capa cada vez más alejada del núcleo. De hecho, la cantidad de electrones en la capa externa de cada átomo de los primeros 20 elementos de la tabla periódica corresponde exactamente con el número de grupo de ese elemento.

Como veremos en el siguiente capítulo, los electrones de la capa externa de un átomo intervienen en la formación de enlaces entre átomos. Como esos enlaces son relativamente fuertes, se dice que son entre los **electrones de valencia** (de *valens*, "ser fuerte" en latín). En el siguiente capítulo presentaremos una descripción más completa de los electrones de valencia.

La tabla periódica se creó originalmente para agrupar a los elementos que tuvieran propiedades químicas y físicas parecidas. El arreglo de los electrones en el átomo, deducido del modelo de capas, se refleja en el arreglo de los elementos en la tabla periódica. Esto parece indicar que muchas de las propiedades físicas y químicas de los elementos se relacionan con la cantidad de electrones en la capa externa, que son los electrones de valencia de esos átomos. También se debe notar que la carga del interior y la cantidad de electrones en la capa externa corresponden a los números de grupo IA a VIIA.

**Pregunta de repaso**

El radio de la capa de valencia del Na, ¿es mayor, menor o igual que el de la capa de valencia del Li?

## 3.11 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES Y LA ESTRUCTURA DE LOS ÁTOMOS

El modelo de capas del átomo, que se dedujo de los datos de la energía de primera ionización, supone que los electrones de un átomo están ordenados en capas en torno al núcleo, y que las capas sucesivas están cada vez más alejadas del núcleo del átomo. Los datos que usamos para deducir este modelo representaban a la energía *mínima* necesaria para sacar a un electrón del átomo. Así, en cada caso, la energía de primera ionización refleja la facilidad con la que se puede quitar un electrón externo a un átomo.

Para los átomos que tienen muchos electrones, cabe esperar que se necesite más energía para sacar un electrón de una capa interna que para quitarlo de la capa de valencia. Por ejemplo, se necesita más energía para sacar a un electrón de la capa $n = 2$ que de la capa $n = 3$, y todavía más energía para sacar a un electrón de la capa $n = 1$.

Esto hace surgir una interesante pregunta: ¿Tienen la misma energía todos los electrones en una capa dada? Esa pregunta se puede contestar mediante una técnica algo distinta para medir la energía requerida para quitarle un electrón a un átomo neutro en fase gaseosa y formar un ion con carga positiva.

Esta vez, sobre una muestra se hace incidir radiación que transporta energía suficiente para excitar un átomo hasta el grado de que uno de sus electrones de cualquier capa sale despedido del átomo, que queda formando un ion con carga positiva. A este experimento se le llama **espectroscopia de fotoelectrones** y se describe en la figura 3.12. Se mide así la energía requerida para sacar a un electrón de un átomo neutro, en fase gaseosa, y formar un ion con carga positiva. La espectroscopia de fotoelectrones se diferencia del método que se usa para obtener las energías de primera ionización, que aparecen en la tabla 3.3, por su capacidad de sacar electrones *de distintas capas en el átomo.* No sólo se puede sacar un electrón de la capa externa, sino también uno de una de las capas electrónicas profundas que rodean al núcleo. Habrá muchos átomos en la trayectoria de la radiación electromagnética, pero sólo se expulsa un electrón de cada átomo. Sin embargo, cada átomo puede tener muchos electrones en distintas capas. Cualquiera de ellos puede ser expulsado. De esta manera, la espectroscopia de fotoelectrones permite medir la energía necesaria para sacar a cualquiera de los electrones de un átomo.

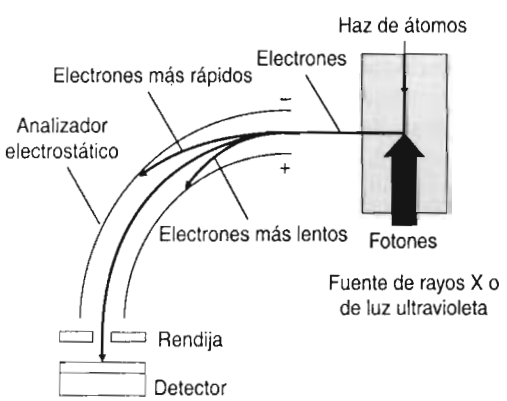



**FIGURA 3.12** Espectroscopia de fotoelectrones. Un electrón absorbe un fotón de alta energía, y es expulsado de un átomo. Se mide la energía cinética, EC, del electrón expulsado, y la energía requerida para expulsarlo del átomo, EI, se calcula con la ecuación $EI = EC - h\nu$, siendo $h\nu$ la energía del fotón. Se pueden sacar electrones de cualquier capa del átomo. Es distinta a las mediciones de las energías de primera ionización, que sólo sacan electrones de la capa externa. Reimpreso de R. J. Gillespie et al., *Atoms, Molecules and Reactions*, Prentice–Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1994, Pág. 198.

Un átomo de la fase gaseosa absorbe un fotón de alta energía, de la región ultravioleta o de rayos X del espectro electromagnético. La energía $h\nu$ de ese fotón es mayor que EI, la necesaria para sacar a un electrón del átomo. El exceso de energía sale en forma de energía cinética (EC) del electrón expulsado del átomo.

$$h\nu = EI + EC$$

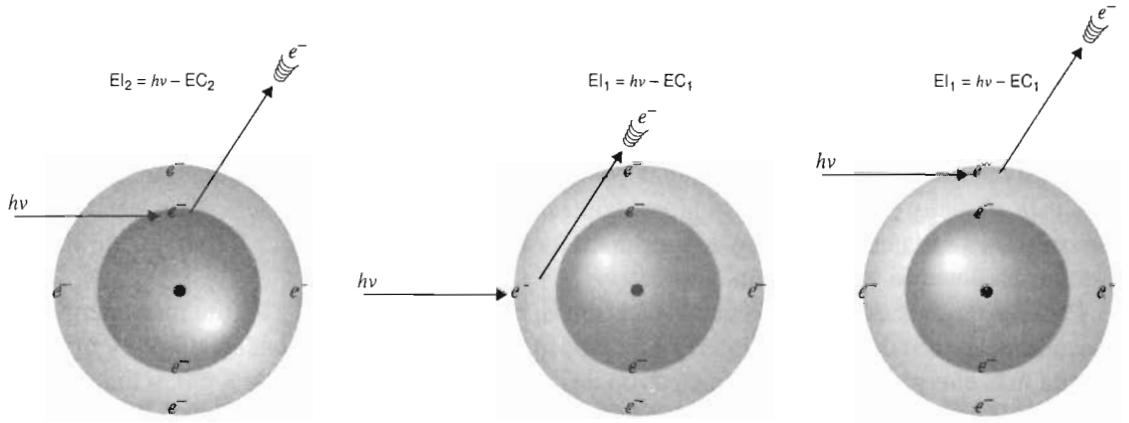



**FIGURA 3.13** Un fotón de gran energía puede expulsar a un electrón de un átomo. Si se calcula la energía cinética del electrón expulsado, y si se conoce la energía del fotón, se puede calcular la requerida para sacar al electrón. La energía de ionización de los electrones de capa interna, $EI_2$, será mayor que la de los electrones de la capa externa, $EI_1$.

Al hacer la medición se conoce la energía de la radiación, *hn*, con la que se excita el átomo. Si se mide la energía EC del llamado fotoelectrón que sale expulsado al absorberse la radiación, se podrá calcular la energía EI necesaria para sacar a este electrón de su átomo, como se ve en la figura 3.13.

Los datos de espectroscopia de fotoelectrones se obtienen de picos en una gráfica de la energía de expulsión de un electrón, EI, en función de la intensidad de la señal observada, como en la figura 3.14. La intensidad de la señal mide la cantidad relativa de electrones de energía equivalente que salen despedidos durante el experimento. Por ejemplo, si se ven dos picos cuyas intensidades relativas son 2:1, se puede deducir que uno de los niveles de energía del cual son sacados los electrones en este experimento, contiene el doble de electrones que el otro.

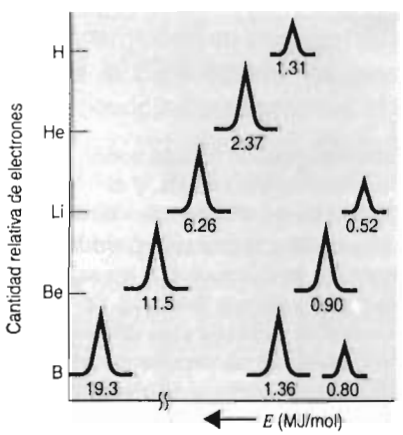



**FIGURA 3.14** Espectro de fotoelectrones de varios átomos. La energía necesaria para expulsar un electrón de un átomo se grafica como creciente de derecha a izquierda. La energía requerida para sacar a un electrón de un átomo de hidrógeno es 1.31 MJ/mol, y para el átomo de helio es 2.37 MJ/mol. La altura del espectro del He es el doble de la del H, porque el He tiene el doble de electrones que el H. A medida que los electrones son sujetados más fuertemente por el núcleo, aumenta la energía necesaria para sacarlos. Los espectros, generados con computadora, se han ajustado para que sean comparables en forma directa las alturas máximas de los espectros de distintos átomos.

Al examinar los datos de espectroscopia de fotoelectrones en la siguiente sección, no debemos olvidar que la energía suministrada en la radiación electromagnética puede sacar a un electrón de la capa externa, o sacar a uno de las capas profundas del interior del átomo.

**Pregunta de repaso**

¿Qué determina la cantidad de picos en un espectro atómico de fotoelectrones?

## 3.12 CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS A PARTIR DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES

El hidrógeno sólo puede tener un pico en el espectro de fotoelectrones, porque sólo contiene un electrón. Como era de esperarse, este pico se presenta en la energía de 1312 kJ/mol o bien, expresado en megajoules, como lo haremos en adelante, 1.31 MJ/mol. Es la energía requerida para expulsar al electrón del átomo de hidrógeno. El espectro de fotoelectrones resultante se ve en la figura 3.14. La energía para sacar al electrón se grafica en el eje $x$, y la cantidad relativa de electrones expulsados, a lo largo del eje $y$.

El helio también sólo muestra un pico en el espectro de fotoelectrones, que se presenta a la energía de 2372 kJ/mol, o 2.37 MJ/mol. Este espectro también se ve en la figura 3.14. Observe que el pico del helio está a la izquierda del pico del hidrógeno. En los espectros de fotoelectrones la energía *aumenta* al ir *hacia la izquierda*, por el eje $x$. Esto quiere decir que la energía para sacar a un electrón de un átomo de helio es mayor que la requerida para sacar a un electrón del hidrógeno. La intensidad del pico (cantidad relativa de electrones) es el doble que la del pico del hidrógeno. Esto coincide con la hipótesis de que en este átomo los dos electrones ocupan la capa $n = 1$.

**Pregunta de repaso**

¿Por qué sólo hay un pico en el espectro de fotoelectrones del He, aun cuando cada átomo de He tiene 2 electrones?

Nuestro modelo del átomo en capas nos conduce a esperar que haya dos picos en el espectro de fotoelectrones del litio, y es exactamente lo que se observa. Esos picos están en las energías de expulsión (o EI, energías de ionización) de 6.26 y 0.62 MJ/mol, y su intensidad relativa es 2:1. El electrón externo del átomo de Li es relativamente fácil de sacar, por estar en la capa $n = 2$. Pero se requiere gran cantidad de energía para llegar hasta la capa $n = 1$, como se ve en la figura 3.14, porque los electrones en ella están cerca de un núcleo cuya carga es +3.

También se observan dos picos en el espectro de fotoelectrones del berilio, con intensidades relativas 1:1. En este caso se necesita una enorme cantidad de energía, EI = 11.5 MJ/mol, para sacar a uno de los electrones cercanos al núcleo, cuya carga es +4. Se necesita bastante menos energía, EI = 0.90 MJ/mol, para sacar a uno de los electrones de la capa $n = 2$, como se ve en la figura 3.14.

Cuando se compara el espectro de fotoelectrones del boro con los de los primeros cuatro elementos, se observa un fenómeno interesante, que se aprecia en la figura 3.14. Ahora hay tres picos distintos en el espectro, y sus energías son 19.3, 1.36 y 0.80 MJ/mol. Hay un pico en el espectro de fotoelectrones, que corresponde a la remoción de uno de los electrones de la capa $n = 1$, EI = 19.3 MJ/mol. Pero también hay dos picos más, con intensidad relativa 2:1, que corresponden a la remoción de un electrón de la capa $n = 2$, EI = 1.36 y 0.80 MJ/mol.

Este mismo fenómeno se presenta en los espectros de fotoelectrones del carbono, nitrógeno, oxígeno, flúor y neón, como se indica en la tabla 3.4. En cada caso se observan tres picos. A medida que aumenta la carga del núcleo, se necesita cada vez más energía para sacar a un electrón de esa capa $n = 1$, hasta llegar al neón, para el que se necesitan 84.0 MJ/mol para sacarlo. Esta última energía es más de 100 veces mayor que la que se produce en una reacción química característica.

**TABLA 3.4 Energías de ionización de átomos de los primeros 10 elementos en fase gaseosa, obtenidas a partir de espectros de fotoelectrones**

| | *EI (MJ/mol)* | | |
|---|---|---|---|
| *Elemento* | *Primer pico* | *Segundo pico* | *Tercer pico* |
| H | 1.31 | | |
| He | 2.37 | | |
| Li | 6.26 | 0.52 | |
| Be | 11.5 | 0.90 | |
| B | 19.3 | 1.36 | 0.80 |
| C | 28.6 | 1.72 | 1.09 |
| N | 39.6 | 2.45 | 1.40 |
| O | 52.6 | 3.12 | 1.31 |
| F | 67.2 | 3.88 | 1.68 |
| Ne | 84.0 | 4.68 | 2.08 |

Fuente: D. A. Shirley et al., *Physical Review B* (15), 544–552 (1977)

Los espectros de fotoelectrones del B, C, N, O, F y Ne contienen un segundo pico, de energía cada vez mayor, debido a la carga nuclear cada vez mayor, y ese pico tiene la misma intensidad que el pico de la capa $n = 1$. En cada caso se obtiene un tercer pico, de energía cada vez mayor, que corresponde a los electrones más fáciles de sacar de los átomos. La intensidad del tercer pico aumenta de un elemento al siguiente, y representa a un solo electrón para el boro, y un total de 6 electrones para el neón, como se ve en las figuras 3.14 y 3.15.

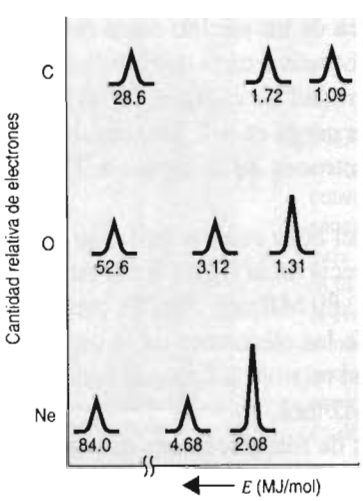



**FIGURA 3.15** Espectros de fotoelectrones de C, O y Ne. La carga nuclear aumenta del carbono, pasando por el oxígeno y llegando al neón, y las energías mayores están hacia la izquierda. El pico más alejado en la derecha muestra los electrones que se eliminan con más facilidad, y las alturas de esos picos, indicadoras de la cantidad relativa de electrones, aumentan en relación 2:4:6. Los espectros, generados en computadora, se han ajustado de tal modo que sean directamente comparables las alturas máximas de los distintos átomos.

Los datos de espectroscopia de fotoelectrones de los primeros 10 elementos respaldan la hipótesis del modelo de capas para el átomo. Pero parecen indicar que hay que refinarlo, para explicar que los electrones de la capa $n = 2$ parecen ocupar dos niveles de energía distintos. En otras palabras, habrá que introducir el concepto de **subcapas** en las capas de electrones.

Al comienzo del siglo XX, cuando se descubrió la evidencia de las subcapas, se adoptó una notación taquigráfica, en la que las subcapas se identificaban por *s, p, d* o *f*. Dentro de cualquier capa de electrones, la subcapa *s* siempre corresponde a la máxima energía de ionización.

Los datos de espectroscopia de fotoelectrones en la tabla 3.4 parecen indicar que sólo hay una subcapa en la capa $n = 1$. En química esto se representa escribiendo $1s$, donde el número representa a la capa y la letra la subcapa. También, esos datos parecen indicar que la subcapa $1s$ puede tener un máximo de dos electrones. Esta hipótesis se confirma con los datos de los siguientes tres elementos. El tercero y el cuarto electrones de un átomo parecen agregarse en la subcapa $2s$. Sin embargo, una vez con 4 electrones, parece que la subcapa $2s$ está llena y que hay que agregar el quinto electrón en la siguiente subcapa: $2p$.

Por convención, a la información deducida a partir de los datos de espectroscopia de fotoelectrones, se le llama **configuración electrónica** del átomo, y se escribe en la forma siguiente:

| | |
|---|---|
| H (Z = 1) | $1s^1$ |
| He (Z = 2) | $1s^2$ |
| Li (Z = 3) | $1s^2\ 2s^1$ |
| Be (Z = 4) | $1s^2\ 2s^2$ |
| B (Z = 5) | $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$ |

Los índices en las configuraciones electrónicas indican la cantidad de electrones en cada subcapa. La existencia de dos subcapas dentro de la capa $n = 2$ explica la pequeña inversión en las energías de primera ionización del boro y del berilio que se ven en la figura 3.6. Es un poco más fácil sacar al electrón externo del B, con EI = 0.80 MJ/mol, que a uno del Be, con EI = 0.90 MJ-/mol, a pesar de la mayor carga del núcleo en el átomo de boro. Esto se debe a que el electrón externo del B está en la subcapa $2p$, mientras que hay que sacar al electrón externo del Be desde la subcapa $2s$ (figura 3.16).

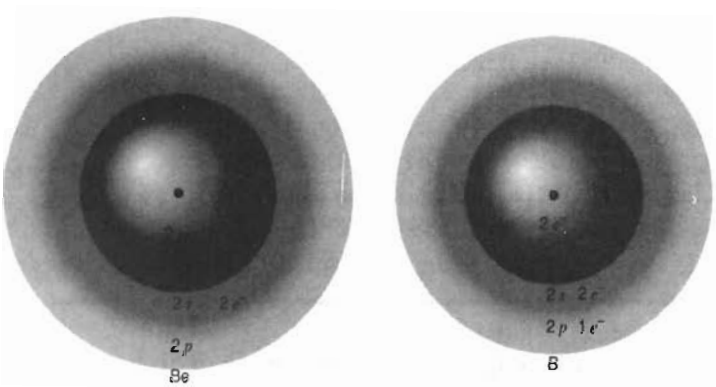



**FIGURA 3.16** El electrón externo en el B es más fácil de expulsar que el del Be, porque está en la subcapa $2p$. El electrón del Be que se expulsa con más facilidad está en la subcapa $2s$.

Al avanzar por el segundo renglón de la tabla periódica, desde el B hasta el Ne, la cantidad de electrones en la subcapa $2p$ aumenta paulatinamente hasta 6. La mejor prueba de ello es el crecimiento de la intensidad del pico que corresponde a la subcapa $2p$. En el boro, ese pico tiene la mitad del área de los picos de $1s$ o $2s$. Al llegar al neón se ve que tiene tres veces el área de los picos $1s$ o $2s$. Esto sugiere que la subcapa $2p$ puede tener un máximo de 6 electrones. Así se puede continuar el proceso de traducir los datos de espectroscopia de fotoelectrones a configuraciones electrónicas de los átomos como sigue (véase también la figura 3.17):

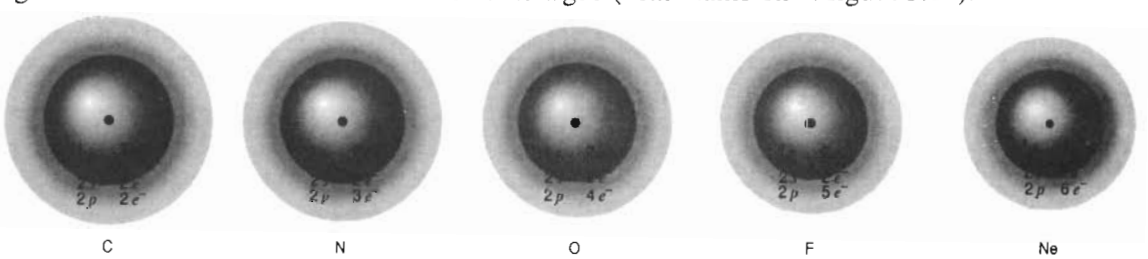



**FIGURA 3.17** Subcapas de los elementos, del carbono al neón. Los datos de espectroscopia de fotoelectrones indican que la capa $n = 2$ tiene dos subcapas: la $2s$ y la $2p$.

| | |
|---|---|
| C ($Z = 6$) | $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ |
| N ($Z = 7$) | $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ |
| O ($Z = 8$) | $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ |
| F ($Z = 9$) | $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ |
| Ne ($Z = 10$) | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ |

En la tabla 3.5 se ven los datos de espectroscopia de fotoelectrones para los 11 elementos siguientes de la tabla periódica. En esa tabla se identifican las columnas con las representaciones de las subcapas: $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $3d$ y $4s$.

**TABLA 3.5 Energías de ionización de los átomos de los elementos 11 al 21, obtenidas a partir de espectros de fotoelectrones**

| | *EI(MJ/mol)* | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Elemento* | *1s* | *2s* | *2p* | *3s* | *3p* | *3d* | *4s* |
| Na | 104 | 6.84 | 3.67 | 0.50 | | | |
| Mg | 126 | 9.07 | 5.31 | 0.74 | | | |
| Al | 151 | 12.1 | 7.79 | 1.09 | 0.58 | | |
| Si | 178 | 15.1 | 10.3 | 1.46 | 0.79 | | |
| P | 208 | 18.7 | 13.5 | 1.95 | 1.01 | | |
| S | 239 | 22.7 | 16.5 | 2.05 | 1.00 | | |
| Cl | 273 | 26.8 | 20.2 | 2.44 | 1.25 | | |
| Ar | 309 | 31.5 | 24.1 | 2.82 | 1.52 | | |
| K | 347 | 37.1 | 29.1 | 3.93 | 2.38 | | 0.42 |
| Ca | 390 | 42.7 | 34.0 | 4.65 | 2.90 | | 0.59 |
| Sc | 433 | 48.5 | 39.2 | 5.44 | 3.24 | 0.77 | 0.63 |

Fuente: D. A. Shirley et al., *Physical Review B* (15), 544–552 (1977)

**Pregunta de repaso**

¿Por qué se espera que 2/10 de los electrones expulsados del átomo de neón provengan de la capa $n = 1$, y que 8/10 sean de la capa $n = 2$?

Como era de esperarse, el sodio tiene 4 picos en su espectro de fotoelectrones, que corresponden a la pérdida de electrones de las capas $1s$, $2s$, $2p$ y $3s$, como se ve en la figura 3.18.

$$\text{Na } (Z = 11) \qquad 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$$

Es más fácil sacar un electrón de la capa $n = 3$, con EI = 0.50 MJ/mol, que de la capa $n = 2$, con EI = 6.84 y 3.67 MJ/mol. A su vez, estos últimos electrones son más fáciles de sacar que los que están en la capa $n = 1$, con EI = 104 MJ/mol.

También el magnesio produce 4 picos en el espectro de fotoelectrones, lo cual se explica con la siguiente configuración electrónica:

$$\text{Mg } (Z = 12) \qquad 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$$

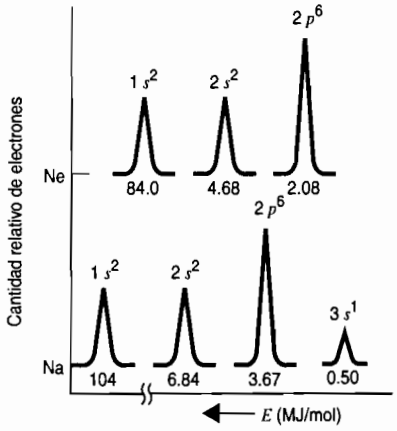



**FIGURA 3.18** Espectros de fotoelectrones del Ne y el Na. El sodio tiene 4 picos, que corresponden a pérdidas de electrones de las subcapas 1*s*, 2*s*, 2*p* y 3*s*. Las alturas de los picos corresponden a la cantidad de electrones en una subcapa. Se ajustaron los espectros generados en computadora para que las alturas máximas en los distintos átomos se puedan comparar en forma directa.

El aluminio, y cada uno de los elementos siguientes hasta el argón, tienen 5 picos en su espectro de fotoelectrones. El nuevo pico corresponde a la subcapa 3*p*, y esos elementos tienen las siguientes configuraciones electrónicas:

| | |
|---|---|
| Al (Z = 13) | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$ |
| Si (Z = 14) | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$ |
| P (Z = 15) | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$ |
| S (Z = 16) | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$ |
| Cl (Z = 17) | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$ |
| Ar (Z = 18) | $1s^2 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ |

Las configuraciones electrónicas de los elementos del tercer renglón en la tabla periódica siguen, por consiguiente, la misma pauta que los elementos correspondientes en el segundo renglón.

Al llegar al potasio y al calcio se producen 6 picos en el espectro de fotoelectrones, y la energía mínima de ionización es comparable con, aunque un poco menor que, las energías de ionización de los electrones 3*s* del sodio y el magnesio. En consecuencia, las configuraciones electrónicas del potasio y del calcio se expresan como sigue:

| | |
|---|---|
| K (Z = 19) | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$ |
| Ca (Z = 20) | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$ |

Con los datos de primera ionización y los espectros de fotoelectrones se forma un modelo del átomo en el que los electrones tienen capas y subcapas de energía. La figura 3.19 representa las energías relativas de las capas y subcapas en los átomos de H, Be, Ne y Ca. Se usan los mismos *identificadores* (1*s*, 2*s* y 2*p*) para describir los estados de energía en todos los átomos. Sin embargo, la energía asociada con determinado identificador cambia de un átomo al siguiente. Como vimos con los estados de energía en el átomo de Bohr, figura 3.5, los valores de energía que aparecen abajo de cada estado de energía son negativos. En una mol de átomos de hidrógeno se requiere 1.31 MJ de energía para expulsar a una mol de electrones del estado de energía 1*s*. Cuando un electrón se saca totalmente de un átomo, su energía en relación con la del átomo es cero. En consecuencia, la energía que posee una mol de electrones en el hidrógeno, en el estado energético 1*s*, es –1.31 MJ. En el Be, los electrones 1*s* están sujetos con más firmeza, lo cual hace que el estado 1*s* sea más estable y esté, en consecuencia, más abajo en el diagrama. Para ionizar electrones 1*s* de una mol de átomos de Be, dando como resultado que el nivel de energía 1*s* tenga un valor asociado de –11.4 MJ/mol de energía. En el Ne y el Ca, los electrones del estado 1*s* están sujetos todavía con más fuerza. Las energías de una mol de electrones 1*s* son –84.0 y –390 MJ, respectivamente. Aun cuando la energía asociada con determinado estado, por ejem-

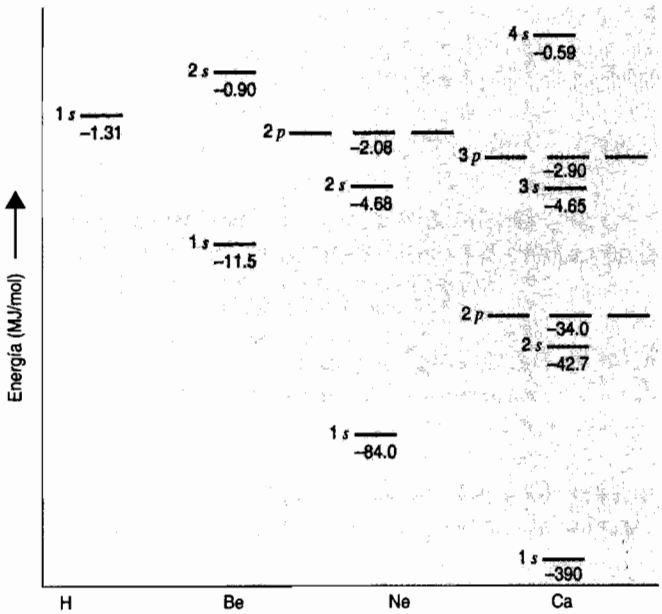



**FIGURA 3.19** Energías relativas de los electrones en las capas y subcapas de los átomos de H, Be, Ne y Ca, en megajoules por mol (MJ/mol). Los electrones 1*s* están más fuertemente ligados, a medida que la carga nuclear aumenta del H al Ca. Se usan las identificaciones 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p* y 4*s* para describir los estados de energía.

plo el 2*s*, varía de un átomo a otro, los estados energéticos de un átomo dado aumentan desde el estado de energía mínima, más estable, el 1*s* (con los electrones sujetos con más firmeza), a los estados de energía mayor, menos estables, de electrones menos firmemente sujetos, que son los 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p* y 4*s*. Sin embargo, al llegar a niveles de mayor energía, la magnitud de la energía puede variar de un átomo a otro.

En el siguiente elemento de la tabla periódica, el escandio (Sc), se presenta un fenómeno interesante. De acuerdo con nuestro modelo de capas, las subcapas que contienen electrones en el calcio ya están llenas. Entonces, el vigesimoprimer electrón debe estar en una nueva subcapa. Pero la energía de ionización del nuevo pico que aparece en el espectro de fotoelectrones no se presenta a menor energía que las subcapas que se llenaron previamente, y que se observaron cuando se iniciaban las demás subcapas. En el escandio, el nuevo pico aparece en una energía mayor que la subcapa 4*s*.

Según pruebas de otros tipos de espectroscopia, parece ser que el 21° electrón del átomo del escandio pasa a la capa $n = 3$, y no a la $n = 4$. La subcapa que contiene a este electrón es la 3*d*. Como se puede ver en los datos de la tabla 3.5, la energía de la subcapa 3*d* es muy cercana a la de la subcapa 4*s*. En el escandio es más fácil sacar a un electrón 4*s* que a uno 3*d*. La configuración electrónica del escandio se puede escribir como sigue:

$$\text{Sc } (Z = 21) \qquad 1s^2\, 2s^2\, 2p^6\, 3s^2\, 3p^6\, 4s^2\, 3d^1$$

Esta forma de escribir configuraciones electrónicas es más cómoda, porque sigue el orden de los elementos en la tabla periódica. Otra forma de expresar configuraciones electrónicas es escribir las subcapas por energías de ionización decrecientes.

$$\text{Sc } (Z = 21) \qquad 1s^2\, 2s^2\, 2p^6\, 3s^2\, 3p^6\, 3d^1\, 4s^2$$

En este libro usaremos el primer método.

Del escandio siguen 5 elementos, llamados **metales de transición** o **elementos de transición**, que no tienen análogos en el segundo y tercer renglones de la tabla periódica. En esos elementos, los electrones siguen llenando la subcapa 3*d*, hasta llegar al cinc.

| | |
|---|---|
| Ti | $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^2$ |
| V | $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^3$ |
| ⋮ | |
| Ti | $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^1$ |

En consecuencia, la subcapa $3d$ puede contener un máximo de 10 electrones, haciendo un total de 18 electrones en la capa $n = 3$.

El siguiente elemento es el galio, y con él se comienza a llenar el nivel $4p$, con 6 electrones, del galio al kriptón, cuyas configuraciones electrónicas son análogas a las de los elementos en el segundo y tercer renglones de la tabla periódica.

**Pregunta de repaso**

Use los datos de la tabla 3.5 para trazar un esquema del espectro de fotoelectrones del escandio, Sc. Escriba las intensidades relativas de los picos y la energía de cada uno. Con el espectro fotoelectrónico indique el orden en el que los electrones se sacan de las subcapas del escandio. Use la configuración electrónica del escandio para escribir el orden en el que se llenan de electrones las subcapas. ¿Hay diferencia en los órdenes en que se agregan y se quitan electrones al y del Sc?

Cuando se forma un ion positivo, se ve que es más fácil sacar electrones $4s$ que electrones $3d$ para todo el primer renglón de metales de transición. La configuración electrónica del ion vanadio, $V^{2+}$, es

$$V^{2+} \qquad 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^3$$

Los dos electrones salen de la capa externa, $4s$, y se forma el ion $V^{2+}$.

## 3.13 LOS ORBITALES Y EL PRINCIPIO DE EXCLUSIÓN DE PAULI

Hasta ahora hemos supuesto que las propiedades características de un electrón son su carga y su masa. Otto Stern y Walter Gerlach, físicos alemanes, descubrieron en 1920 otra propiedad del electrón.

Su experimento se inició calentando una porción de plata metálica, hasta que de la superficie se evaporaron átomos de plata. Esos átomos se hicieron pasar por rendijas en una cámara evacuada, y llegaron a un campo magnético. Como el campo magnético no era uniforme, los átomos estaban sometidos a una fuerza neta que los empujaba en una dirección perpendicular a su trayectoria dentro del campo magnético. Como resultado, la trayectoria de los átomos de plata fue desviada por ese campo.

Una vez atravesado el campo magnético, los átomos chocaron con una placa de vidrio, donde se depositaron en forma de plata metálica. Cuando se efectuó el experimento con presiones residuales muy bajas y grandes tiempos de exposición, Stern y Gerlach encontraron que la plata metálica se depositó en dos zonas muy próximas, lo que indicaba que los átomos de plata habían interactuado con el campo magnético en dos formas perceptiblemente distintas.

Se interpretaron los resultados de este experimento suponiendo que un electrón tiene una tercera propiedad característica, además de su carga y su masa. El electrón se comporta como si estuviera girando en torno a su eje, en sentido de las manecillas del reloj, P , o en sentido contrario al de las manecillas del reloj, Q . A causa de su carga, el electrón "giratorio" produce un campo magnético. El experimento de Stern–Gerlach demuestra que los electrones ciertamente sí produ-

cen un campo magnético. El "giro" (o "spin", en inglés) de un electrón es un modelo que se propuso para explicar el origen de ese campo. Se dice que dos electrones que tienen spin opuesto están **apareados**. La presencia de un electrón apareado en un átomo hace que el átomo se comporte como un imán; en otras palabras, se dice que el átomo es magnético. Si un átomo no tiene electrones sin aparear, no tiene propiedades magnéticas. Así, al aparear un electrón con otro de spin contrario se anulan sus campos magnéticos.

La plata tiene una cantidad impar de electrones, $Z = 47$. En consecuencia, aun cuando la mayor parte de los electrones se aparean de tal modo que sus spines (o "espines") se anulen, debe haber cuando menos un electrón impar en cada átomo de plata, que no está apareado. Este electrón sin aparear interacciona con un campo magnético externo y se producen las trayectorias de los átomos de plata, desviadas en una dirección si el electrón gira P en su eje, y en la dirección contraria si el electrón gira Q .

**Pregunta de repaso**

Deduzca los resultados de un experimento de Stern–Gerlach con un haz de

a) Átomos de Li b) Átomos de Be c) Átomos de B d) Átomos de N

Otra consecuencia de que el electrón tenga spin es que los electrones que tienen el mismo spin (por ejemplo cuando ambos giran en sentido P ), tienen baja probabilidad de acercarse entre sí, y gran probabilidad de estar alejados. Cuando su spin es contrario, no hay restricciones a su acercamiento.

Como los electrones del mismo spin se mantienen alejados, un electrón tiende a excluir de la zona que ocupa a los demás que tengan el mismo spin. A este espacio, de donde tienden a ser excluidos los demás electrones con el mismo spin, se le llama **orbital** del electrón.

Como todos los electrones tienen carga negativa, también existirá una repulsión electrostática entre ellos. La carga y el spin se refuerzan entre sí, para mantener a los del mismo spin en orbitales separados. Los electrones de spin contrario también sufren repulsión electrostática, pero no entra en juego la exclusión de un electrón de cierto spin, del espacio que ocupa otro electrón de spin contrario. La repulsión entre cargas iguales tiende también a evitar que coincidan los electrones de spines opuestos. Así, a menos que haya en juego otro factor, todos los electrones tienden a evitarse entre sí.

Wolfgang Pauli, físico austriaco, propuso en 1924 la siguiente hipótesis, que se ha dado en llamar "principio de exclusión de Pauli":

**Un orbital no puede estar ocupado por más de dos electrones. Si hay dos electrones en un orbital, sus spines deben estar apareados.**

El concepto del spin de un electrón, y el principio de exclusión de Pauli, forman el último paso necesario para completar el modelo de la estructura del átomo.

Los electrones de una capa o una subcapa ocupan orbitales tridimensionales en el espacio. Un orbital puede contener uno o dos electrones. Si en el orbital hay dos electrones, deben tener spines distintos.

Así, supondremos que hay un solo orbital en las subcapas $1s$, $2s$, $3s$ y $4s$. Como las subcapas $2p$ y $3p$ pueden contener hasta 6 electrones, deben contener 3 orbitales cada una. Como los orbitales $3d$ pueden contener hasta 10 electrones, deben haber 5 orbitales en esas subcapas. Para los átomos libres no hay diferencia entre los orbitales de una subcapa. Los orbitales dentro de una sola subcapa de átomos libres tienen la misma energía y, en consecuencia, son indistinguibles entre sí.

## 3.14 PREDICCIÓN DE CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS

Al examinar las configuraciones electrónicas de los primeros 36 elementos de la tabla periódica, se ve que siguen una pauta regular. Ese comportamiento se puede resumir en un conjunto de reglas sencillas, con el que se pueden deducir las configuraciones electrónicas de la mayor parte de los elementos.

- La cantidad de subcapas en una capa es igual al número $n$ de la capa.

| | |
|---|---|
| $n = 1$ | $1s$ |
| $n = 2$ | $2s$ y $2p$ |
| $n = 3$ | $3s$, $3p$ y $3d$ |
| $n = 4$ | $4s$, $4p$, $4d$ y $4f$ |

- Las subcapas se identifican con $s$, $p$, $d$ y $f$, respectivamente, en orden de energía creciente.

$$4s < 4p < 4d < 4f$$

- Siempre hay una cantidad impar de orbitales en una subcapa, y esa cantidad aumenta en el mismo orden que la energía de esas subcapas.

$4s = 1$ orbital
$4s = 3$ orbitales
$4s = 5$ orbitales
$4s = 7$ orbitales

- Como cada orbital puede contener hasta 2 electrones, la cantidad máxima de electrones en una subcapa es igual al doble de la cantidad de orbitales.

| | |
|---|---|
| $s$ | 2 electrones |
| $p$ | 6 electrones |
| $d$ | 10 electrones |
| $f$ | 14 electrones |

- Los electrones se agregan uno por uno a un átomo, comenzando con el orbital más bajo disponible.

En la figura 3.20 se muestra un artificio para recordar el orden en el que se llenan los orbitales. El orden de llenado se lee siguiendo las flechas, desde la parte superior del primer renglón, pasando al segundo, al tercero, etcétera.

### Ejercicio 3.5

Deducir la configuración electrónica de un átomo neutro de estaño (Sn, $Z = 50$).

**Solución**

Comenzaremos deduciendo el orden de llenado de los orbitales atómicos, con el diagrama de la figura 3.20. A continuación añadiremos electrones a esos orbitales, comenzando con el de mínima energía, hasta haber llenado los 50 electrones.

La configuración electrónica de un átomo se puede escribir recordando que cada orbital puede tener hasta dos electrones. Ya que una subcapa $s$ sólo contiene un orbital, a ella sólo se le pueden agregar dos electrones. Sin embargo, en una subcapa $p$ hay 3 orbitales, por lo que un conjunto de

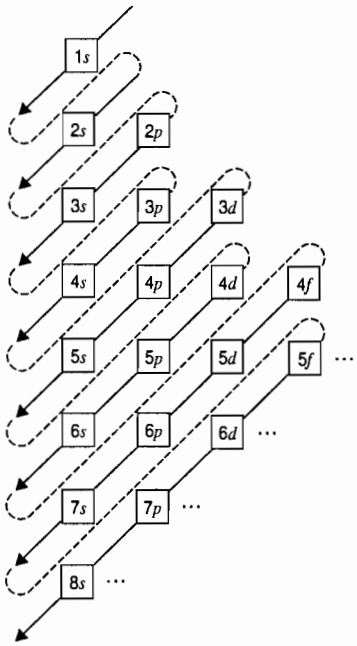



**FIGURA 3.20** El orden de llenado de los orbitales atómicos se puede determinar siguiendo las flechas en este diagrama.

orbitales *p* puede contener hasta 6 electrones. En una subcapa *d* hay 5 orbitales, por lo que un conjunto de orbitales *d* puede contener hasta 10 electrones. Con este orden llegamos a la siguiente configuración electrónica del estaño:

$$\text{Sn } (Z = 50) \qquad 1s^2\, 2s^2\, 2p^6\, 3s^2\, 3p^6\, 4s^2\, 3d^{10}\, 4p^6\, 5s^2\, 4d^{10}\, 5p^2$$

## 3.15 CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS Y LA TABLA PERIÓDICA

Ciertos átomos, como los de He, Ne y Ar, tienen una estabilidad excepcional y a la vez tienen configuraciones electrónicas con capas de orbitales llenas. En consecuencia y por convención, en adelante abreviaremos las configuraciones electrónicas indicando la cantidad de electrones después del elemento que tiene una configuración electrónica de capas llenas. Por ejemplo, la configuración electrónica del litio se podría escribir como sigue:

$$\text{Li } (Z = 3) \qquad [\text{He}]\ 2s^1$$

Cuando se ordenan las configuraciones electrónicas de los elementos de tal manera que se puedan comparar los elementos de uno de los renglones de la tabla periódica, se ve que esos renglones corresponden al llenado de subcapas. Por ejemplo el segundo renglón contiene a los elementos en los que se llenan las subcapas de la capa $n = 2$:

| | |
|---|---|
| Li ($Z = 3$) | [He] $2s^1$ |
| Be ($Z = 4$) | [He] $2s^2$ |
| B ($Z = 5$) | [He] $2s^2\, 2p^1$ |
| C ($Z = 6$) | [He] $2s^2\, 2p^2$ |
| N ($Z = 7$) | [He] $2s^2\, 2p^3$ |
| O ($Z = 8$) | [He] $2s^2\, 2p^4$ |
| F ($Z = 9$) | [He] $2s^2\, 2p^5$ |
| Ne ($Z = 10$) | [He] $2s^2\, 2p^6$ |

También hay pautas obvias dentro de las columnas, o grupos, de la tabla periódica. Los elementos de un grupo tienen configuraciones semejantes de sus electrones externos. Esta relación se puede apreciar al ver las configuraciones electrónicas de los elementos en las columnas laterales de la tabla periódica:

| *Grupo IA* | | | *Grupo VIIA* | | |
|---|---|---|---|---|---|
| H | | $1s^1$ | | | |
| Li | [He] | $2s^1$ | F | [He] | $2s^2\,2p^5$ |
| Na | [Ne] | $3s^1$ | Cl | [Ne] | $2s^2\,3p^5$ |
| K | [Ar] | $4s^1$ | Br | [Ar] | $2s^2\,3d^{10}\,4p^5$ |
| Rb | [Kr] | $5s^1$ | I | [Kr] | $2s^2\,4d^{10}\,5p^5$ |
| Cs | [Xe] | $6s^1$ | At | [Xe] | $2s^2\,4f^{14}\,5d^{10}\,6p^5$ |

En la figura 3.21 vemos la relación entre la tabla periódica y los orbitales que se llenan durante el proceso de generación de la configuración electrónica. Las dos columnas del lado izquierdo de la tabla corresponden al llenado de un orbital *s*. Las 10 columnas siguientes contienen a elementos en los que se llenan los 5 orbitales de una subcapa *d*. Las 6 columnas a su derecha representan el llenado de los 3 orbitales de una subcapa *p*, a excepción del He, que sólo tiene un orbital *s* ocupado. Por último, las 14 columnas en la parte inferior de la tabla corresponden al llenado de los 7 orbitales de una subcapa *f*.

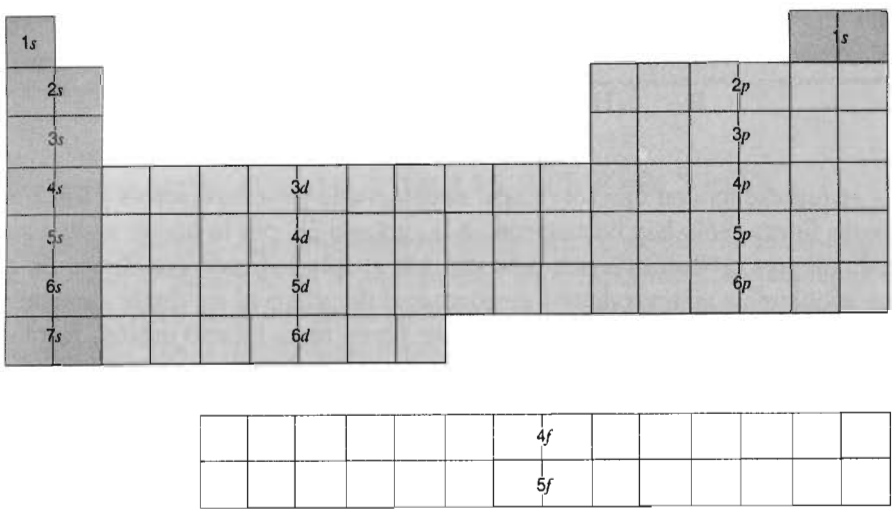



**FIGURA 3.21** La tabla periódica refleja el orden en el que se llenan los orbitales atómicos. Los orbitales *s* se llenan en las dos columnas de la extrema izquierda, y los orbitales *p* en las 6 columnas de la derecha. Los orbitales *d* se llenan en la transición entre los orbitales *s* y los *p*. Los orbitales *f* se llenan en los dos renglones en la parte inferior de la tabla.

## Ejercicio 3.6

Deducir las configuraciones electrónicas del calcio ($Z = 20$) y del zinc ($Z = 30$), partiendo de sus posiciones en la tabla periódica.

**Solución**

El calcio está en la segunda columna y el cuarto renglón de la tabla. La segunda columna corresponde al llenado de un orbital *s*. En el primer renglón se llena el orbital 1*s*, en el segundo el or-

bital $2s$, etcétera. Al llegar al cuarto renglón se llena el orbital $4s$. En consecuencia, el calcio tiene todos los electrones del argón y además un orbital $4s$ lleno.

$$\text{Ca } (Z = 20) \qquad [\text{Ar}]\ 4s^2$$

El zinc es el 10° elemento en la parte de la tabla periódica donde se llenan los orbitales $d$. En consecuencia, tiene una subcapa llena de orbitales $d$. La única duda es: ¿Cuál conjunto de orbitales $d$ está lleno? Aunque el zinc está en el cuarto renglón de la tabla periódica, la primera vez que los orbitales $d$ se llenan es en la capa = 3. Por lo anterior, la configuración electrónica del zinc se abrevia como sigue:

$$\text{Zn } (Z = 30) \qquad [\text{Ar}]\ 4s^2\ 3d^{10}$$

## 3.16 CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS Y LAS REGLAS DE HUND

A veces conviene ilustrar la configuración electrónica de un átomo en función de un **diagrama de orbitales** donde se indiquen los spines de los electrones. Por convención, esos spines se representan con flechas apuntando hacia arriba o hacia abajo. Cada orbital se representa con una línea o caja.

Por ejemplo, examinemos los electrones de la capa $n = 2$ de un átomo de boro:

$$\text{B} \qquad [\text{He}]\ 2s^2\ 2p^1 \qquad \underset{2s}{\underline{\uparrow\downarrow}} \quad \underline{\uparrow} \ \underset{2p}{\underline{\phantom{\uparrow}}} \ \underline{\phantom{\uparrow}}$$

El orbital $2s$ se representa con una sola línea, mientras que para representar a los 3 orbitales $2p$ se necesitan tres líneas. Sólo hay un electrón en la subcapa $2p$, por lo que se agrega un solo electrón en uno de los tres orbitales de esta subcapa, con el spin indicado con dirección arbitraria.

Surge un problema cuando tratamos de adaptar el diagrama al siguiente elemento, el carbono. ¿Dónde colocar el segundo electrón? ¿Se debe poner en el mismo orbital, formando un par de electrones de spin contrario? ¿Se debe colocar en un orbital distinto en la subcapa, con el mismo spin que en el primer electrón? O bien, ¿se debe poner en un orbital distinto, pero apareados los espines de los dos electrones? Friedrich Hund, físico alemán, determinó que el arreglo más estable de los electrones se puede deducir con las siguientes reglas:

- Un electrón se agrega a cada orbital en una subcapa, antes de agregar dos electrones a cualquier orbital de la subcapa.
- Los electrones se agregan a una subcapa con el mismo spin, hasta que cada orbital de la subcapa tenga cuando menos un electrón.

Según las **reglas de Hund**, los electrones de la subcapa $2p$ de un átomo de carbono ocupan dos orbitales distintos, y tienen el mismo spin. Esos electrones se pueden representar como sigue:

$$\underline{\uparrow} \quad \underset{2p}{\underline{\uparrow}} \ \underline{\phantom{\uparrow}}$$

Para llegar al N ($Z = 7$), hay que poner un electrón en cada uno de los orbitales de la subcapa $2p$, todos con igual spin.

$$\text{N } (Z = 7) \qquad 1s^2\ 2s^2\ 2p^3 \qquad \underline{\uparrow} \quad \underset{2p}{\underline{\uparrow}} \ \underline{\uparrow}$$

Como ahora cada orbital de la subcapa $2p$ ya contiene un electrón, el siguiente electrón que entra a la subcapa debe tener spin contrario, llenando así uno de los orbitales $2p$:

O ($Z = 8$) $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ $\underset{\text{—}}{\uparrow\downarrow}\ \underset{\underset{2p}{\text{—}}}{\uparrow}\ \underset{\text{—}}{\uparrow}$

El noveno electrón llena un segundo orbital de la subcapa:

F ($Z = 9$) $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ $\underset{\text{—}}{\uparrow\downarrow}\ \underset{\underset{2p}{\text{—}}}{\uparrow\downarrow}\ \underset{\text{—}}{\uparrow}$

Y el décimo electrón completa la subcapa $2p$:

Ne ($Z = 10$) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ $\underset{\text{—}}{\uparrow\downarrow}\ \underset{\underset{2p}{\text{—}}}{\uparrow\downarrow}\ \underset{\text{—}}{\uparrow\downarrow}$

Estas reglas son consecuencia del spin y de la repulsión entre electrones, como se describió antes. Los electrones tienden a evitarse entre sí, y sólo pueden estar en el mismo orbital si sus spines están apareados.

**Pregunta de repaso**

¿Cuántos electrones no apareados hay en cada uno de los átomos siguientes?

a) carbono b) nitrógeno c) neón d) flúor.

## 3.17 PROPIEDADES ONDULATORIAS DEL ELECTRÓN

Hemos recurrido a pruebas experimentales modernas para comprender cómo se distribuyen los electrones en torno al núcleo de un átomo. Debido a los experimentos efectuados más o menos al principio del siglo XX, se desarrolló la teoría que sigue siendo el foco de nuestra comprensión del mundo atómico. Los investigadores se quedaban cada vez más perplejos al tratar de explicar los resultados de esos primeros experimentos. Era evidente que las partículas del tamaño de los átomos no se apegaban a las mismas leyes físicas que se aplican a los objetos cotidianos.

En 1926, el físico austriaco Erwin Schrödinger dedujo un método matemático para manejar el problema. Su resultado se llamó mecánica ondulatoria, o mecánica cuántica. La formulación de Schrödinger, de la forma en que los electrones interactúan con el núcleo condujo, naturalmente, a los mismos resultados que acabamos de describir, estudiando la espectroscopia de fotoelectrones; pero su método se basaba en un tratamiento matemático. Supuso que se podían aplicar los mismos métodos matemáticos que se aplican a una onda luminosa, para explicar la interacción de un electrón con el campo de carga eléctrica de un núcleo. Sus trabajos demostraron que en torno al núcleo se encuentran electrones con distintas energías en regiones distintas. Esas regiones distintas de estabilidad eran consecuencia de una interacción compleja de los campos electrostáticos generados por los electrones y los núcleos cargados. Un electrón sólo podía existir en ciertas partes de este campo de ondas, y en consecuencia, su energía estaba cuantizada. Además, Schrödinger demostró que esos estados estables se podían caracterizar por (1) la distancia del electrón al núcleo, (2) la cantidad de movimiento del electrón, y (3) la ubicación, en el espacio, de esas regiones de estabilidad. Una cuarta característica de esos estados fue el principio de Pauli, según el cual los electrones en la misma región del espacio deben estar apareados. Estas cuatro características de describen con **números cuánticos**, que definen el estado energético de un electrón en un átomo.

Hubo ciertas complicaciones debidas a la nueva "mecánica ondulatoria", más allá de lo que presenciamos en la vida ordinaria. La idea de la cuantización, de que hay una cantidad mínima de energía que debe contener un paquete de energía, establece restricciones a nuestra capacidad de hacer mediciones precisas en el nivel atómico. En nuestro mundo cotidiano podemos describir al movimiento de una pelota o de un avión citando sus posiciones y velocidades sucesivas. Sin embargo, el movimiento de las partículas atómicas no se puede describir así.

Para medir la posición de un objeto, éste debe iluminarse con luz, para poderlo ver. Los fotones de la iluminación se dispersan en el objeto y llegan a nuestros ojos, permitiéndonos apreciar la posición del objeto. Sin embargo, en el mundo atómico, la energía de un fotón de luz puede hacer que los electrones cambien de estado de energía. Esto quiere decir que el electrón queda perturbado de su estado original, y en consecuencia su posición o su velocidad ya no es la misma. Por consiguiente, si conocemos con mucha precisión la posición del electrón, no podremos conocer su velocidad, y viceversa. No podemos tener la certeza simultánea de la posición y la velocidad de un electrón.

Werner Heisenberg, físico alemán formuló esta incertidumbre en su famoso principio, según el cual cuanto mejor se conozca la posición de un electrón, tanto peor se conocerá su velocidad. Para que un electrón *no* escape de un átomo, debe tener cierta velocidad mínima. Esa velocidad mínima corresponde a una incertidumbre en su posición en el átomo, y el tamaño de la incertidumbre es tan grande como el átomo mismo. Esto quiere decir que un electrón está, en forma simultánea, en todo el derredor del núcleo. Por esta razón se describe, con frecuencia, al electrón como una nube de densidad electrónica dentro del átomo, en lugar de describirlo como una sola partícula. Esta perspectiva tan inquietante de un sistema atómico fue descrita por George Gamow, Premio Nobel, en un libro que relataba cómo el señor Tompkins (*Mr. Tompkins*) describía cómo se vería este diminuto mundo atómico.[1]

***Cierta vez Mr. Tompkins, acompañado por un profesor, se encuentra en unos billares, en un mundo en el que se aplican las leyes físicas del mundo atómico.***

***Llegó a la mesa y comenzó a ver el juego. ¡Muy extraño! Un jugador pone una bola en la mesa y le pega con el taco. Al ver la bola rodando, Mr. Tompkins notó, con gran sorpresa, que la bola comenzó a "extenderse". Fue la única palabra que pudo encontrar para describir el extraño comportamiento de la bola que, al moverse por la franela, parecía desvanecerse cada vez más, perdiendo sus contornos nítidas. Parecía como si no hubiera una bola rodando por una mesa, sino una gran cantidad de bolas, todas ellas interpenetrándose parcialmente.***

***"Muy extraño", murmuró Mr. Tompkins.***

***"Al contrario," insistió el profesor, "es lo acostumbrado, porque esto sucede siempre a cualquier cuerpo material. Sólo que debido al pequeño valor de la constante cuántica, y a la tosquedad de los métodos ordinarios de observación, la gente no nota esta incertidumbre. Llegan a la conclusión errónea de que la posición o la velocidad siempre son cantidades definidas. En realidad ambas son siempre indefinidas hasta cierto grado, y mientras mejor se define a una, la otra se reparte más. La constante cuántica sólo gobierna la relación entre esas dos incertidumbres. Vea: voy a poner límites definidos a la posición de esta bola, colocándola dentro de un triángulo de madera."***

***Tan pronto como puso la bola dentro, todo el triángulo se llenó con el resplandor del marfil.***

***"¡Vea!" dijo el profesor, "he definido la posición de la pelota hasta lo que permiten las dimensiones del triángulo, es decir, algunos centímetros. Esto ocasionó bastante incertidumbre en la velocidad, y la pelota se mueve con rapidez dentro del triángulo."***

[1] L. C. Allen, *Journal of the American Chemical Society*, **111**, 9003 (1989).

*"¿La puede parar?" preguntó Mr. Tompkins.*

*"No, es físicamente imposible. Cualquier cuerpo en un espacio cerrado posee cierto movimiento, que los físicos llamamos movimiento de punto cero. Es como, por ejemplo, el movimiento de los electrones en cualquier átomo."*

*Mientras Mr. Tompkins veía a la bola ir de aquí para allá en su triángulo, como un tigre enjaulado, sucedió algo muy extraño. La bola "se fugó" por la pared del triángulo, y el momento siguiente estaba rodando hacia una esquina lejana de la mesa. Lo extraño fue que en realidad no saltó sobre la pared de madera, sino tan sólo la atravesó sin levantarse de la mesa.*

*"Bien, ahí tiene," dijo Mr. Tompkins, "su movimiento cero se ha escapado. ¿Es lo que dicen las reglas?"*

*"Claro que sí," dijo el profesor, "de hecho es una de las consecuencias más interesantes de la teoría cuántica. Es imposible mantener cosa alguna dentro de un recipiente, siempre que haya la energía suficiente para alejarse después de cruzar la pared. Tarde o temprano, el objeto sólo "se fugará" y se alejará."*

La incapacidad de ubicar con precisión un objeto, y la posibilidad de que un objeto macizo atraviese una pared maciza son experiencias que contradicen nuestro mundo macroscópico. Pero ese comportamiento es consecuencia de las leyes físicas que parecen gobernar al mundo atómico.

## 3.18 LOS TAMAÑOS DE LOS ÁTOMOS: RADIOS METÁLICOS

El tamaño de un átomo es una propiedad importante que influye sobre el comportamiento químico. Ese tamaño está determinado por la lejanía a la que se pueden extender los electrones desde el núcleo. Desafortunadamente no se puede medir el tamaño de un átomo aislado, porque no se puede determinar el lugar de los electrones que rodean al núcleo. En consecuencia, el tamaño de un átomo se determina suponiendo que el radio es igual a la mitad de la distancia entre los núcleos de átomos adyacentes en un sólido. Esta técnica se adapta mejor a los elementos metálicos, que forman sólidos compuestos de planos de átomos del elemento. Por consiguiente, los resultados de estas medidas se conocen como **radios metálicos.**

En vista de que más del 75% de los elementos son metales, se dispone de radios metálicos para la mayoría de los de la tabla periódica. La figura 3.22 muestra la relación entre los radios metálicos de los elementos en los grupos IA y IIA. En esos datos hay dos tendencias generales:

- Los átomos son *más grandes* al bajar por una columna de la tabla periódica.
- Los átomos son *más chicos* al avanzar de izquierda a derecha por un renglón de la tabla periódica.

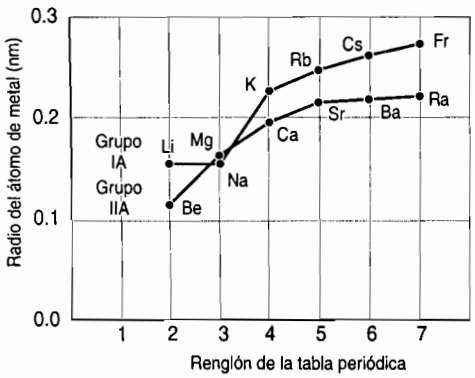



**FIGURA 3.22** Los radios metálicos aumentan al bajar por una columna de la tabla periódica. Con raras excepciones, disminuyen de derecha a izquierda al recorrer un renglón de la tabla.

Se puede comprender la primera tendencia. Al bajar por la tabla periódica, los electrones se colocan en subcapas cada vez mayores, pero la parte interior permanece igual. Cuando esto sucede, el tamaño del átomo debe aumentar.

La segunda tendencia es algo sorprendente. Cabría esperar que los átomos fueran más grandes al avanzar por un renglón de la tabla periódica, porque cada elemento tiene un electrón más que el anterior. Pero los electrones adicionales se agregan a la misma capa. Como la cantidad de protones en el núcleo aumenta al recorrer un renglón de la tabla, la carga interior aumenta, y también aumenta la fuerza de atracción entre el núcleo y los electrones que lo rodean. En consecuencia, el núcleo tiende a acercar más cada electrón, y los átomos se hacen más chicos.

## 3.19 LOS TAMAÑOS DE LOS ÁTOMOS: RADIOS COVALENTES

También, el tamaño de un átomo se puede estimar midiendo la distancia entre átomos adyacentes en compuestos que no sean iónicos ni metálicos. A esos compuestos se les llama covalentes. Por ejemplo, se supone que el **radio covalente** de un átomo de cloro es igual a la mitad de la distancia entre los núcleos de los átomos de una molécula de $Cl_2$.

En la figura 3.23 se presentan los radios covalentes de los elementos de grupo principal. Esos datos confirman las tendencias observadas en los radios metálicos. Los átomos *se agrandan* al bajar por una columna de la tabla periódica, y *se achican* al avanzar por un renglón.

Radio covalente

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| H 0.037 | | | | | | H 0.037 |
| Li 0.123 | Be 0.089 | B 0.088 | C 0.077 | N 0.070 | O 0.066 | F 0.064 |
| Na 0.157 | Mg 0.136 | Al 0.125 | Si 0.117 | P 0.110 | S 0.104 | Cl 0.099 |
| K 0.203 | Ca 0.174 | Ga 0.125 | Ge 0.122 | As 0.121 | Se 0.117 | Br 0.114 |
| Rb 0.216 | Sr 0.192 | In 0.150 | Sn 0.140 | Sb 0.141 | Te 0.137 | I 0.133 |
| Cs 0.235 | Sr 0.198 | Tl 0.155 | Pb 0.154 | Bi 0.152 | Po 0.153 | At — |
| Fr — | Ra — | | | | | |

**FIGURA 3.23** Radios covalentes de elementos de grupo principal. Los átomos se hacen más grandes al bajar por una columna de la tabla periódica, y son menores al ir de izquierda a derecha por un renglón de la tabla.

La tabla B.4 del apéndice contiene los radios covalentes y metálicos de varios elementos. El radio covalente de un elemento suele ser un poco menor que el radio metálico. Esto se puede explicar con la observación que los enlaces covalentes tienden a juntar a los átomos, como se ve en la figura 3.24.

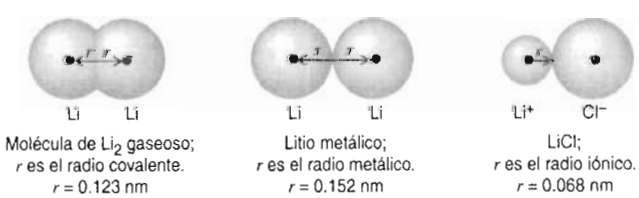



**FIGURA 3.24** Los radios de los átomos e iones se pueden determinar midiendo la distancia entre núcleos adyacentes. El radio covalente del litio se puede determinar midiendo la distancia internuclear en la molécula de $Li_2$ gaseoso. Esa molécula sólo existe a temperaturas muy altas. El $Li_2$ está enlazado covalentemente, y los átomos de Li se unen fuertemente entre sí. El radio metálico del litio se puede determinar a partir de mediciones en litio metálico sólido. En este caso, cada átomo de litio está rodeado por otros átomos, todos sumergidos en un mar de electrones. El radio iónico del litio se puede deducir a partir de mediciones en un compuesto iónico, como por ejemplo el cloruro de litio. El litio cede un electrón al cloro, para formar LiCl. Los iones litio y cloruro se mantienen en su lugar debido a grandes fuerzas electrostáticas de atracción. Las mediciones de la distancia entre los núcleos de $Li^+$ y $Cl^-$ deben tener en cuenta que esos iones tienen tamaños distintos.

**Pregunta de repaso**
¿Cuál es la diferencia entre los radios metálicos y los covalentes?

## 3.20 LOS TAMAÑOS RELATIVOS DE LOS ÁTOMOS Y SUS IONES

En la tabla 3.6 y en la figura 3.25 se comparan los radios covalentes de los átomos neutros de flúor, cloro, bromo y yodo, con los de sus iones $F^-$, $Cl^-$, $Br^-$ y $I^-$. En cada caso, el ion negativo es mucho mayor que el átomo del que se formó. De hecho, el ion negativo puede tener un tamaño más del doble que el del átomo neutro.

**TABLA 3.6 Radios covalentes de átomos neutros del grupo VIIA, y radios de sus iones negativos**

| *Elemento* | *Radio covalente (nm)* | *Ion* | *Radio iónico (nm)* |
|---|---|---|---|
| F | 0.064 | $F^-$ | 0.136 |
| Cl | 0.099 | $Cl^-$ | 0.181 |
| Br | 0.1142 | $Br^-$ | 0.196 |
| I | 0.1313 | $I^-$ | 0.216 |

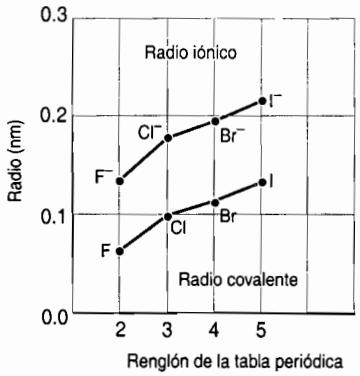



**FIGURA 3.25** Comparación de los radios de $F^-$, $Cl^-$, $Br^-$ e $I^-$, con los radios covalentes de los átomos neutros correspondientes. En cada caso, el ion con carga negativa es mayor que el átomo neutro.

La única diferencia entre un átomo y sus iones es la cantidad de electrones que rodean al núcleo. Por ejemplo, un átomo neutro de cloro contiene 17 electrones, mientras que un ion $Cl^-$ contiene 18 electrones. Ya no hay espacio en las capas más cercanas al núcleo, para admitir un electrón más. En consecuencia, ese electrón entra en la capa más externa.

$$\text{Cl} \qquad [\text{Ne}]\ 3s^2\ 3p^5 \qquad\qquad \text{Cl}^- \qquad [\text{Ne}]\ 3s^2\ 3p^6$$

En vista de que el núcleo ya no puede sujetar a los 18 electrones del ion $Cl^-$ con la misma fuerza que a los 17 electrones del átomo neutro, el ion negativo es bastante mayor que el átomo del cual se forma.

Al ampliar este razonamiento, parecería que los iones positivos debieran ser menores que los átomos de los que se forman. Los eiectrones eliminados de un átomo, para formar un ion positivo, son los que están sujetos con menos fuerza, o sea, los de la capa externa. Por ejemplo, los 11 protones del núcleo de un ion $Na^+$, deberían mantener sujetos a los 10 electrones del ion, con más fuerza que a los 11 electrones de un átomo de sodio neutro. Si se saca a un electrón de un

átomo de sodio se obtiene un ion sodio, con electrones en sólo dos capas. En consecuencia, el ion $Na^+$ debe ser mucho más pequeño que un átomo de sodio.

$$\text{Na} \quad 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^1 \qquad Na^+ \quad 1s^2\,2s^2\,2p^6$$

La tabla 3.7 y la figura 3.26 contienen datos para demostrar la hipótesis. En este caso, se comparan los radios covalentes de los átomos neutros de elementos del grupo IA, con los radios iónicos de sus iones positivos correspondientes. En todos los casos, el ion positivo es mucho menor que el átomo del cual se forma.

**TABLA 3.7 Radios covalentes de átomos neutros del grupo IA y radios de sus iones positivos**

| *Elemento* | *Radio covalente (nm)* | *Ion* | *Radio iónico (nm)* |
|---|---|---|---|
| Li | 0.123 | $Li^+$ | 0.068 |
| Na | 0.157 | $Na^+$ | 0.095 |
| K | 0.2025 | $K^+$ | 0.133 |
| Rb | 0.216 | $Rb^+$ | 0.148 |
| Cs | 0.235 | $Cs^+$ | 0.169 |

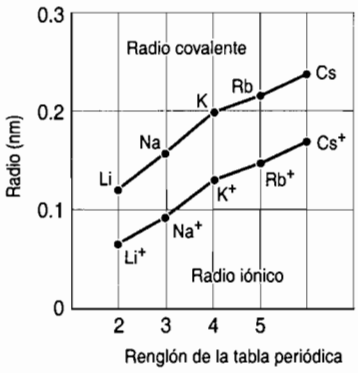



**FIGURA 3.26** Comparación de los radios del $Li^+$, $Na^+$, $K^+$, $Rb^+$ y $Cs^+$ con los radios covalentes de sus átomos neutros. En cada caso, el ion con carga positiva es menor que el átomo neutro.

## Ejercicio 3.7

Comparar los tamaños de los átomos neutros de cloro y sodio, con los de sus iones $Na^+$ y $Cl^-$.

**Solución**

Un átomo neutro de sodio es bastante más grande que un átomo de cloro neutro.

$$\underset{(0.157\text{ nm})}{\text{Na}} \quad >> \quad \underset{(0.099\text{ nm})}{\text{Cl}}$$

Pero un ion $Na^+$ sólo tiene la mitad del tamaño que un ion $Cl^-$.

$$\underset{(0.095\text{ nm})}{Na^+} \quad << \quad \underset{(0.181\text{ nm})}{Cl^-}$$

En consecuencia, el tamaño de esas partículas aumenta en el orden siguiente:

$$Na^+ \approx Cl << Na << Cl^-$$

Son muy útiles los valores tabulados de los radios iónicos y covalentes, porque con ellos se puede estimar las distancias entre átomos e iones en los compuestos, distancias que a su vez determinan con frecuencia las propiedades de los compuestos. Por ejemplo, a partir de los radios iónicos de las tablas 3.6 y 3.7, se puede calcular la distancia entre el $Na^+$ y el $Cl^-$ en el cloruro de sodio, que es de 0.276 nm. Para la distancia entre el $Na^+$ y el $Br^-$ en el bromuro de sodio, se obtiene 0.291 nm. No es casualidad que el NaCl se funda a mayor temperatura que el NaBr. Uno de los temas de los siguientes capítulos será la descripción más detallada de la forma en que las propiedades dependen de los tamaños de las partículas que forman los compuestos.

## 3.21 TENDENCIAS DE LOS RADIOS IÓNICOS

Los radios iónicos de las tablas 3.6 y 3.7 confirman una de las tendencias que se observan tanto en los radios iónicos como en los covalentes: los átomos son cada vez más grandes al descender por una columna de la tabla periódica. Podemos examinar las tendencias de los radios iónicos al recorrer un renglón de la tabla periódica comparando datos de átomos e iones que sean **isoelectrónicos**. Por definición, los átomos o iones isoelectrónicos tienen la misma cantidad de electrones. En la tabla 3.8 se compendian los datos de los radios para una serie de iones y átomos isoelectrónicos, de elementos del segundo y el tercer renglón.

**TABLA 3.8 Radios de átomos o iones isoelectrónicos, de elementos del segundo y tercer renglones de la tabla periódica**

| *Átomo o ion* | *Radio (nm)* | *Configuración electrónica* |
|---|---|---|
| $C^{4-}$ | 0.260 | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ |
| $N^{3-}$ | 0.171 | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ |
| $O^{2-}$ | 0.140 | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ |
| $F^-$ | 0.136 | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ |
| Ne | 0.112 | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ |
| $Na^+$ | 0.095 | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ |
| $Mg^{2+}$ | 0.065 | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ |
| $Al^{3+-}$ | 0.050 | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ |

Se pueden explicar los datos de la tabla 3.8 si se observa que todos esos átomos o iones tienen 10 electrones, pero que la cantidad de protones en el núcleo aumenta desde 6 en el ion $C^{4-}$ hasta 13 en el ion $Al^{3+}$. A medida que se hace mayor la carga del núcleo, éste puede mantener más juntos a una cantidad constante de electrones. En consecuencia, los átomos o iones se hacen apreciablemente más chicos; en esta serie la relación de $C^{4-}$ a $Al^{3+}$ es de 5.

**Pregunta de repaso**
¿Dónde estaría el radio del $Si^{4+}$ en la tabla 3.8?

## 3.22 ENERGÍAS DE IONIZACIÓN DE SEGUNDA, TERCERA, CUARTA Y SUPERIORES

El sodio forma iones $Na^+$, el magnesio forma iones $Mg^{2+}$, y el aluminio forma iones $Al^{3+}$. ¿Por qué el sodio no forma iones $Na^{2+}$ o hasta iones $Na^{3+}$? La respuesta se puede obtener partiendo de datos de las energías de segunda, tercera y mayores ionizaciones del elemento.

Como ya vimos, se puede medir más de una energía de ionización en el sodio, dependiendo de si el electrón que se elimina es de los orbitales 1*s*, 2*s*, 2*p* o 3*s* en el átomo. La energía de primera ionización representa la que se necesita para quitar el electrón *externo* del átomo. Para el sodio, sería la energía necesaria para sacar al electrón del orbital 3*s*.

La *energía de primera ionización* del sodio es la que se necesita para quitar un electrón de un átomo en fase gaseosa.

$$Na(g) + \text{energía} \longrightarrow Na^{+}(g) + e^{-}$$

La *energía de segunda ionización* del sodio, es la que se necesita para quitar otro electrón y formar un ion $Na^{2+}$ en fase gaseosa.

$$Na^{+}(g) + \text{energía} \longrightarrow Na^{2+}(g) + e^{-}$$

La *energía de tercera ionización* del sodio representa al proceso por el cual el ion $Na^{2+}$ se convierte en un ion $Na^{3+}$.

$$Na^{2+}(g) + \text{energía} \longrightarrow Na^{3+}(g) + e^{-}$$

La energía requerida para formar un ion $Na^{3+}$ en fase gaseosa es la suma de las energías de primera, segunda y tercera ionización del elemento.

En la tabla B.5 del apéndice se puede ver un conjunto completo de datos de energías de ionización de los elementos. Por el momento, examinemos las energías de primera, segunda, tercera y cuarta ionización del sodio, magnesio y aluminio, en la tabla 3.9.

**TABLA 3.9 Energías de primera, segunda, tercera y cuarta ionización, (en kJ/mol), de átomos de sodio, magnesio y aluminio en fase gaseosa**

| | *EI primera* | *EI segunda* | *EI tercera* | *EI cuarta* |
|---|---|---|---|---|
| Na | 495.8 | 4562.4 | 6912 | 9543 |
| Mg | 737.7 | 1450.6 | 7732.6 | 10.540 |
| Al | 577.6 | 1816.6 | 2744.7 | 11.577 |

No se necesita mucha energía para sacar un electrón de un átomo de sodio y formar un ion $Na^{+}$ con configuración electrónica de capas llenas. Una vez hecho esto, se necesita casi 10 veces esa energía para penetrar en la configuración de capas llenas, y sacar un segundo electrón. Como es mayor la energía para sacar al segundo electrón, por lo general el sodio forma compuestos que contienen iones $Na^{+}$, y no iones $Na^{2+}$ o $Na^{3+}$.

Se observa una pauta parecida al analizar las energías de ionización del magnesio. Su primera energía de ionización es mayor que la del sodio, porque el magnesio tiene un protón más en su núcleo, para sujetar a los electrones del orbital 3*s*.

$$Mg \qquad [Ne]\ 3s^2$$

La segunda energía de ionización del Mg es mayor que la primera, porque siempre se necesita más energía para quitar un electrón de un ion con carga positiva que de un átomo neutro. Sin embargo, la energía de tercera ionización del magnesio es enorme, porque el ion $Mg^{2+}$ tiene configuración de capas electrónicas llenas.

Se puede ver la misma tendencia en las energías de ionización del aluminio. Su primera energía de ionización es menor que la del magnesio, porque implica sacar un electrón de un orbital $2p$, y no de uno $2s$. La segunda energía de ionización es mayor que la primera, y la de tercera ionización es todavía mayor. Aunque se necesita bastante energía para sacar a tres electrones de un átomo de aluminio y formar un ion $Al^{3+}$, la energía necesaria para alterar la configuración de capas llenas del ion $Al^{3+}$ es astronómica. Por consiguiente, sería un error buscar un ion $Al^{4+}$ entre los productos de una reacción química.

## Ejercicio 3.8

Deducir cuál es el grupo de la tabla periódica en el que es más probable encontrar a un elemento con las siguientes energías de ionización:

1ª EI = 786 kJ/mol
2ª EI = 1,577
3ª EI = 3,232
4ª EI = 4,355
5ª EI = 16,091
6ª EI = 19,784

**Solución**

El aumento gradual en la energía necesaria para quitar el primero, segundo, tercero y cuarto electrones de este elemento se continúa con un aumento abrupto en la energía necesaria para sacar un electrón más. Esto es consistente con un elemento que tiene cuatro electrones más que la configuración de capas llenas, y cabe esperar que el elemento se encuentre en el grupo IVA de la tabla periódica. De hecho, esos datos son las energías de ionización del silicio.

Si [Ne] $3\,s^2\,3p^2$

Se pueden usar las tendencias de energías de ionización de los elementos para explicar por qué es más probable que los del lado izquierdo de la tabla periódica formen iones positivos. Las energías de ionización de esos elementos son mucho menores que las de los elementos a la derecha de la tabla periódica. Veamos las energías de primera ionización del sodio y del cloro, por ejemplo:

| | | |
|---|---|---|
| Na | 1ª EI = | 495.8 kJ/mol |
| Cl | 1ª EI = | 1251.1 kJ/mol |

En consecuencia, es más probable que los elementos del lado izquierdo de la tabla periódica formen iones positivos.

También se pueden usar las tendencias en las energías de ionización para explicar por qué la carga positiva máxima que tienen los átomos de los elementos de grupo principal, bajo condiciones normales, es igual al número del grupo del elemento. La cantidad de electrones de valencia es igual al número del grupo, por lo que la carga positiva máxima de un ion del elemento también es igual a su número de grupo. Por ejemplo, como el aluminio está en el grupo IIIA, sólo puede perder 3 electrones para llegar a la configuración de capas llenas. Así, la carga positiva máxima de un ion aluminio es +3.

**Pregunta de repaso**
¿Cuál es la carga máxima, bajo condiciones normales, que puede tener un átomo del grupo IVA?

## 3.23 ENERGÍA PROMEDIO DEL ELECTRÓN DE VALENCIA (EPEV)[2]

Las energías de ionización permiten medir lo fuertemente que los electrones están sujetos a un átomo aislado. Sería bueno tener una sola cantidad que indique la energía *promedio* de ionización de sus electrones de valencia. Esta cantidad, llamada **energía promedio de electrones de valencia,** EPEV, se puede calcular a partir de las energías de ionización de los electrones de valencia, obtenidas por espectroscopia de fotoelectrones. Como hay distintas cantidades de electrones en las distintas subcapas, esa energía se calcula como un promedio ponderado.

Veamos, por ejemplo, al carbono, que tiene dos electrones en la subcapa de valencia $2s$ y dos más en la subcapa de valencia $2p$. Las energías de ionización de los que están en la subcapa $2s$ ($EI_s$ = 1.72 MJ/mol) y los de la subcapa $2p$ ($EI_p$ = 1.09 M/mol) aparecen en la tabla 3.4. Entonces, la energía promedio de un electrón de valencia, en un átomo de carbono, se puede calcular como sigue:

$$EPEV_C = \left[\frac{(2 \times EI_s) + (2\ 3\ EI_p)}{(2+2)}\right] = \left[\frac{(2 \times 1.72\ \text{MJ/mol}) + (2 \times 1.09\ \text{MJ/mol})}{4}\right] = 1.41\ \text{MJ/mol}$$

Por otro lado el flúor tendría una energía promedio bastante mayor:

$$EPEV_F = \left[\frac{(2 \times EI_s) + (5 \times EI_p)}{(2+5)}\right] = \left[\frac{(2 \times 3.88\ \text{MJ/mol}) + (5 \times 1.68\ \text{MJ/mol})}{7}\right] = 2.31\ \text{MJ/mol}$$

En la figura 3.27 vemos los valores de las energías promedio de electrón de valencia para los elementos de grupo principal, calculadas a partir de datos de espectroscopia de fotoelectrones.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | | | | | | | | He |
| 1.31 | | | | | | | | 2.37 |
| Li | Be | | B | C | N | O | F | Ne |
| 0.52 | 0.90 | | 1.17 | 1.41 | 1.82 | 1.91 | 2.31 | 2.73 |
| Na | Mg | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| 0.50 | 0.74 | | 0.92 | 1.13 | 1.39 | 1.35 | 1.59 | 1.85 |
| K | Ca | Sc | Ga | Ge | As | Se | Br | |
| 0.42 | 0.59 | 0.68 | 1.00 | 1.07 | 1.26 | 1.3 | 1.53 | |
| Rb | Sr | Y | In | Sn | Sb | Te | I | |
| 0.40 | 0.55 | 0.57 | 0.94 | 1.04 | 1.13 | 1.2 | 1.35 | |

**FIGURA 3.27** Energías promedio de electrón de valencia para los elementos de grupo principal, en megajoules por mol (MJ/mol). [L. C. Allen, *Journal of the American Chemical Society*, **111**, 9003 (1989).]

[2] L. C. Allen, *Journal of the American Chemical Society,* **111,** 9003 (1989).

Con la excepción del fósforo, hay un aumento sistemático de energía promedio de electrón de valencia al avanzar de izquierda a derecha en los renglones de la tabla periódica. Como la carga del núcleo aumenta constantemente al hacerlo, y el tamaño del átomo disminuye en forma gradual, los electrones de valencia de cada átomo están sujetos con más firmeza al avanzar por el renglón.

Además, al aumentar el número atómico en un renglón, aumenta la diferencia de energías de las subcapas de valencia. Al bajar por un grupo, los electrones están menos fuertemente sujetos, y disminuye la diferencia de energías entre las subcapas de valencia, y disminuye también la energía promedio del electrón de valencia. Por consiguiente, esa energía promedio es una medida de dos cantidades importantes: la atracción de un núcleo hacia sus electrones, y la distancia entre sus niveles de energía de valencia. Esas tendencias se ven en la figura 3.28, que muestra las energías de los electrones 2*s* y 2*p* en los elementos B, C, N, O y F. La diferencia de energías entre los electrones 2*s* y 2*p* también se agranda, como indica la mayor separación entre las líneas en esa figura.

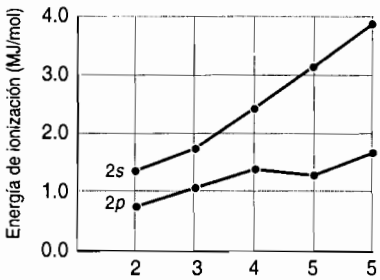



**FIGURA 3.28** Energías de ionización de los electrones en las subcapas 2*s* y 2*p* del B, C, N, O y F. Se pueden observar dos tendencias: las energías de ionización de las subcapas aumentan (los electrones están sujetos con más fuerza) a medida que se avanza por el periodo; también, la diferencia de energías entre los electrones *s* y *p* aumenta al avanzar por el periodo.

**Pregunta de repaso**

Describa cómo se vería la figura 3.28 si se graficaran los niveles relativos de energía de los electrones, en lugar de las energías de ionización (vea la figura 3.19).

Los metales, en el lado izquierdo de la tabla periódica, tienen valores de energía promedio del electrón de valencia relativamente bajos, en comparación con los de los no metales, en el lado derecho de la tabla. Por ejemplo, los valores de EPEV para el sodio y el magnesio son 0.50 y 0.74 MJ/mol, respectivamente, mientras que para el O y el Cl son 1.91 y 1.59 MJ/mol. Por consiguiente, es más probable que el sodio y el magnesio pierdan electrones y formen iones positivos, que el O y el Cl, y a su vez, es más probable que el oxígeno y el cloro ganen electrones y formen iones negativos, comparados con el Na y el Mg.

## 3.24 ENERGÍA PROMEDIO DEL ELECTRÓN DE VALENCIA Y CARÁCTER METÁLICO

Debido a que la energía promedio del (o los) electrón(es) de valencia es una medida de lo fuertemente que un átomo sujeta a sus electrones de valencia, y del intervalo de energías entre las subcapas de electrones de valencia, se puede usar para investigar la línea divisoria entre los metales y los no metales en la tabla periódica. Los semimetales o metaloides que están junto a la línea escalonada que separa a los metales de los no metales tienen todos valores parecidos de energía promedio de electrón de valencia. Los valores para el B, Si, Ge, As, Sb y Te están entre 1.07 y 1.26 MJ/mol, y son los únicos elementos en la tabla periódica cuyos valores están en ese intervalo (figura 3.29).

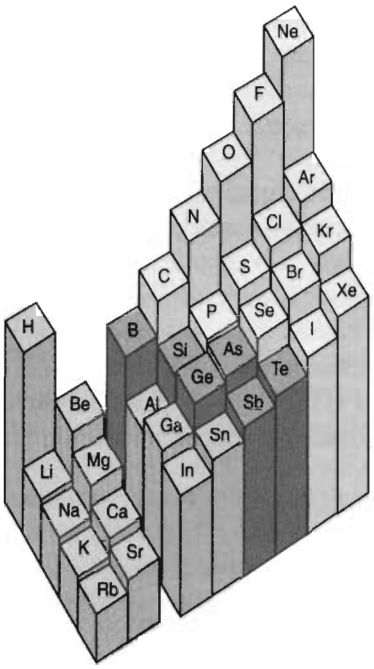



**FIGURA 3.29** Gráfica tridimensional de las energías promedio de electrón de valencia de los elementos de grupo principal, en función de la posición en la tabla periódica. Esa energía promedio es una medida de lo fuertemente que los átomos sujetan a sus electrones de valencia, y del intervalo de energía entre las subcapas de valencia.

En consecuencia, parece que la energía promedio del electrón de valencia de un átomo de determinado elemento puede servir para diferenciar si el elemento es metal o no metal. Los átomos cuya energía promedio de electrón de valencia son menores que 1.07 MJ/mol son metales, y los de energía mayor de 1.26 MJ/mol son no metales. Aquellos elementos cuyas energías promedio de electrón de valencia estén en el intervalo de 1.07 a 1.26 MJ/mol tienen propiedades intermedias entre las de los metales y las de los no metales, y se llaman *semimetales* o *metaloides*.

El poder de los datos de energía promedio de electrón de valencia se puede visualizar considerando la diferencia entre el segundo y tercer renglón, y comparándola con la diferencia entre el cuarto y el quinto renglón de la tabla periódica. En los renglones segundo y tercero sólo hay un semimetal en cada uno (el B y el Si). En los renglones cuarto y quinto hay dos en cada uno (Ge y As, y Sb y Te). Si tratáramos de ampliar la pauta que se observa en los renglones cuarto y quinto de la tabla, a los renglones segundo y tercero, deduciríamos que el berilio y el aluminio son semimetales. Pero los valores de energía promedio de electrón de valencia para el berilio (0.90) y el aluminio (0.92) indican con claridad que esos elementos deben ser metales. Esto coincide con la observación que ambos elementos presentan todas las propiedades características de un metal: tienen brillo metálico, son buenos conductores del calor y la electricidad y los dos son maleables y dúctiles.

Hay dos factores que, en general, contribuyen al comportamiento metálico. Debe ser fácil sacar a los electrones de valencia, y la separación de energías entre las subcapas de valencia debe ser pequeña. La energía promedio de los electrones de valencia es una medida adecuada de ambos efectos. Ambos son necesarios en el comportamiento de los metales. La tendencia de mayor metalicidad al bajar por un grupo también es consecuencia de los valores de la energía promedio. El carbono es un no metal, pero al bajar por el grupo IVA, pasando por el Si, Ge, Sn y Pb, aumenta el comportamiento metálico. Esto es reflejo de dos cosas: los electrones cada vez son más fáciles de sacar, y las subcapas de valencia tienen energías cada vez más próximas.

**Pregunta de repaso**

¿Por qué aumentan los valores de energía promedio de electrón de valencia al ir de izquierda a derecha por un periodo, y de abajo hacia arriba de un grupo de la tabla periódica? ¿Hay alguna otra propiedad periódica que tenga esas tendencias?

## TÉRMINOS CLAVE

Amplitud
Espectros atómicos
Energía promedio del electrón de valencia (EPEV)
Modelo de Bohr
Radio covalente
Radiación electromagnética
Configuración electrónica
Espectro de emisión
Energía de primera ionización
Frecuencia
Reglas de Hund
Isoelectrónico
Carácter metálico
Radio metálico
Carácter no metálico
Núcleo
Orbitales
Partículas
Espectroscopia de fotoelectrones
Fotones
Cuantizado
Capa
Modelo de capas
Espectro
Giro
Subcapa
Metales de transición
Electrones de valencia
Longitud de onda
Ondas

## PROBLEMAS

### Estructura del átomo

1. La electricidad estática se origina por la acumulación de carga en un material. Si se frotan lana y una pieza de hule, el hule se carga negativamente, y la lana positivamente. Con el modelo de capas para la estructura el átomo, explique la electricidad estática.
2. En un libro de química publicado en 1922 se propuso un modelo del átomo basado sólo en dos partículas subatómicas: electrones y protones. Todos los protones, y algunos de los electrones, se concentraban en el núcleo de un átomo. Los demás electrones giraban en torno al núcleo. La cantidad de protones en el núcleo era igual a la masa del átomo. La carga del núcleo era igual a la cantidad de protones menos la cantidad de electrones en él. Se agregaban, entonces, los electrones suficientes para neutralizar la carga del núcleo. Use este modelo para calcular la cantidad de protones y electrones en un átomo neutro de flúor, F, y en un ion fluoruro, $F^-$. Compare este cálculo con lo que se obtiene suponiendo que el núcleo está formado por protones y neutrones.
3. La carga de un solo electrón es $1.60217733 \times 10^{-19}$ coulomb. Calcule la carga de una mol de electrones, y compare su resultado con la constante de Faraday, en la tabla B–1 del apéndice B.

### Partículas y ondas

4. Describa la diferencia entre una partícula y una onda.
5. Para examinar la relación entre frecuencia, longitud de onda y velocidad de una onda, imagine que está sentado en un cruce de ferrocarril, viendo pasar un tren formado por furgones de 45 pies de longitud. Además, suponga que cada furgón tarda 1.0 segundos en pasar frente a usted. Calcule la "frecuencia" de los furgones y el producto de la "longitud de onda" de 45 pies por esa frecuencia. Pase la respuesta a millas por hora.
6. Una octava de la escala musical corresponde a un cambio de frecuencia de una nota en un factor de 2. Si una nota de 440 hertz es la, entonces el la de la siguiente octava superior tiene una frecuencia de 880 hertz. ¿Qué sucede con la longitud de onda de las notas cuando su frecuencia aumentan con un factor igual a 2? ¿Qué sucede con la velocidad con la que el sonido llega a sus oídos?
7. El oído humano puede oír ondas sonoras con frecuencias entre unos 20 y 20,000 hertz. Si la velocidad del sonido es 340.3 metros por segundo al nivel del mar, ¿cuál es la longitud máxima de las ondas que puede percibir el oído humano?

### Luz y otras formas de radiación electromagnética

8. Calcule la longitud de onda, en metros, de la luz azul verdosa, cuya frecuencia es $5.0 \times 10^{14}$ ciclos por segundo.
9. Calcule la frecuencia de la luz roja cuya longitud de onda es 700 nanómetros.
10. ¿Cuál tiene mayor longitud de onda, la luz roja o la luz azul?
11. ¿Qué tiene mayor frecuencia, las ondas de radio o las microondas?
12. En un campo magnético de 2.35 teslas, los núcleos de $^{13}C$ absorben radiación electromagnética cuya frecuencia es 25.147 MHz. Calcule la longitud de onda de esta radiación. ¿A qué región del espectro electromagnético pertenece?
13. Se ha definido al metro como 1,650,763.73 longitudes de onda de la raya rojo–naranja del espectro de emisión del $^{86}Kr$. Calcule la frecuencia de esa radiación. ¿En qué parte del espectro electromagnético está?

### Espectros atómicos

14. Las burbujas de jabón tienen colores porque reflejan la luz de longitudes de onda iguales al espesor de sus paredes. ¿De qué frecuencia es la luz reflejada por una burbuja de jabón de 6 nanómetros de espesor?
15. El azul de metileno, $C_{16}H_{18}ClN_3S$ absorbe luz con más intensidad a 668 y 609 nanómetros. ¿De qué color es la luz que absorbe este colorante?
16. Las sales de sodio emiten una luz amarillo–anaranjada característica cuando se ponen en la llama de un mechero Bunsen. Ese color se debe a dos bandas angostas de radiación, cuyas longitudes de onda son 588.9953 y 589.5923 nm. Calcule las frecuencias de esas rayas de emisión.

### Cuantización de la energía

17. ¿Qué lleva más energía, la radiación ultravioleta o la infrarroja?
18. ¿Qué transporta más energía, la luz amarilla de longitud de onda de 580 nm o la luz verde de longitud de onda de 660 nm?
19. Haga una lista de las cuatro rayas de la región visible del espectro del hidrógeno, en orden de energía creciente.
20. Calcule la energía, en joules, de la radiación del espectro de emisión del átomo de hidrógeno cuya longitud de onda es 656.3 nm.
21. Calcule la energía, en joules, de una sola partícula de radiación emitida por un radioaficionado, que transmite con longitud de onda de 10 m.
22. Las moléculas de $Cl_2$ se pueden disociar y formar átomos de cloro, si absorben radiación electromagnética. Se necesitan 243.4 kJ de energía para romper los enlaces de una mol de moléculas de $Cl_2$. ¿Cuál es la longitud de onda de la radiación cuya energía es la necesaria para descomponer una molécula de $Cl_2$ en dos átomos de cloro? ¿En qué parte del espectro se encuentra esa longitud de onda?

### Energía de primera ionización

23. Según el modelo de capas, ¿por qué la energía de primera ionización del Cl es menor que la del F?
24. Estime la energía de primera ionización del Br, sólo usando el modelo de capas.
25. Si se saca un solo electrón de un átomo de Li, el catión resultante $Li^+$ sólo tiene dos electrones, ambos en la capa $n = 1$. En este estado se parece mucho a un átomo de He. ¿Cómo cree usted que se compare la energía de ionización del $Li^+$ con la de un átomo de helio? Explique sus deducciones.

26. Si se agrega un solo electrón a un átomo de F, el ion negativo $F^-$ que resulta tiene un total de 8 electrones de valencia en la capa $n = 2$. En este estado, se parece mucho a un átomo de Ne. ¿Cómo espera usted que se compare la energía de ionización del $F^-$ con la de un átomo de Ne? Explique sus deducciones.
27. Deduzca el orden de valores de las energías de primera ionización para los átomos de Br, Kr y Rb. Explique sus argumentos.
28. Escriba ecuaciones químicas balanceadas, como explicamos en la sección 3.22, de las reacciones que se efectúan cuando se miden las energías de primera, segunda, tercera y cuarta ionización del aluminio.
29. Explique por qué se necesita energía para sacar a un electrón de un átomo aislado en fase gaseosa.
30. Describa la tendencia general de las energías de primera ionización al ir de izquierda a derecha por el segundo renglón de la tabla periódica.
31. Describa la tendencia general en las energías de primera ionización, al ir de arriba a abajo por una columna de la tabla periódica.
31. Explique por qué la energía de primera ionización del B es menor que la del Be, y por qué la energía de primera ionización del O es menor que la del N.
33. Explique por qué la energía de primera ionización del hidrógeno es tan grande en comparación con la de primera ionización del sodio.
34. Ordene los siguientes elementos por energías de primera ionización crecientes:
    a) Li b) Be c) F d) Na
35. ¿Cuál de los siguientes elementos debe tener la mayor energía de primera ionización?
    a) B b) C c) N d) Mg e) Al
36. ¿Cuál de los siguientes elementos debe tener la menor energía de primera ionización?
    a) Mg b) Ca c) Si d) S e) Se

## Espectroscopia de fotoelectrones

Las preguntas 37 a 41 se deben responder en orden.

37. ¿Por qué dos de los tres picos del espectro de fotoelectrones del neón se asignan a la capa $n = 2$ y no a la capa $n = 1$? ¿En qué se basa la hipótesis de que el pico de 84.0 MJ/mol corresponde a electrones de la capa $n = 1$?
38. Haga un esquema aproximado de los espectros de fotoelectrones del Ti y del V. Escriba las intensidades relativas de los picos.
39. ¿Qué elemento cree usted que debe originar el espectro de fotoelectrones de la figura 3P.1? Explique por qué.

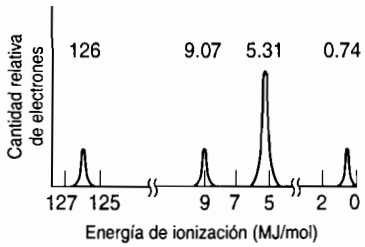



**FIGURA 3P.1**

40. Use las energías de ionización de la siguiente tabla, para el Li, Na y Ar para deducir el espectro de fotoelectrones del K.

| | *Energía de ionización (MJ/mol)* | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *Elemento* | *1s* | *2s* | *2p* | *3s* | |
| Li | 6.26 | 0.52 | | | |
| Na | 104 | 6.84 | 3.67 | 0.50 | |
| Ar | 309 | 31.5 | 24.1 | 2.82 | 1.52 |

a) Primero examine las tres primeras capas (18 electrones) del K. Para esos 18 electrones indique las energías relativas de los picos, y sus intensidades relativas.
b) Si el 19° electrón del K está en la capa $n = 4$, ¿se acercaría más la energía de ionización a 0.42, a 1.4 o a 2.0 MJ/mol? Explique por qué. (Sugerencia: compare con el Na y el Li.) Trace un espectro fotoelectrónico deducido de esta hipótesis.
c) Si el 19° electrón del K se encuentra en la tercera subcapa de la capa $n = 3$, ¿se acercaría más la energía de ionización a 0.42, a 1.4 o a 2.0 MJ/mol? Explique por qué. (Sugerencia: compare con el Ar.) Trace un espectro de fotoelectrones deducido, basado en esta hipótesis.
d) Dado el espectro correcto de fotoelectrones del K (figura 3P.2), deduzca si el 19° electrón del K se encuentra en la capa $n = 4$ o en la capa $n = 3$. Explique sus argumentos.

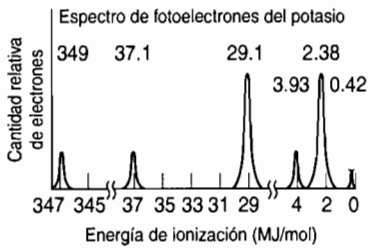



**FIGURA 3P.2**

41. Identifique al elemento cuyo espectro de fotoelectrones se ve en la figura 3P.3. (Nota: en esa figura se ha omitido el pico debido a los electrones 1*s*.)

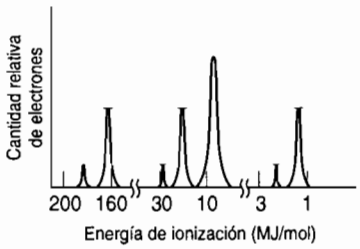



**FIGURA 3P.3**

## Capas y subcapas de orbitales.

42. Describa lo que sucede con la diferencia entre las energías de las subcapas a medida que el valor de $n$ se hace más grande.
43. ¿Qué sucede con la cantidad de subcapas cuando el valor de $n$ se hace más grande?
44. Determine la cantidad de subcapas en las capas $n = 3$ y $n = 4$.
45. Calcule la cantidad máxima de electrones en las capas $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$ y $n = 4$.
46. Calcule la cantidad máxima de electrones que puede haber en una subcapa 4*d*.
47. Calcule la cantidad máxima de electrones no apareados que se pueden colocar en una subcapa 5*d*.
48. Explique por qué la diferencia entre los números atómicos de elementos adyacentes en una columna vertical, o grupo, de la tabla periódica, puede ser 8, 18 o 32.

## Energías relativas de orbitales atómicos

49. ¿Cuál de los siguientes conjuntos de subcapas del itrio tiene el orden correcto por energía creciente?
    a) $3d$, $4s$, $4p$, $5s$, $4d$ b) $3d$, $4s$, $4p$, $4d$, $5s$
    c) $4s$, $3d$, $4p$, $5s$, $4d$ d) $4s$, $3d$, $4p$, $4d$, $5s$
50. ¿Cuál de los siguientes órdenes de llenado de orbitales es incorrecto?
    a) $3s$, $4s$, $5s$ b) $5s$, $5p$, $5d$ c) $5s$, $4d$, $5p$
    d) $6s$, $4f$, $5d$ e) $6s$, $5f$, $6p$
51. A medida que se llenan los orbitales, los $6p$ ¿inmediatamente después de cuál orbital se llenan?
    a) $4f$ b) $5d$ c) $6s$ d) $7s$

## Configuraciones electrónicas

52. Describa las regiones de la tabla periódica en la que se llenan las subcapas *s, p, d* y *f*.
53. Escriba las configuraciones electrónicas de los elementos del tercer renglón de la tabla periódica.
54. Mediante líneas rectas y flechas, dibuje el diagrama de orbitales para la configuración electrónica del átomo de nitrógeno.
55. Mediante líneas rectas y flechas, trace el diagrama de orbitales para la configuración electrónica del níquel.
56. La configuración electrónica del Si es $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^x$. ¿Cuál de los siguientes es $x$?
    a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 6
57. ¿Cuál de las siguientes configuraciones electrónicas del carbono satisface las reglas de Hund?
    a) $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ $\underset{}{\overset{\uparrow}{\underline{\phantom{x}}}}\ \underset{2p}{\overset{\downarrow}{\underline{\phantom{x}}}}\ \underline{\phantom{x}}$
    b) $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ $\underset{}{\overset{\uparrow}{\underline{\phantom{x}}}}\ \underset{2p}{\overset{\uparrow}{\underline{\phantom{x}}}}\ \underline{\phantom{x}}$
    c) $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ $\underset{}{\overset{\uparrow}{\underline{\phantom{x}}}}\ \underset{2p}{\underline{\phantom{x}}}\ \overset{\downarrow}{\underline{\phantom{x}}}$
    d) $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ $\underset{}{\overset{\uparrow\downarrow}{\underline{\phantom{x}}}}\ \underset{2p}{\underline{\phantom{x}}}\ \underline{\phantom{x}}$
58. ¿Cuál de las siguientes es la configuración electrónica correcta del ion $P^{3-}$?
    a) [Ne] b) [Ne] $3s^2$ c) [Ne] $3s^2\ 3p^3$ d) [Ne] $3s^2\ 3p^6$
59. ¿Cuál de las siguientes es la configuración electrónica correcta del ion bromuro, $Br^-$?
    a) [Ar] $4s^2\ 4p^5$ b) [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^5$ c) [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$
    d) [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^1$
60. Determine la cantidad de electrones en la tercera capa de un átomo de vanadio.
61. Determine la cantidad de electrones en los orbitales *s* del ion $Ti^{2+}$.
62. Se predice, teóricamente, que el elemento con número atómico 114 será el más estable entre los elementos 103 al 114 mismo. Con base en su configuración electrónica, ¿en cuál grupo de la tabla periódica debe estar el elemento 114?
63. ¿Cuál es el primer elemento en tener electrones $4d$ en su configuración electrónica?
    a) Ca b) Sc c) Rb d) Y e) La
64. ¿Cuál de los siguientes átomos neutros tiene la cantidad máxima de electrones no apareados?
    a) Na b) Al c) Si d) P e) S
65. ¿Cuál de los siguientes iones tiene 5 electrones no apareados?
    a) $Ti^{4+}$ b) $Co^{2+}$ c) $V^{3+}$ d) $Fe^{3+}$ e) $Zn^{2+}$

## La tabla periódica

66. Describa algunas de las pruebas con las que se podría justificar el argumento que la tabla periódica moderna se basa en semejanzas en las propiedades químicas de los elementos.
67. Describa algunas de las pruebas con las que se podría refutar el argumento que los elementos en los grupos de la tabla periódica moderna tienen configuraciones electrónicas semejantes.
68. Determine el renglón y la columna de la tabla periódica en el que cabe esperar que esté el primer elemento en tener electrones $3d$ en su configuración electrónica.
69. Determine el renglón y la columna de la tabla periódica en el que cabe esperar que esté el elemento que tiene 5 electrones más que el gas raro kriptón.
70. Determine el grupo de la tabla periódica al que pertenece un elemento con la siguiente configuración electrónica:

$$[X] \quad 1s^2\, 2s^2\, 2p^6\, 3s^2\, 3p^6\, 4s^2\, 3d^{10}\, 4p^6\, 5s^2\, 4d^{10}\, 5p^3$$

71. ¿A cuál grupo de la tabla periódica debe pertenecer el elemento 119, cuándo y si es que se descubre?
72. ¿Cuáles de los siguientes iones no tienen la configuración electrónica del argón?
    a) $Ga^{3+}$ b) $Cl^-$ c) $P^{3-}$ d) $Sc^{3+}$ e) $K^+$
73. ¿Cuál de los siguientes iones tiene la configuración electrónica [Ar] $3d^4$?
    a) $Ca^{2+}$ b) $Ti^{2+}$ c) $Cr^{2+}$ d) $Mn^{2+}$ e) $Fe^{2+}$

## Tamaños de los átomos: radios metálicos

74. Describa con detalle lo que sucede con los tamaños de los átomos al bajar por una columna de la tabla periódica.
75. Describa con detalle lo que sucede con los tamaños de los átomos al recorrer un renglón de la tabla periódica de izquierda a derecha.
76. Durante algún tiempo se expresó el tamaño de un átomo en angstroms, porque el radio de un átomo característico es más o menos 1 angstrom (Å). Hoy se expresan en una diversidad de unidades. Si el radio de un átomo de oro es 1.442 Å, y 1 Å equivale a $10^{-8}$ cm, ¿cuál es el radio de ese átomo en nanómetros y en picómetros?
77. ¿Cuál de los siguientes átomos tiene el diámetro menor?
    a) Na b) Mg c) Al d) K e) Ca

## Tamaños de átomos: radios covalentes

78. Explique por qué el radio covalente de un átomo es menor que su radio metálico.
79. ¿Cuál de los siguientes átomos tiene el radio covalente más grande?
    a) N b) O c) F d) P e) S

## Tamaños de átomos: radios iónicos

80. Explique cómo se pueden usar los valores de los radios iónicos, y por qué es importante esa información.
81. Describa lo que sucede con el radio de un átomo cuando se le quitan electrones para formar un ion positivo. Describa lo que sucede con el radio del átomo, cuando se le agregan electrones para formar un ion negativo.
82. Deduzca el orden de radios crecientes para los iones siguientes: $H^-$, $F^-$, $Cl^-$, $Br^-$ e $I^-$. Compare su pronóstico con los datos de esos iones en el apéndice B.4. Explique las diferencias que hayan entre sus deducciones y los valores experimentales.

### Tamaños relativos de los átomos y sus iones

83. En el apéndice B.4, busque los radios covalentes de los átomos de magnesio y de azufre, y los radios iónicos del $Mg^{2+}$ y el $S^{2-}$. Explique por qué los iones $Mg^{2+}$ son menores que los $S^{2-}$, no obstante que los átomos de magnesio son mayores que los de azufre.
84. Explique por qué el radio de un ion $Pb^{2+}$, 0.120 nm, es mucho mayor que el de un ion $Pb^{4+}$, 0.084 nm.
85. Deduzca los tamaños relativos de los iones $Fe^{2+}$ y $Fe^{3+}$; esos iones se pueden encontrar en varias proteínas, como la hemoglobina, la mioglobina y los citocromos.

### Tendencias en los radios iónicos

86. Clasifique los siguientes átomos en grupos isoelectrónicos.
    a) $N^{3-}$ b) Ar c) $F^-$ d) Ne e) $P^{3-}$
    f) $Ca^{2+}$ g) $Al^{3+}$ h) $Si^{4+}$ i) $Na^+$ j) $S^{2-}$
    k) $Cl^-$ l) $O^{2-}$ m) $K^+$ n) $Mg^{2+}$
87. ¿Cuál de los siguientes grupos contiene conjuntos de átomos o iones que son isoelectrónicos?
    a) $B^{3+}$, $C^{4+}$, $H^+$, He b) $Na^+$, Ne, $N^{3+}$, $O^{2-}$
    c) $Mg^{2+}$, $F^-$, $Na^+$, $O^{2-}$ d) Ne, Ar, Xe, Kr
    e) $O^{2-}$, $S^{2-}$, $Se^{2-}$, $Te^{2-}$
88. Deduzca cuál de los iones es menor: $Al^{3+}$ o $Mg^{2+}$. Explique por qué.
89. ¿Cuál de los iones siguientes tiene el radio máximo?
    a) $Na^+$ b) $Mg^{2+}$ c) $S^{2-}$ d) $Cl^-$ e) $Se^{2-}$
90. ¿Cuál de los siguientes átomos o iones es el menor?
    a) Na b) Mg c) $Na^+$ d) $Mg^{2+}$ e) $O^{2-}$
91. ¿Cuál de los siguientes iones tiene el radio mínimo?
    a) $K^+$ b) $Li^+$ c) $Be^{2+}$ d) $O^{2-}$ e) $Fe^-$
92. ¿Cuál de los siguientes iones isoelectrónicos es el mayor?
    a) $Mn^{7+}$ b) $P^{3-}$ c) $S^{2-}$ d) $Sc^{3+}$ e) $Ti^{4+}$

### Energías de segunda, tercera, cuarta y mayores ionizaciones

93. ¿Cuál de los siguientes átomos o iones tiene la máxima energía de ionización?
    a) P b) $P^+$ c) $P^{2+}$ d) $P^{3+}$ e) $P^{4+}$
94. Explique por qué la energía de segunda ionización del sodio es mucho mayor que su energía de primera ionización.
95. ¿Cuál es la configuración electrónica más probable del elemento que tiene las siguientes energías de ionización?

    1ª EI = 578 kJ/mol
    2ª EI = 1,817
    3ª EI = 2,745
    4ª Ei = 11,577
    5ª EI = 14,831

    a) [Ne] b) [Ne] $3s^1$ c) [Ne] $3s^2$
    c) [Ne] $3s^2\ 3p^1$ e) [Ne] $3s^2\ 3p^2$ f) [Ne] $3s^2\ 3p^3$
96. ¿Cuál de las siguientes energías de ionización es la mayor?
    a) 1ª del Ba b) 1ª del Mg c) 2ª del Ba
    d) 2ª del Mg e) 3ª del Al f) 3ª del Mg
97. ¿Cuál de los siguientes elementos debe tener la máxima energía de segunda ionización?
    a) Na b) Mg c) Al d) Si e) P

98. ¿Cuál de los siguientes elementos debe tener la máxima energía de tercera ionización?
a) B b) C c) N d) Mg e) Al
99. Escriba los siguientes elementos en orden de energía de segunda ionización creciente.
a) Li b) Be c) Na d) Mg e) Ne
100. Algunos elementos, como el estaño y el plomo, tienen más de un ion común. Mediante configuraciones electrónicas describa cuáles son los iones más probables del Sn y del Pb.
101. Explique, mediante configuraciones electrónicas, por qué el hierro forma los iones $Fe^{2+}$ y $Fe^{3+}$.

## Energía promedio de electrón de valencia (EPEV)

102. ¿Por qué es más probable que el Be forme $Be^{2+}$ y no que el O forme $O^{2+}$?
103. Use la tabla 3.4 para calcular la energía promedio de electrón de valencia para el B y el F. Compare sus resultados con los valores de la figura 3.27.
104. Sin ver la figura 3.27, ordene lo siguiente por energía promedio de electrón de valencia creciente.
a) P, Mg, Cl b) S, O, Se, F c) K, P, O

## Problemas integrados

105. Las determinaciones más recientes asignan valores aproximados de $10^{-10}$ metros para el radio de un átomo, y $10^{-14}$ metros para el radio del núcleo de un átomo. Calcule la fracción del volumen total de un átomo que es, en esencia, espacio vacío.
106. ¿Cuál es la relación entre las cargas interiores de los átomos en el tercer período, y sus radios atómicos?
107. Examine los siguientes iones y átomos: $O^{2-}$, $F^-$, Ne, $Na^+$ y $Mg^{2+}$. Ordénelos por energía de ionización creciente. También por radio creciente. Ahora examine los siguientes átomos: O, F, Ne, Na y Mg. Ordénelos por energía de ionización creciente, y también por radio creciente.
108. En química se describen las sustancias desde tres puntos de vista: macroscópico, microscópico o atómico, y simbólico. Describa al aluminio desde esas tres perspectivas.
109. Compare y diga qué es igual y qué es distinto en el modelo de capas del oxígeno, obtenido a partir de las energías de primera ionización, tabla 3.3, y el modelo mecánico cuántico desarrollado a partir de datos de espectroscopia de fotoelectrones, tabla 3.4.
110. A continuación vemos dos modelos *hipotéticos* de capas, para un átomo de litio.

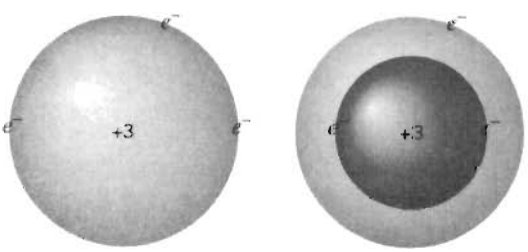



**FIGURA 3P.4**

a) Con el modelo 1 deduzca cuál es la relación (mayor, menor o igual) entre la energía de primera ionización del Li y la del He. Explique por qué.
b) Con el modelo 2 deduzca cuál es la relación (mayor, menor o igual) entre la energía de primera ionización del Li y la del He. Explique por qué.
c) Vea la tabla 3.3 para decidir cuál modelo coincide más con la energía de ionización observada para el Li. Explique sus argumentos.

111. Los siguientes átomos e iones tienen la misma estructura electrónica: son isoelectrónicos:

$$Ar \qquad S^{2-} \qquad K^{+}$$

Ordénelos por energía de primera ionización creciente. Ordénelos por radios atómicos crecientes. Explique sus argumentos.

**Las preguntas 112 a 117 se relacionan con los siguientes datos:** Un átomo con igual cantidad de electrones con spin "↑" que con spin "↓" se llama **diamagnético**, y el átomo es repelido por un campo magnético. En este caso se dice que todos los electrones están "apareados". Si no es así, esto es, si hay electrones no apareados, El átomo es atraído hacia un campo magnético, y se llama **paramagnético**. La fuerza de atracción es una cantidad experimental llamada momento magnético. La magnitud del **momento magnético**, medida en magnetones, se relaciona con, pero no es proporcional a, la cantidad de electrones no apareados presentes. En otras palabras, cuanto más electrones no apareados haya, el momento magnético es mayor. A continuación vemos algunos datos experimentales que midió un investigador del fenómeno:

**TABLA I Momentos magnéticos de varios elementos**

| *Elemento* | *Tipo* | *Momento magnético (magnetones)* |
|---|---|---|
| H | Paramagnético | 1.7 |
| He | Diamagnético | 0 |
| B | Paramagnético | 1.7 |
| C | Paramagnético | 2.8 |
| N | Paramagnético | 3.9 |
| O | Paramagnético | 2.8 |
| Ne | Diamagnético | 0 |

112. ¿Por qué se dice que los electrones están "apareados" cuando hay cantidades iguales de electrones con giro # que con giro $?
113. ¿Cuántos electrones no apareados tienen los siguientes átomos?
a) C b) N c) O d) Ne e) F
114. ¿Cuántos "pares" de electrones hay en una capa *p* "llena"?
115. Con base en lo que muestra la tabla I, deduzca los resultados de un experimento de Stern–Gerlach con cada uno de esos átomos.
116. Se sabe que un ion, $X^{2+}$, es de un metal de la primera serie de transición. El ion es paramagnético y tiene 4 electrones no apareados. ¿Cuáles dos elementos podría ser *X*?
117. El elemento *Z* es diamagnético. Su ion más común es $Z^{2+}$. El elemento tiene el penúltimo valor (del mayor al menor) de energía de primera ionización en su grupo. La energía necesaria para sacar un electrón del $Z^{2+}$ es extremadamente alta. Identifique al elemento *Z*. Escriba la fórmula química de los compuestos iónicos que forma $Z^{2+}$ con los iones $O^{2-}$ y con $Cl^{-}$.

CAPÍTULO

3

# TEMAS ESPECIALES

3A.1 Reglas de las combinaciones permitidas de números cuánticos
3A.2 Capas y subcapas de orbitales

## 3A.1 REGLAS DE LAS COMBINACIONES PERMITIDAS DE NÚMEROS CUÁNTICOS

La ventaja del modelo mecánico cuántico del átomo, desarrollado por Erwin Schrödinger en 1926, es que consiste en ecuaciones matemáticas llamadas *funciones de onda* que satisfacen los requisitos impuestos al comportamiento de los electrones. La desventaja es que es difícil imaginar un modelo físico de electrones como si fueran ondas.

En el modelo de Schrödinger se supone que el electrón es una onda, y se trata de describir las regiones del espacio, u **orbitales**, donde es más probable encontrar a los electrones. En lugar de tratar de decir dónde está un electrón en cualquier momento, el modelo de Schrödinger describe la probabilidad de que un electrón se encuentre en determinada región del espacio en determinado momento. Ese modelo ya no dice dónde está el electrón; lo que dice es dónde podría estar.

Según el modelo, el electrón puede ocupar el espacio tridimensional. En consecuencia se requieren tres coordenadas, o tres **números cuánticos**, para describir los orbitales donde se pueden encontrar los electrones. Las tres coordenadas que se originan en las ecuaciones de onda de Schrödinger son los números cuánticos principal, $n$, angular, $l$ y magnético, $m$. Con esas cantidades se describe el tamaño, la forma y la orientación de los orbitales de un átomo en el espacio.

El **número cuántico principal, $n$,** describe el tamaño del orbital. Por ejemplo, los orbitales con $n = 2$ son mayores que con $n = 1$. Como tienen cargas eléctricas opuestas, son atraídos hacia el núcleo del átomo. En consecuencia, se debe absorber energía para excitar un electrón desde un orbital cercano al núcleo ($n = 1$) a otro más alejado del núcleo ($n = 2$ o más). En consecuencia e indirectamente, el número cuántico principal describe la energía de un orbital.

El **número cuántico angular, $l$**, o *número cuántico de momento angular,* describe la forma del orbital. Esas formas se describen mejor como esférica, cuando $l = 0$, polar, cuando $l = 1$, o trébol, cuando $l = 2$, como se ve en la figura 3A.1. Hasta pueden asumir formas más complicadas, a medida que aumenta el valor del número cuántico angular.

La esfera ($l = 0$) sólo puede tener una orientación en el espacio. Sin embargo, los orbitales en forma polar ($l = 1$) o en trébol ($l = 2$), pueden apuntar en direcciones distintas. Por eso se necesita un tercer número cuántico, llamado **número cuántico magnético, $m$**, para describir la orientación en el espacio de determinado orbital. Se llama *magnético* porque se observó por primera vez el efecto de las distintas orientaciones de los orbitales en presencia de un campo magnético.

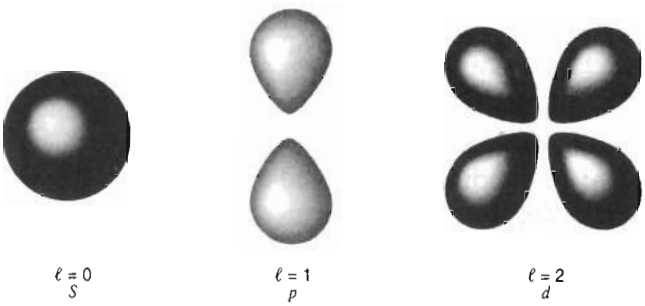



**FIGURA 3A.1** El número cuántico angular especifica la forma del orbital. Cuando $l$ = 0, el orbital es esférico. Cuando $l$ = 1 es polar. Cuando $l$ = 2, el orbital tiene la forma de un trébol.

Los espectros atómicos indican que los orbitales de un átomo se cuantifican. Por ello, necesitamos un conjunto de reglas que limiten las posibles combinaciones de los números cuánticos $n$, $l$ y $m$.

### Reglas de las combinaciones permitidas de números cuánticos

- Los tres números cuánticos, $n$, $l$ y $m$, que describen un orbital, son enteros: 0, 1, 2, 3, etcétera.
- El número cuántico principal, $n$, no puede ser cero. Los valores permitidos para $n$ son, en consecuencia, 1, 2, 3, 4, etcétera.
- El número cuántico angular, $l$, puede ser cualquier entero entre 0 y $n - 1$. Por ejemplo, si $n = 3$, $l$ puede ser 0, 1 o 2.
- El número cuántico magnético, $m$, puede ser cualquier entero entre $-l$ y $+l$. Por ejemplo, si $l = 2$, $m$ puede ser −2, −1, 0, +1 o +2.

---

**Pregunta de repaso**

Explique por qué se requieren 3 números cuánticos para describir un orbital. ¿Qué propiedad de la estructura tridimensional de un orbital especifica cada uno de esos números cuánticos?

---

Para demostrar cómo se aplican las reglas anteriores, generaremos el conjunto de combinaciones permitidas de los números cuánticos $n$, $l$ y $m$ cuando $n = 3$. Según la segunda regla, el número cuántico angular $l$ puede ser cualquier entero entre 0 y $n - 1$. Así, si $n = 3$, $l$ puede ser 0, 1 o 2. En la tercera regla se limita al número cuántico magnético $m$ a los enteros entre $-l$ y $+l$. Así, cuando $l = 0$, $m$ debe ser 0. Cuando $l = 1$, $m$ puede ser −1, 0 o +1. Cuando $l = 2$, $m$ puede ser −2, −1, 0, +1 o +2. Las combinaciones permitidas de $n$, $l$ y $m$ cuando $n = 3$, se limitan, en consecuencia, a los siguientes valores:

| $n$ | $l$ | $m$ | |
|---|---|---|---|
| 3 | 0 | 0 | $3s$ |
| 3 | 1 | −1 | |
| 3 | 1 | 0 | $3p$ |
| 3 | 1 | +1 | |
| 3 | 2 | −2 | |
| 3 | 2 | −1 | |
| 3 | 2 | 0 | $3d$ |
| 3 | 2 | +1 | |
| 3 | 2 | +2 | |

## 3A.2 CAPAS Y SUBCAPAS DE ORBITALES

Los orbitales que tienen el mismo valor de número cuántico principal forman una capa. Los orbitales dentro de una capa se dividen en **subcapas** que tienen el mismo valor de número cuántico angular. Se acostumbra describir la capa y la subcapa a las que pertenece un orbital mediante una clave de dos caracteres, como por ejemplo $2p$ o $4f$. El primer carácter indica la capa ($n = 2$ o $n = 4$). El segundo identifica la subcapa. Por convención, se usan las siguientes letras minúsculas para identificar las diversas subcapas:

| | |
|---|---|
| $s$ | $l = 0$ |
| $p$ | $l = 1$ |
| $d$ | $l = 2$ |
| $f$ | $l = 3$ |

Aunque las primeras cuatro letras, $s$, $p$, $d$ y $f$ no tienen orden alguno, en adelante se asignan en orden alfabético: $g$, $h$, etcétera. En la figura 3A.2 se ven algunas de las combinaciones permitidas de los números cuánticos $n$ y $l$:

**FIGURA 3A.2** Sólo se permiten ciertas combinaciones de número cuántico principal ($n$) y número cuántico angular ($l$).

La tercera regla que limita las combinaciones permitidas de los números cuánticos $n$, $l$ y $m$, tiene una consecuencia importante. Hace que la cantidad de subcapas de una capa sea igual al número cuántico principal de la capa. Por ejemplo, la capa $n = 3$ contiene 3 subcapas: los orbitales $3s$, $3p$ y $3d$.

Veamos algunas de las combinaciones posibles de los números cuánticos $n$, $l$ y $m$. Sólo hay un orbital en la capa $n = 1$, porque sólo hay una forma en la que una esfera se puede orientar en el espacio. La única combinación permitida de números cuánticos con $n = 1$ es la siguiente:

| $n$ | $l$ | $m$ | |
|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 0 | $1s$ |

En la capa $n = 2$ hay 4 orbitales:

| $n$ | $l$ | $m$ | |
|---|---|---|---|
| 2 | 0 | 0 | $2s$ |
| 2 | 1 | −1 | $2p$ |
| 2 | 1 | 0 | $2p$ |
| 2 | 1 | 1 | $2p$ |

Sólo hay un orbital en la subcapa $2s$, pero hay 3 orbitales en la subcapa $2p$, porque hay 3 direcciones hacia donde puede apuntar un orbital $p$. Uno de esos orbitales se orienta en el eje $x$, otro en el eje $y$ y el tercero en el eje $z$, en un sistema de coordenadas, como se ve en la figura 3A.3. Por esta razón, a los orbitales se les llama $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$.

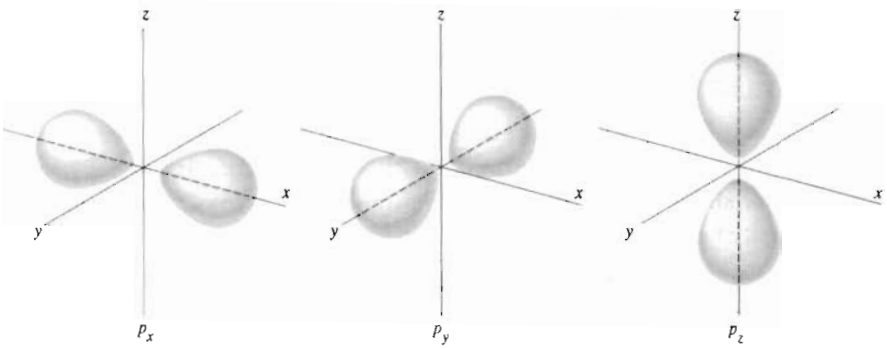



**FIGURA 3A.3** Cuando el número cuántico angular ($l$) es 1, hay tres valores posibles del número cuántico magnético ($m$). Los tres valores de $m$ corresponden a las 3 orientaciones distintas de los orbitales en el espacio.

En la capa $n = 3$ hay 9 orbitales:

| $n$ | $l$ | $m$ | |
|---|---|---|---|
| 3 | 0 | 0 | $3s$ |
| 3 | 1 | −1 | |
| 3 | 1 | 0 | $3p$ |
| 3 | 1 | 1 | |
| 3 | 2 | −2 | |
| 3 | 2 | −1 | |
| 3 | 2 | 0 | $3d$ |
| 3 | 2 | 1 | |
| 3 | 2 | 2 | |

Hay un orbital en la subcapa $3s$ y 3 en la subcapa $3p$. Sin embargo, la capa $n = 3$ también tiene orbitales $3d$.

Las 5 orientaciones distintas de orbitales en la subcapa $3d$ se ven en la figura 3A.4. Uno de los orbitales está en el plano $xy$ de un sistema de coordenadas $xyz$, y se llama orbital $3d_{xy}$. Los orbitales $3d_{xz}$ y $3d_{yz}$ tienen la misma forma, pero están entre los ejes del sistema coordenado que definen a los planos $xz$ y $yz$. El cuarto orbital de esa subcapa está a lo largo de los ejes $x$ y $y$, y se llama orbital 3 $d_{x^2-y^2}$. La mayor parte del espacio ocupado por el quinto orbital está a lo largo del eje $z$, y se llama orbital 3 $d_{z^2}$.

La relación entre la cantidad de orbitales en una capa y el número cuántico principal de la misma se puede comprender si se observa que hay un orbital en la capa $n = 1$, cuatro en la capa $n = 2$, nueve en la capa $n = 3$ y así sucesivamente. Así, la cantidad de orbitales en una capa es el cuadrado del número cuántico principal: $1^2 = 1$, $2^2 = 4$, $3^2 = 9$. La relación entre la cantidad de orbitales en una subcapa y el número cuántico angular de la misma se puede deducir observando que hay un orbital en una subcapa $s$ ($l = 0$), tres en una subcapa $p$ ($l = 1$) y 5 en una subcapa $d$ ($l = 2$). Entonces, la cantidad de orbitales en una subcapa es $2(l) + 1$.

Todo lo que hemos hecho hasta ahora es describir una serie de orbitales en donde se colocan los electrones. Es importante recordar que en un orbital se pueden poner hasta dos electrones. En consecuencia, se necesita un cuarto número cuántico para diferenciar entre esos electrones. Se el llamado **número cuántico spin** ($s$), o giro, porque los electrones se comportan como si estuvie-

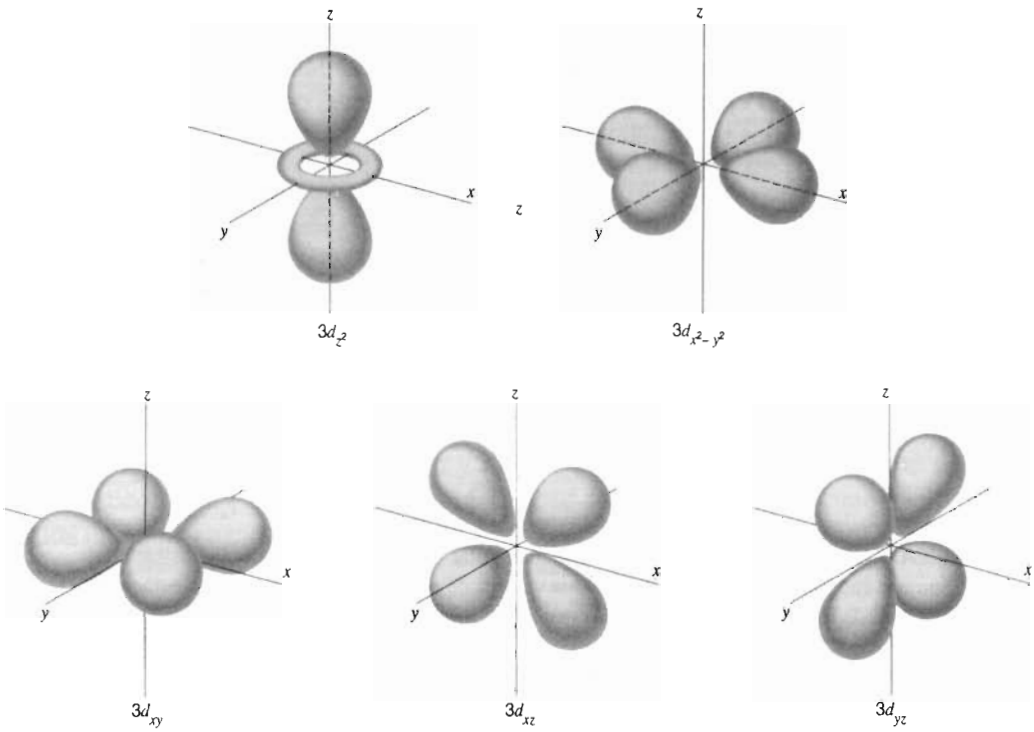



**FIGURA 3A.4** Cuando el número cuántico angular ($l$) es 2, hay 5 valores permitidos del número cuántico magnético ($m$), que corresponden a las 5 distintas orientaciones de los orbitales en el espacio.

ran girando (*spin*, giro en inglés) en sentido contrario al de las manecillas del reloj, Q , o a favor de las manecillas del reloj, P . En forma arbitraria, a uno de los electrones de un orbital se le asigna un número cuántico $s$ igual a $+\frac{1}{2}$, al otro se le asigna un número cuántico $s$ igual a $-\frac{1}{2}$. Así, se necesitan tres números cuánticos para definir un orbital, pero cuatro para identificar a uno de los electrones que lo pueden ocupar.

La cantidad de combinaciones permitidas de números cuánticos para las cuatro primeras capas aparece en la tabla 3A.1. Para cada uno de esos orbitales hay dos valores permitidos del número cuántico giro, $s$.

**TABLA 3A.1 Resumen de las combinaciones permitidas de números cuánticos**

| $n$ | $l$ | $m$ | *Notación de subcapa* | *Cantidad de orbitales en la subcapa* | *Cantidad de electrones necesarios para llenar la subcapa* | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 0 | 1$s$ | 1 | 2 | total: 2 |
| 2 | 0 | 0 | 2$s$ | 1 | 2 | |
| 2 | 1 | 1, 0, –1 | 2$p$ | 3 | 6 | total: 8 |
| 3 | 0 | 0 | 3$s$ | 1 | 2 | |
| 3 | 1 | 1, 0, –1 | 3$p$ | 3 | 6 | |
| 3 | 2 | 2, 1, 0, –1, –2 | 3$d$ | 5 | 10 | total: 18 |
| 4 | 0 | 0 | 4$s$ | 1 | 2 | |
| 4 | 1 | 1, 0, –1 | 4$p$ | 3 | 6 | |
| 4 | 2 | 2, 1, 0, –1, –2 | 4$d$ | 5 | 10 | |
| 4 | 3 | 3, 2, 1, 0, –1, –2, –3 | 4$f$ | 7 | 14 | total: 32 |

# PROBLEMAS

## Números cuánticos

3A.1. Describa la función de cada uno de los cuatro números cuánticos: $n$, $l$, $m$ y $s$.

3A.2. Describa las reglas de selección para los números cuánticos $n$, $l$, $m$ y $s$.

3A.3. Diga qué número cuántico especifica lo siguiente:
a) el tamaño del orbital
b) la forma del orbital
c) la forma en que está orientado el orbital en el espacio
d) el giro de los electrones que ocupan un orbital

3A.4. Determine los valores permitidos del número cuántico angular, $l$, cuando el número cuántico principal es 4. Describa la diferencia entre orbitales que tienen el mismo número cuántico principal y distintos números cuánticos angulares.

3A.5. Determine los valores permitidos del número cuántico magnético, $m$, cuando el número cuántico angular es 2. Describa la diferencia entre orbitales que tienen el mismo número cuántico angular y distintos números cuánticos magnéticos.

3A.6. Determine los valores permitidos del número cuántico spin, $s$, cuando $n = 5$, $l = 2$ y $m = -1$.

3A.7. Determine la cantidad de valores permitidos del número cuántico magnético cuando $n = 3$ y $l = 2$.

3A.8. Determine el valor máximo del número cuántico angular, $l$, cuando el número cuántico principal es 4.

3A.9. ¿Cuál de los siguientes es un conjunto válido de números cuánticos $n$, $l$, $m$ y $s$?
a) $4, -2, -1, \frac{1}{2}$ b) $4, 2, 3, \frac{1}{2}$ c) $4, 3, 0, 1$ d) $4, 0, 0, -\frac{1}{2}$

3A.10. ¿Cuál de los siguientes es un conjunto válido de números cuánticos $n$, $l$, $m$ y $s$?
a) $0, 0, 0, \frac{1}{2}$ b) $8, 4, -3, -\frac{1}{2}$ c) $3, 3, 2, +\frac{1}{2}$ d) $2, 1, -2, -\frac{1}{2}$
e) $5, 3, 3, -1$

3A.11. Calcule la cantidad máxima de electrones que pueden tener los números cuánticos $n = 4$ y $l = 3$.

3A.12. Calcule la cantidad de electrones en un átomo que pueden tener los números cuánticos $n = 4$ y $s = +\frac{1}{2}$ en forma simultánea.

3A.13. Escriba la combinación de números cuánticos para cada electrón en las capas $n = 1$ y $n = 2$, aplicando las reglas de selección que se describieron en este capítulo.

3A.14. Escriba la combinación de números cuánticos para cada electrón en las capas $n = 1$ y $n = 2$, suponiendo que se cambian las reglas de selección para asignar números cuánticos a las siguientes:
1. El número cuántico principal puede ser cualquier entero igual o mayor que 1.
2. El número cuántico angular puede tener cualquier valor entre 0 y $n$.
3. El número cuántico magnético puede tener cualquier valor entre 0 y 1.
4. El número cuántico spin puede tener un valor de +1 o de −1.

## Capas y subcapas de orbitales

3A.15. Describa lo que sucede con la diferencia entre las energías de subcapas o de orbitales a medida que se hace más grande el valor de $n$, el número cuántico principal.

3A.16. Diga cuáles símbolos se usan para describir orbitales para los cuales $l = 0, 1, 2$ y 3.

3A.17. Determine la cantidad de orbitales en las capas $n = 3$, $n = 4$ y $n = 5$.

3A.18. ¿Cuál de los siguientes conjuntos de números cuánticos $n$, $l$, $m$ y $s$ describe a un electrón en un orbital $2p$?
a) $2, 1, 0, -\frac{1}{2}$ b) $2, 0, 0, \frac{1}{2}$ c) $2, 2, 1, \frac{1}{2}$ d) $3, 2, 1, -\frac{1}{2}$
e) $3, 1, 0, \frac{1}{2}$

3A.19. ¿Cuál de los siguientes orbitales no puede existir?
a) $6s$ b) $3p$ c) $2d$ d) $4f$ e) $17f$

3A.20. Calcule la cantidad máxima de electrones en las capas de orbitales $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$, $n = 4$ y $n = 5$.

3A.21. Calcule la cantidad máxima de electrones que puede haber en una subcapa $4d$.

3A.22. Calcule la cantidad máxima de electrones no apareados que puede haber en una subcapa $5d$.

3A.23. Explique por qué la diferencia entre los números atómicos de pares de elementos en una columna vertical, o grupo de la tabla periódica, puede ser 8, 18 o 32.

3A.24. Explique por qué la cantidad de orbitales en una capa siempre es igual a $n^2$, siendo $n$ el número cuántico principal.

3A.25. Explique por qué la cantidad máxima de electrones en una capa de orbitales es igual a $2n^2$, siendo $n$ el número cuántico principal.

3A.26. Explique por qué la cantidad de orbitales en una subcapa siempre es igual a $2l + 1$, siendo $l$ el número cuántico angular.

## Energías relativas de orbitales atómicos

3A.27. ¿Cuál par de números cuánticos determina la energía de un electrón en un orbital?
a) $n$ y $l$ b) $n$ y $m$ c) $n$ y $s$ d) $l$ y $m$ e) $l$ y $s$ f) $m$ y $s$

## Configuraciones electrónicas

3A.28. ¿Cuál de los siguientes es un conjunto válido de números cuánticos $n$, $l$, $m$ y $s$ del último electrón agregado para formar un átomo de galio ($Z = 31$)?
a) $3, 1, 0, -\frac{1}{2}$ b) $3, 2, 1, \frac{1}{2}$ c) $4, 0, 0, \frac{1}{2}$
d) $4, 1, 1, \frac{1}{2}$ e) $4, 2, 2, \frac{1}{2}$

3A.29. ¿Cuál de los siguientes es un conjunto válido de números cuánticos $n$, $l$, $m$ y $s$ del último electrón agregado para formar un ion $As^{3+}$?
a) $3, 1, -1, \frac{1}{2}$ b) $4, 0, 0, -\frac{1}{2}$ c) $3, 2, 0, \frac{1}{2}$
d) $4, 1, -1, \frac{1}{2}$ e) $5, 0, 0, \frac{1}{2}$

CAPÍTULO

4

# EL ENLACE COVALENTE

4.1 Electrones de valencia
4.2 El enlace covalente
4.3 ¿Cómo se enlazan los átomos cuando comparten sus electrones?
4.4 Empleo de estructuras de Lewis para comprender la formación de enlaces
4.5 Trazado de estructuras de esqueleto
4.6 Método paso a paso para escribir las estructuras de Lewis
4.7 Moléculas que no parecen apegarse a la regla del octeto
4.8 Longitudes de enlace
4.9 Híbridos de resonancia
4.10 Electronegatividad
4.11 Carga parcial
4.12 Carga formal
4.13 Las formas de las moléculas
***Investigación en la década de 1990:*** *Las formas de las moléculas*
4.14 Predicción de las formas de las moléculas (el modelo de dominio electrónico)
4.15 El papel de los electrones no enlazados en el modelo de dominio electrónico
4.16 Ángulos de enlace
4.17 La diferencia entre enlaces polares y moléculas polares

Desde que Dalton presentó su teoría atómica en 1803, los químicos siempre han tratado de comprender las fuerzas que mantienen unidos a los átomos en los compuestos químicos. El objetivo de este capítulo es formar un modelo del enlace en las moléculas. Es importante para los químicos la forma en la que se enlazan los átomos, porque las propiedades de los compuestos dependen de la estructura molecular.

## 4.1 ELECTRONES DE VALENCIA

En 1902, al tratar de encontrar un método para explicar la tabla periódica en una clase de introducción a la química, G. N. Lewis descubrió que la química de los elementos de los grupos principales, que muestra la figura 4.1, se podía explicar suponiendo que los átomos de esos elementos ganan o pierden electrones hasta tener ocho en la capa externa. Ocho electrones forman un octeto, y en consecuencia, al descubrimiento de Lewis se le llama con frecuencia la **regla del octeto**. La importancia de este logro se puede apreciar recordando que este modelo se generó sólo 5 años después del descubrimiento del electrón, por parte de Thomson, y 9 años *antes* de que Rutherford propusiera que el átomo está formado por un núcleo infinitesimalmente pequeño, rodeado por un mar de electrones.

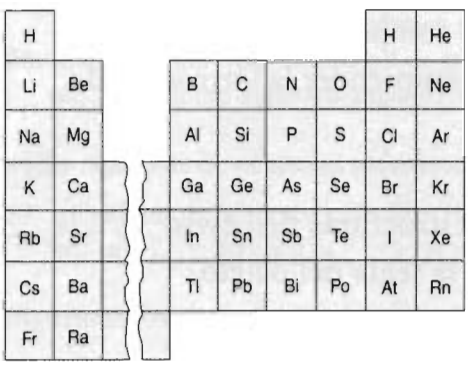



**FIGURA 4.1** El modelo desarrollado por G. N. Lewis se aplicó primero a los átomos de elementos de los grupos principales, que están en ambos lados de la tabla periódica.

Posteriormente, a los electrones en la capa externa se les llamó **electrones de valencia**, nombre que refleja el que la cantidad de enlaces que puede formar un elemento se llama *valencia*. Como la cantidad de electrones en las capas externas, en la teoría de Lewis, controla la cantidad de enlaces que puede formar el átomo, esos electrones externos son los electrones de valencia.

La figura 4.2, donde se aprovechan datos de espectroscopia de fotoelectrones del capítulo 3, muestra lo facilísimo que es quitar electrones de valencia, en comparación de electrones del interior, a medida que aumenta el número atómico. Cuando $Z = 3$ (litio) ya se comienza a ver una gran diferencia en la energía necesaria para sacar los electrones $1s$ del interior, en comparación con los $2s$. El hueco continúa ensanchándose, y para cuando $Z = 10$ (neón), es extremadamente difícil sacar al electrón $1s$. Cuando $Z = 18$ (argón) se ve que los electrones $2s$ y $2p$ del interior están mucho más fuertemente sujetos que los electrones de valencia $3s$ y $3p$. Sin embargo, no hay mucha diferencia en la energía necesaria para sacar a un electrón $2p$ en comparación con uno $2s$, ni al $3p$ en comparación con el $3s$. A medida que $Z$ aumenta, los electrones de las capas o subcapas más cercanas al núcleo se ocultan cada vez más en el átomo y son cada vez más difíciles de sacar. En la figura 4.2 se ven las energías de ionización de los electrones de la capa interna y

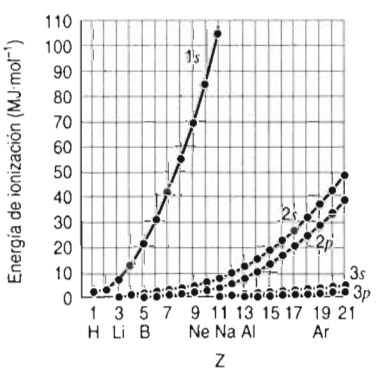



**FIGURA 4.2** Energías de ionización de fotoelectrones de los primeros 21 elementos. La energía necesaria para sacar a un electrón $1s$ se incrementa rápidamente al aumentar $Z$, la carga nuclear. La diferencia de energías necesarias para sacar a un electrón $s$ y uno $p$ de la misma capa no es grande. Esa diferencia se vuelve menor en las capas siguientes. Reimpreso de R. J. Gillespie, *et al.*, *Atoms, Molecules and Reactions*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, Nueva Jersey, 1994, pág. 200.

la externa, y se ven tendencias parecidas a las de la figura 3.28. En ambas figuras se ve que la energía promedio del electrón de valencia es una medida de la energía necesaria para quitar electrones de valencia, y también de la separación de energías de las capas de valencia.

Los electrones de valencia son aquellos, en un átomo, que se pueden ganar o perder en una reacción química. La cantidad de electrones de valencia de un átomo se puede contar como el total de los electrones externos, sin contar a los del interior. Hay una excepción a este método de determinación de los electrones de valencia. Casi nunca las subcapas *d* o *f* intervienen en una reacción química, y en consecuencia, los electrones en esas subcapas llenas no se consideran como electrones de valencia. Por ejemplo, veamos al galio, que tiene la siguiente configuración electrónica:

$$\text{Ga} \qquad [\text{Ar}]\ \mathbf{4s^2}\ 3d^{10}\ \mathbf{4p^1}$$

El símbolo [Ar] representa a todos los electrones del interior, y como esos no participan en reacciones químicas, no son electrones de valencia. De los 13 electrones fuera del interior, la subcapa 3*d* está llena, por lo que los 10 electrones 3*d* no se cuentan como electrones de valencia. Esto deja a dos electrones 4*s* y a uno 4*p*. En consecuencia, el galio tiene tres electrones de valencia. La configuración electrónica del vanadio es

$$\text{V} \qquad [\text{Ar}]\ \mathbf{4s^2\ 3d^3}$$

Los electrones del interior se representan por [Ar], y no cuentan como electrones de valencia, pero los electrones 4*s* y 3*d* sí cuentan. Por consiguiente, el vanadio tiene 5 electrones en la capa de valencia.

Esta dificultad de reconocer cuándo están llenas las subcapas *d* o *f*, sólo se presenta en los elementos de transición, o en las tierras raras. Para la mayor parte de los átomos que manejaremos en este texto, no es difícil el conteo de los electrones de valencia. Para el flúor, cuya configuración electrónica es

$$\text{F} \qquad [\text{He}]\ \mathbf{2s^2\ 2p^5}$$

todos los electrones fuera del interior [He] son electrones de valencia, por lo que el flúor tiene 7 electrones de valencia. La figura 4.2 muestra el hueco de energías que separa a los electrones 2*s* y 2*p*, de los electrones 1*s* del interior en el flúor ($Z = 9$). Debido a la diferencia de energías entre la primera y segunda capas, sólo los electrones de la segunda capa participan en el enlazamiento, y por consiguiente son electrones de valencia. Para los elementos de los grupos principales, la cantidad de electrones de valencia es igual al número de grupo. El flúor está en el grupo VIIA y tiene 7 electrones de valencia.

**Pregunta de repaso**
¿Cuántos electrones de valencia tiene un átomo del grupo IVA?

## Ejercicio 4.1

Determine la cantidad de electrones de valencia en átomos neutros de los siguientes elementos:
a) Si b) Mn c) Sb d) Pb

**Solución**
Comenzaremos escribiendo la configuración electrónica para cada elemento:

| | |
|---|---|
| Si | [Ne] $\mathbf{3s^2\ 3p^2}$ |
| Mn | [Ar] $\mathbf{4s^2\ 3d^5}$ |
| Sb | [Kr] $\mathbf{5s^2}\ 4d^{10}\ \mathbf{5p^3}$ |
| Pb | [Xe] $\mathbf{6s^2}\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ \mathbf{6p^2}$ |

Si no se toman en cuenta las subcapas *d* y *f* llenas, llegamos a la conclusión de que los átomos neutros de esos elementos contienen las siguientes cantidades de electrones de valencia:
a) Si = **4** b) Mn = **7** c) Sb = **5** d) Pb = **4**

## 4.2 EL ENLACE COVALENTE

Ya para 1916, Lewis se había dado cuenta de que además de perder electrones, hay otra forma en la que los átomos se pueden combinar para lograr un octeto de electrones de valencia: pueden compartir electrones, hasta que sus capas de valencia contengan 8 electrones. Por ejemplo, dos átomos de flúor pueden formar una molécula estable de $F_2$, en la que cada átomo está rodeado por 8 electrones de valencia, si comparten un par de electrones. Un par de átomos de oxígeno pueden formar una molécula, $O_2$, en la que cada átomo tiene un total de ocho electrones de valencia, si comparten dos pares de electrones.

Siempre que aplicaba este modelo, Lewis observó que parece que los átomos comparten pares de electrones. También notó que la mayor parte de las moléculas contienen una cantidad par de electrones, lo que sugiere que los electrones existen en pares. En consecuencia, introdujo un sistema de notación, llamado **estructuras de Lewis**, en el que cada átomo está rodeado hasta por 4 pares de puntos que corresponden a los 8 electrones de valencia posibles. Así, las estructuras de Lewis del $F_2$ y del $O_2$ se escriben como se ve en la figura 4.3. Este simbolismo todavía se usa. El único cambio de importancia es que se usan rayas, o líneas, para indicar enlaces entre átomos, formados al compartir un par de electrones.

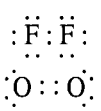


**FIGURA 4.3** Estructuras de Lewis del $F_2$ y del $O_2$.

Se usa el prefijo *co-* para indicar cuando hay cosas unidas, o que son iguales (por ejemplo, *coexistir*, *cooperar* y *coordenada*). Por lo anterior, es adecuado el término **enlace covalente** para describir los enlaces moleculares debidos a compartir uno o más pares de electrones. Como cabría esperar, las moléculas unidas por enlaces covalentes se llaman **moléculas covalentes**.

## 4.3 ¿CÓMO SE ENLAZAN LOS ÁTOMOS CUANDO COMPARTEN SUS ELECTRONES?

Para comprender cómo se pueden mantener unidos los átomos al compartir un par de electrones, veamos en el enlace covalente más sencillo: el que se forma cuando se unen dos átomos aislados de hidrógeno y forman una molécula de H2. En el modelo de Lewis, se usa una sola raya para representar un par de electrones en un enlace, como se ve a continuación.

$$H\cdot + \cdot H \longrightarrow H{-}H$$

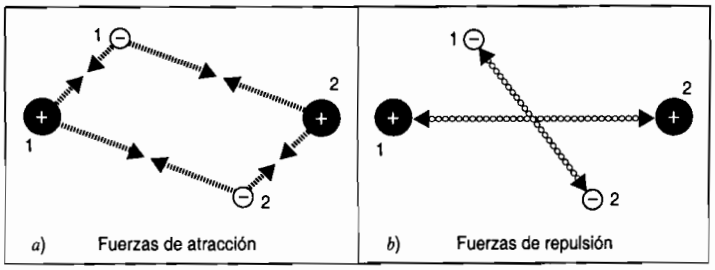



**FIGURA 4.4** *a*) Dos fuerzas de atracción hacen que se una un par de átomos de hidrógeno: las fuerzas de atracción entre el electrón de cada átomo y el protón del otro. *b*) Dos fuerzas de repulsión tratan de apartar un par de átomos de hidrógeno: la repulsión entre los dos protones y la repulsión entre los dos electrones.

Cada átomo de hidrógeno contiene un protón rodeado por una nube esférica de densidad electrónica, que corresponde a un solo electrón. Cuando se acercan entre sí dos átomos de hidrógeno, el electrón de cada uno es atraído por el protón del núcleo del otro átomo, como se ve en la figura 4.4. La magnitud de la fuerza de atracción entre las partículas es igual a la carga del electrón ($q_e$) por la carga del protón ($q_p$), dividido entre el cuadrado de la distancia entre las partículas ($r^2$).

$$F = \frac{q_e \times q_p}{r^2}$$

Sin embargo, se crean dos fuerzas de repulsión, porque los dos electrones con carga negativa se repelen entre sí, al igual que los dos núcleos con carga positiva, como se ve en la figura 4.4.

A primera vista parecería que las dos nuevas fuerzas repulsivas deberían balancear a las dos nuevas fuerzas de atracción. Si eso sucediera, la molécula de $H_2$ no sería más estable que un par de átomos de hidrógeno aislados. Debe haber una forma en la que las fuerzas de atracción se puedan maximizar mientras que las de repulsión se minimicen.

Se puede minimizar la fuerza de repulsión entre los protones si el par de electrones se colocan entre los dos núcleos. La distancia entre el electrón de un átomo y el núcleo del otro es, entonces, menor que la distancia entre los dos núcleos, como muestra la figura 4.5. Como resultado de esto, la fuerza de atracción entre cada electrón y el núcleo del otro átomo es mayor que la de repulsión entre los dos núcleos. Esto sólo puede suceder si los átomos de hidrógeno tienen electrones de *giro contrario* de tal modo que cada electrón pueda entrar al dominio del otro electrón. El resultado neto de aparear los electrones es crear una región en el espacio, en la que pueden estar ambos electrones; la región se extiende sobre ambos núcleos, pero la densidad electrónica se concentra entre los dos núcleos. Se considera que cada átomo de hidrógeno comparte dos electrones, por lo que tiene dos electrones en su dominio.

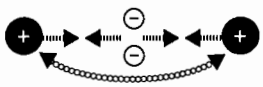


**FIGURA 4.5** Si los electrones están apareados, y se restringen a la región directamente entre los dos núcleos, las fuerzas de atracción son mayores que las de repulsión en la molécula de hidrógeno. En consecuencia, la molécula es más estable que un par de átomos aislados.

Al aparear los electrones y colocarlos entre los dos núcleos se crea un sistema que es más estable que un par de átomos aislados, si los núcleos se aproximan lo suficiente para compartir el par de electrones, pero no tanto como para que la repulsión entre los dos núcleos se haga demasiado grande. Los átomos de hidrógeno en una molécula de $H_2$ están, por consiguiente, unidos, o enlazados, al compartir un par de electrones, y este enlace tiene fuerza máxima cuando la distancia entre los dos núcleos es de 0.074 nm.

**Pregunta de repaso**

Explique por qué la distancia entre los núcleos de dos hidrógenos en el $H_2^+$ es de 0.106 nm, y en el $H_2$ es de 0.074 nm.

## 4.4 EMPLEO DE ESTRUCTURAS DE LEWIS PARA COMPRENDER LA FORMACIÓN DE ENLACES

Es tan fácil quedar atrapado en la generación de estructuras de Lewis, que con frecuencia se pierde la perspectiva del papel que desempeñaron en el desarrollo de la química. Cuando menos durante un siglo antes de haberse propuesto esa teoría, se tenían pruebas de que el hidrógeno y el oxígeno existen en forma de moléculas diatómicas, de $H_2$ y de $O_2$. Lewis proporcionó el primer modelo que explicaba por qué los átomos de hidrógeno se unen y forman $H_2$, y por qué los átomos de oxígeno se combinan en forma espontánea y forman $O_2$. Aunque el modelo funciona bien con muchas moléculas, hay otros modelos de enlace mejores, en ciertos casos. El modelo de Lewis tiene la ventaja de la simplicidad, y con frecuencia es el primero que usan los químicos para describir el enlazamiento en una molécula.

También se pudieron usar las estructuras de Lewis para comprender por qué los átomos de hidrógeno y oxígeno se combinan y forman una molécula cuya fórmula es $H_2O$. Comenzaremos observando que el átomo de hidrógeno sólo tiene un electrón de valencia, y el de oxígeno tiene seis:

$$\begin{array}{ll} \mathrm{H} & 1s^1 \\ \mathrm{O} & 1s^2\,2s^2\,2p^4 \end{array}$$

En consecuencia, los átomos neutros de esos elementos se representan con los siguientes símbolos:

$$\mathrm{H}\cdot \qquad \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{O}}}\cdot$$

Al acercar dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno, los electrones de valencia de cada uno entran en la influencia de los demás átomos. Los átomos de hidrógeno pueden atraer, cuando mucho, dos electrones, que deben tener giro contrario, y tenerlos en la región del espacio intermedia entre los núcleos de hidrógeno y de oxígeno. Esos dos electrones ocupan el mismo dominio de enlace:

$$\mathrm{H}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{O}}}\cdot + \cdot\mathrm{H} \longrightarrow \mathrm{H}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{O}}}:\mathrm{H}$$

El resultado es una molécula de $H_2O$, en la que cada hidrógeno comparte un par de electrones con el átomo de oxígeno, y el de oxígeno tiene acceso a un octeto de electrones de valencia.

La estructura de Lewis del agua se escribe, con frecuencia, con una raya que representa a cada par de electrones compartido por dos átomos:

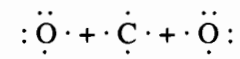
$$\mathrm{H}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{O}}}-\mathrm{H}$$

Hay cuatro regiones en el espacio, o **dominios**, donde se pueden encontrar electrones en torno al átomo de oxígeno en la molécula de agua. Dos de los dominios contienen **electrones de enlace**, que son los que forman los enlaces covalentes que mantienen unida a la molécula. Se les llama **dominios de enlace**, porque sujetan a los pares de electrones del enlace. Cada átomo de hidrógeno comparte un dominio, uno de enlace, con oxígeno. Los otros dos dominios, en torno al átomo de oxígeno, contienen pares de electrones que se llaman **electrones no enlazados**. Esos dominios se llaman **dominios no enlazados**. Los electrones no enlazantes están en la capa de valencia del oxígeno, y se consideran como pertenecientes sólo al átomo de oxígeno de la molécula. Por lo anterior, hay un total de 8 electrones en los dominios no enlazados y de enlace del oxígeno, y hay dos electrones en el dominio de enlace de cada átomo de hidrógeno. Se encuentra, experimentalmente, que la distancia entre los núcleos de oxígeno e hidrógeno en cada enlace es de 0.096 nm.

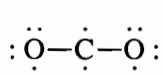
Apliquemos nuestra técnica de generación de estructuras de Lewis al dióxido de carbono, $CO_2$. Comencemos determinando la cantidad de electrones de valencia en cada átomo. El carbono tiene cuatro electrones de valencia, y cada oxígeno tiene seis:

C [He] $2s^2\ 2p^2$
O [He] $2s^2\ 2p^4$

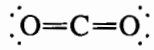
Esta información se puede representar con los siguientes símbolos:



Ahora combinamos un electrón de cada átomo para formar enlaces covalentes entre átomos:



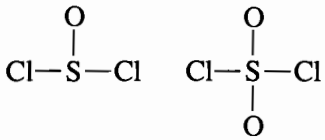
Hecho lo anterior, cada átomo de oxígeno tiene un total de 7 electrones de valencia, y el átomo de carbono tiene un total de 6. Como ninguno de los átomos tiene una capa de valencia llena, combinamos otro electrón de cada átomo para formar dos enlaces más. El resultado es una estructura de Lewis, en la que cada átomo tiene 8 electrones en su capa de valencia:



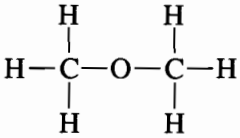
**Pregunta de repaso**
En la molécula de $CO_2$ anterior, ¿dónde están los electrones no enlazantes? ¿Cuántos electrones hay en los dominios de enlace?

## 4.5 TRAZADO DE ESTRUCTURAS DE ESQUELETO

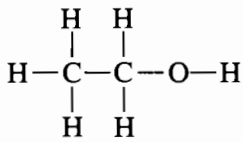
El paso más difícil en la generación de la estructura de Lewis de una molécula es aquél en el que se escribe la estructura de esqueleto, o de rayas. Por regla general, es más probable que el elemento con menor energía promedio de electrones de valencia (véase Fig. 3.27) esté en el centro de la molécula. Así, las fórmulas del cloruro de tionilo, $SOCl_2$ y del cloruro de sulfurilo, $SO_2Cl_2$, se pueden traducir en las siguientes estructuras de esqueleto:



También conviene reconocer que con frecuencia, las fórmulas de moléculas complejas suelen dar pistas sobre la estructura del esqueleto de la molécula. Por ejemplo, el éter dimetílico se suele representar como $CH_3OCH_3$, que se traduce en la siguiente estructura de esqueleto:

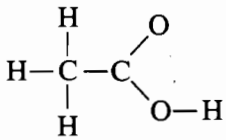


Se pueden arreglar los átomos de muchas fórmulas químicas en más de una estructura de esqueleto. Por ejemplo, los átomos del éter dimetílico que se ve arriba, $C_2H_6O$, también se pueden arreglar en la siguiente estructura de esqueleto:



Es la estructura de esqueleto del etanol. Como en este caso, se puede ver que dos o más estructuras posibles pueden ser igualmente satisfactorias para una fórmula. En la sección 4.6 damos detalles acerca de cómo asegurarse de que determinada estructura de Lewis es la correcta, y en la sección 4.12 se describirá otra ayuda para determinar cuál de los dos arreglos de átomos puede ser el mejor. Cuando dos estructuras sólo difieren en el arreglo de los átomos, se llaman isómeros. En consecuencia, el éter dimetílico y el etanol, que vimos arriba son isómeros.

Por último, conviene reconocer que muchos compuestos que son ácidos contienen enlaces O—H. Por ejemplo, la fórmula del ácido acético se escribe con frecuencia como $CH_3CO_2H$, porque esa molécula contiene la siguiente estructura de esqueleto:



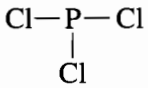
**Pregunta de repaso**
¿Cuál es la diferencia entre una estructura de esqueleto y una de Lewis?

## 4.6 MÉTODO PASO A PASO PARA ESCRIBIR LAS ESTRUCTURAS DE LEWIS

El método para escribir las estructuras de Lewis, que usamos en la sección 4.4, puede ser tardado. El siguiente procedimiento es más rápido para expresar todas las moléculas, excepto las más sencillas.

- Escribir la estructura de esqueleto de la molécula.
- Determinar la cantidad de electrones de valencia de la molécula.
- Usar dos electrones de valencia para formar cada enlace de la estructura de esqueleto.
- Tratar de colocar ocho electrones en las capas de valencia de los átomos, distribuyendo los electrones de valencia restantes como electrones no enlazados.

El primer paso del proceso implica la decisión de qué átomos en las moléculas están unidos por enlaces covalentes. Como hemos visto, la fórmula del compuesto suele proporcionar pistas de la estructura de esqueleto. Veamos, por ejemplo, al $PCl_3$. La fórmula de la molécula parece indicar la siguiente estructura de esqueleto:



El segundo paso en la generación de la estructura de Lewis de una molécula implica el cálculo de la cantidad de electrones de valencia en la molécula o ion. Para una molécula neutra es la suma de los electrones de valencia en cada átomo. Si la molécula tiene una carga, se agrega un electrón por cada carga negativa, y se quita uno por cada carga positiva.

El cloro está en el grupo VIIA de la tabla periódica, y eso quiere decir que contiene 7 electrones de valencia. En consecuencia, los tres átomos de cloro aportan 21 electrones de valencia. Un átomo de fósforo tiene 5 electrones de valencia. Como el $PCl_3$ no tiene carga, ya no se necesita agregar o quitar electrones. Así, el $PCl_3$ tiene un total de 26 electrones de valencia:

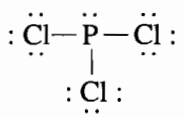
$$PCl_3 \qquad 5 + 3(7) = 26$$

En el tercer paso se supone que la estructura de esqueleto de la molécula se mantiene unida por enlaces covalentes. Por consiguiente, los electrones de valencia se dividen en dos categorías: *electrones de enlace* y *electrones no enlazados o libres*. Como se necesitan 2 electrones para formar un enlace covalente, se puede calcular la cantidad de electrones no enlazados en la molécula restando dos electrones por cada enlace en la estructura de esqueleto, de la cantidad total de electrones de valencia.

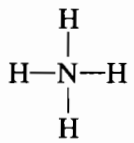
Hay tres enlaces covalentes en la estructura de esqueleto del $PCl_3$. Por lo mismo, se deben usar 6 de los 26 electrones de valencia como electrones de enlace; al hacerlo quedan 20 electrones no enlazados en capas de valencia:

$$\begin{array}{ll} 26 & \text{electrones de valencia} \\ -\,6 & \text{electrones enlazados} \\ \hline 20 & \text{electrones no enlazados} \end{array}$$

El último paso del proceso de generación de estructuras de Lewis consiste en usar los electrones de valencia no enlazados para completar los octetos (capas de valencia) de los átomos en la molécula. Cada átomo de cloro en el $PCl_3$ ya tiene dos electrones: los del enlace covalente P—Cl. Como cada átomo de cloro necesita 6 electrones no enlazados para completar su octeto, se necesitan 18 electrones no enlazados para satisfacer los 3 átomos de cloro. Queda así un par de electrones no enlazados, con el que se puede llenar la capa de valencia del átomo central:



También se pueden usar estructuras de Lewis para describir iones poliatómicos. Pondremos como ejemplo al ion amonio, $NH_4^+$, y comenzaremos trazando una estructura de esqueleto:

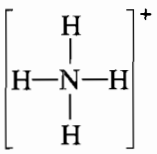


El nitrógeno está en el grupo VA de la tabla periódica, por lo que contiene 5 electrones de valencia. Cada átomo de hidrógeno tiene un electrón de valencia. Por tanto, los 4 hidrógenos pueden aportar 4 electrones, y se obtiene un total de 9 electrones de valencia, entre el nitrógeno y los 4 hidrógenos. Sin embargo, como el amonio es un catión poliatómico, se quita un electrón para obtener una carga positiva y queda un total de 8 electrones de valencia. Si se hubiera tratado de un anión poliatómico, habría que agregar electrones suficientes para tener la carga negativa general.

Cada uno de los 4 enlaces covalentes contiene 2 electrones. En consecuencia los 8 electrones de valencia intervienen en los enlaces, y no quedan electrones por distribuir en forma de electrones no enlazados:

$$\begin{array}{r} 8 \text{ electrones de valencia} \\ -\ 8 \text{ electrones enlazados} \\ \hline 0 \text{ electrones no enlazados} \end{array}$$

Quedan así 8 electrones rodeando al nitrógeno y 2 electrones compartidos con cada hidrógeno. De esta manera, cada átomo está rodeado con la cantidad esperada de electrones. A la estructura final se le agregan corchetes, y se indica la carga del ion poliatómico en la esquina superior derecha:



En un ion poliatómico, la carga no está en algún átomo en especial, sino está distribuida sobre la estructura. Para un anión poliatómico como el $NO_3^-$ se deben agregar los electrones suficientes a los de valencia para obtener la carga negativa general. Por ello, el $NO_3^-$ tiene 5 + 3(6) + 1 = 24 electrones en su estructura de Lewis.

**Pregunta de repaso**
Trace las estructuras de Lewis del tetracloruro de carbono, $CCl_4$, y del anión hidróxido, $OH^-$.

## 4.7 MOLÉCULAS QUE NO PARECEN APEGARSE A LA REGLA DEL OCTETO

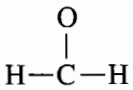
### Insuficiencia de electrones

A veces se encuentra uno con una molécula que parece no tener suficientes electrones de valencia. Cuando eso sucede se debe recordar por qué, en primer lugar, los átomos comparten electrones. Si no se puede obtener una estructura de Lewis satisfactoria compartiendo un solo par de electrones, podría lograrse ese objetivo compartiendo dos o hasta tres pares de electrones.

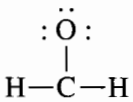
Veamos como ejemplo al formaldehído, $H_2CO$, que contiene 12 electrones de valencia.

$$H_2CO \qquad 2(1) + 4 + 6 = 12$$

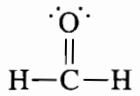
La fórmula de la molécula parece indicar la siguiente estructura de esqueleto:



Hay tres enlaces covalentes en la estructura de esqueleto, lo que se traduce en que se deben usar 6 electrones de valencia como de enlace. Quedan así 6 electrones no enlazantes. Sin embargo es imposible llenar los octetos de los átomos en esta molécula tan sólo con 6 electrones no enlazados. Cuando se usan los electrones no enlazados para completar el octeto del átomo de oxígeno, el átomo de carbono tiene un total de sólo 6 electrones de valencia:



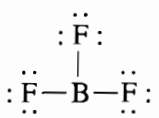
En consecuencia, supondremos que los átomos de carbono y oxígeno comparten dos pares de electrones y forman un doble enlace. Entonces hay 4 enlaces en la estructura de esqueleto, que dejan libres sólo a 4 electrones no enlazados. Sin embargo eso basta para llenar los octetos de los átomos de carbono y oxígeno. Obsérvese que hay dos dominios de enlace sencillo entre los hidrógenos y el carbono, y que hay un dominio de doble enlace entre los átomos de carbono y de oxígeno. Hay, rodeando al átomo de oxígeno, un dominio de doble enlace y dos dominios no enlazantes.



De vez en cuando se encuentra uno con una molécula para la cual es imposible escribir una estructura de Lewis satisfactoria. Tenemos como ejemplo al trifluoruro de boro, $BF_3$, que contiene 24 electrones de valencia:

$$BF_3 \qquad 3 + 3(7) = 24$$

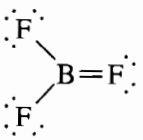
Hay 3 enlaces covalentes en la estructura de esqueleto de la molécula. Como se necesitan 6 electrones para formar esa estructura de esqueleto, hay 18 electrones de valencia no enlazados. Pero cada átomo de flúor necesita 6 electrones adicionales para llenar su octeto. Así, todos los electrones no enlazados son usados por los 3 átomos de flúor. En consecuencia, se acaban los electrones y el átomo de boro sólo tiene 6 electrones de valencia:



El segundo paso sería ver la posibilidad de formar un enlace doble o uno triple. Sin embargo, se ha visto que los átomos que forman dobles o triples enlaces fuertes son los de C, N, O, P y S. Como ni el boro ni el flúor pertenece a esa categoría, habrá que detenernos en lo que parece ser una estructura de Lewis no satisfactoria.

**Pregunta de repaso**

¿Podría escribirse la siguiente estructura para el $BF_3$?

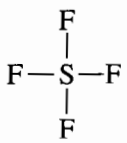


## Demasiados electrones

También es posible encontrarse con una molécula que parece tener demasiados electrones de valencia. Cuando eso sucede, se amplía la capa de valencia del átomo central. Veamos el ejemplo de la estructura de Lewis del tetrafluoruro de azufre, $SF_4$, que contiene 34 electrones de valencia.

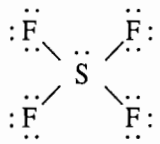
$$SF_4 \qquad 6 + 4(7) = 34$$

Hay 4 enlaces covalentes en la estructura de esqueleto del $SF_4$:



Como se requiere usar 8 electrones de valencia para formar los enlaces covalentes que mantienen unida a esta molécula, hay 26 electrones de valencia no enlazados.

Cada átomo de flúor necesita 6 electrones más para completar su octeto. En vista de que hay 4 átomos de F, para ello se necesitan 24 electrones no enlazantes; pero en la molécula hay 26 electrones no enlazados. Hemos llenado los octetos de los 5 átomos, y sobra un par más de electrones de valencia. En consecuencia, se aumenta la capa de valencia del átomo central, para admitir más de 8 electrones:



Esto hace surgir una interesante pregunta: ¿cómo sujeta 10 electrones el átomo de azufre, del $SF_4$, a 10 electrones en su capa de valencia? La configuración electrónica de un átomo neutro de azufre parece indicar que sólo 8 electrones caben en su capa de valencia, porque se necesitan 8 electrones para llenar los orbitales $3s$ y $3p$. Pero el azufre también tiene orbitales $3d$ de capa de valencia:

$$\text{S} \qquad [\text{Ne}]\ 3s^2\ 3p^4\ 3d^0$$

Como todos los orbitales $3d$ de un átomo neutro de azufre están vacíos, se puede usar uno de ellos para contener al par adicional de electrones en el átomo de azufre del $SF_4$.

**Pregunta de repaso**
Los elementos del primero y segundo renglón de la tabla periódica no tienen orbitales d en capa de valencia. Aproveche que el nitrógeno y el oxígeno no contienen orbitales $2d$ para explicar por qué esos elementos no pueden aumentar su capa de valencia.

Aunque una gran cantidad de moléculas están formadas por átomos que siguen la regla del octeto (tienen cuatro pares de electrones en torno al átomo), hay excepciones. Los elementos C, N, O y F siguen la regla del octeto en la mayor parte de sus compuestos. El Be, B, y Al con frecuencia sólo tienen 3 pares de electrones en su capa de valencia. Los elementos de los periodos 3 y 4 de la tabla periódica pueden admitir 6 pares de electrones en su capa de valencia. Los elementos del primer periodo, hidrógeno y helio, llenan su capa de valencia sólo con un par de electrones.

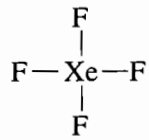
## Ejercicio 4.2

Escriba la estructura de Lewis del tetrafluoruro de xenón, $XeF_4$.

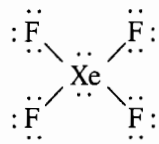
**Solución**
El xenón, del grupo VIIIA, tiene 8 electrones de valencia, y el flúor, del grupo VIIA, tiene 7. En consecuencia, hay 36 electrones de valencia en esa molécula:

$$XeF_4 \qquad 8 + 4(7) = 36$$

La estructura de esqueleto de la molécula contiene 4 enlaces covalentes:



Como se usan 8 electrones para formar esta estructura, hay 28 electrones de valencia no enlazantes. Si cada átomo de flúor necesita 6 electrones no enlazados, para completar los octetos de los átomos de F se usa un total de 24 electrones no enlazados. Quedan así 4 electrones no enlazados más. Como parece haberse completado el octeto de cada átomo, y quedan electrones sobrantes, aumentaremos la capa de valencia del átomo central hasta que contenga un total de 12 electrones:



## 4.8 LONGITUDES DE ENLACE

La distancia entre los núcleos de dos átomos enlazados entre sí se llama longitud de enlace. Es un parámetro estructural muy importante, que contiene mucha información sobre la molécula. Por ejemplo, la distancia entre los átomos de carbono de tres de sus compuestos aparece en la tabla 4.1, y se muestra en la figura 4.6. Las longitudes de enlace se suelen expresar en nanómetros (nm); un nanómetro equivale a $10^{-9}$ metros.

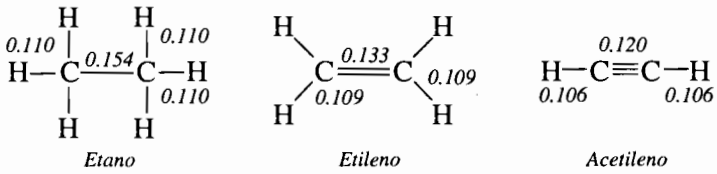



**FIGURA 4.6** Longitudes de enlace, en nm, del etano, etileno y acetileno. La longitud del enlace carbono-carbono se acorta a medida que cambia de enlace sencillo a triple, pasando por el doble enlace. La longitud del enlace carbono-hidrógeno es más o menos igual en todos los compuestos.

**TABLA 4.1 Longitudes de los enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno en algunas moléculas[a]**

| *Molécula* | *Longitud de enlace carbono-carbono (nm)* | *Longitud de enlace carbono-hidrógeno (nm)* |
|---|---|---|
| Etano | 0.154 | 0.110 |
| Grafito | 0.142 | |
| Benceno | 0.139 | 0.110[b] |
| Etileno | 0.133 | 0.109 |
| Acetileno | 0.120 | 0.106[b] |

[a] Tomado de Emil J. Margolis, *Bonding and Structure*, Appleton, Century, Crofts, Nueva York, 1968, con autorización de Plenum Publishing Corp.
[b] David R. Lide, Editor: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75a. edición, CRC Press, Boca Raton, FL, 1994.

En la figura 4.6 se ve la variación de la distancia entre átomos de carbono en tres compuestos distintos. Las longitudes de enlace se pueden determinar en forma experimental, a partir de la forma de interacción entre radiación y las moléculas. Las longitudes de los enlaces carbono-carbono se calcularon a partir de datos de absorción de luz por esas sustancias.

Los átomos unidos por un triple enlace se acercan más entre sí que cuando los une un doble enlace o uno sencillo. Por consiguiente, la longitud del triple enlace es menor que la de un enlace doble o sencillo entre los mismos átomos. Los tres compuestos de la figura 4.6 tienen longitudes de enlace carbono-carbono que disminuyen del etano al acetileno, pasando por el etileno. Las estructuras de Lewis muestran que el enlace carbono-carbono en las tres especies cambia de uno sencillo (en el etano) a uno doble (en el etileno) y a uno triple (en el acetileno). Un enlace sencillo consiste en dos electrones compartidos, uno doble en 4 y uno triple en 6 electrones.

También, en la figura 4.6 se ven las longitudes de los enlaces carbono-hidrógeno, para el etano y el etileno. Como cada enlace H—C consiste en un solo par de electrones, las longitudes de esos enlaces son más o menos iguales en cada molécula individual.

Sin embargo, la longitud del enlace carbono-hidrógeno es menor que la del enlace carbono-carbono. Esto se puede explicar con los tamaños relativos de los átomos, que describimos en el capítulo 3. En los compuestos con enlaces covalentes, como los que mostramos aquí, se puede estimar la longitud del enlace carbono-carbono si se tiene en cuenta que el radio covalente de un átomo de carbono es de 0.077 nm (vea Fig. 3.23). Así, dos átomos de carbono enlazados covalentemente deben tener a sus núcleos separados por 0.077 + 0.077 = 0.154 nm. De igual forma, la longitud del enlace carbono-hidrógeno debe ser, más o menos, de 0.077 + 0.037 = 0.114 nm.

Al comparar longitudes de enlaces sencillos, dobles y triples, es necesario compararlas entre el mismo par de átomos. Por ejemplo, los triples enlaces N≡O son más cortos que los dobles enlaces N=O, y éstos, a su vez, son más cortos que los enlaces sencillos N—O. Sin embargo, un enlace doble N=O no es más corto que uno sencillo N—H.

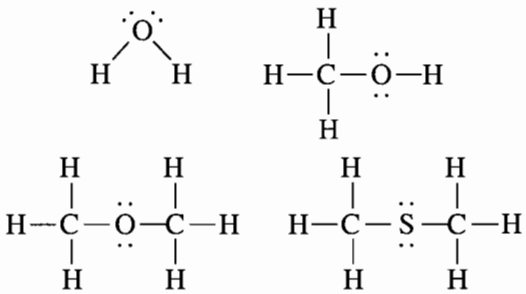
## Ejercicio 4.3

Use los radios covalentes que se mencionaron en el capítulo 3 para estimar las longitudes de todos los enlaces de los siguientes compuestos:

a) $H_2O$ b) $CH_3OH$ c) $CH_3OCH_3$ d) $CH_3SCH_3$

**Solución**

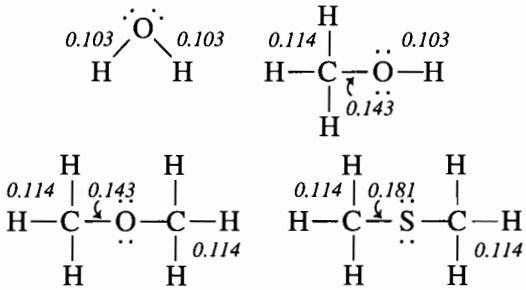
Primero es necesario conocer las estructuras de las moléculas, antes de poder estimar las longitudes de sus enlaces. Las estructuras de Lewis de las moléculas son



De acuerdo con la figura 3.23, los radios covalentes adecuados son

| | |
|---|---|
| H | 0.037 nm |
| O | 0.066 nm |
| C | 0.077 nm |
| S | 0.104 nm |

Las mejores estimaciones de longitudes de enlace en esas moléculas son las siguientes:




Los datos de la figura 3.23 son valores promedio, calculados a partir de diversos compuestos. En consecuencia, las longitudes de enlace obtenidas sumando esos radios sólo son aproximaciones, pero se acercan bastante a los valores reales. También se debe hacer notar que los radios covalentes de la figura 3.23 sólo se aplican a enlaces sencillos. Si un compuesto contiene un enlace doble o uno triple, entre pares de sus átomos, esos radios no se aplican.

**Pregunta de repaso**

¿En cuál compuesto es máxima la longitud del enlace nitrógeno-nitrógeno: en $H_2N—NH_2$ o en HN=NH? Explique por qué.

## 4.9 HÍBRIDOS DE RESONANCIA

Se pueden escribir dos estructuras de Lewis equivalentes para el dióxido de azufre, como se ve en la figura 4.7. La única diferencia entre ellas es la identidad del átomo de oxígeno que forma el doble enlace. En consecuencia, las estructuras deben ser representaciones igualmente válidas de la molécula. Se origina así una pregunta importante: ¿cuál de las estructuras de Lewis del $SO_2$ es la correcta?

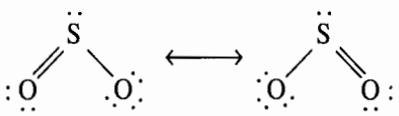


**FIGURA 4.7** Se pueden escribir dos estructuras de Lewis igualmente satisfactorias para el $SO_2$.

Lo interesante en este caso es que ninguna de las dos es correcta. Las dos estructuras de Lewis parecen indicar que una de las longitudes de enlace entre azufre y oxígeno es más corta que la otra. Sin embargo, todos los experimentos efectuados para investigar la estructura de esta molécula indican que los dos enlaces azufre-oxígeno tienen longitudes idénticas. Es más, la longitud de enlace real es intermedia entre la de un enlace sencillo y uno doble.

Con frecuencia, al escribir estructuras de Lewis de las moléculas que contienen enlaces dobles o triples se ve que se pueden trazar, en forma satisfactoria, enlaces múltiples de varios modos distintos. Cuando eso sucede, como con el $SO_2$, la mejor descripción de la estructura de la molécula es un **híbrido de resonancia** de todas las estructuras posibles. El significado del término *resonancia* se puede comprender mejor con una analogía. En música, se dice que las notas de un acorde resuenan, es decir, se mezclan, para producir algo más que la suma de sus partes. En forma parecida, las dos estructuras de Lewis de la molécula de $SO_2$ están en resonancia. Se mezclan y producen un híbrido que es más que la suma de sus componentes. El que el $SO_2$ sea un híbrido de resonancia de dos estructuras de Lewis se indica con una flecha de dos puntas entre ellas, como se ve en la figura 4.7.

Las estructuras isoméricas y las de resonancia son dos cosas distintas. Los isómeros son estructuras con la misma fórmula química, pero con distintos arreglos de los átomos. Las estructuras de resonancia tienen el mismo arreglo de átomos, pero distinto arreglo de electrones, que originan enlaces múltiples en más de una posición en las estructuras.

La relación entre la molécula de $SO_2$ y sus estructuras de Lewis se puede ilustrar mediante una analogía. Supongamos que un caballero de la Mesa Redonda regresa a Camelot y describe a una bestia mágica en su búsqueda del Santo Grial. Dice que el animal parecía un unicornio, porque tenía un cuerno en el centro de su frente. Pero también parecía un dragón, porque era enorme, horrible y con piel gruesa. En realidad, la bestia era un rinoceronte. El animal es real, pero fue descrito como un híbrido de dos animales míticos. También la molécula de $SO_2$ es real, pero hay que usar dos estructuras míticas de Lewis para poder describir sus enlaces.

## Ejercicio 4.4

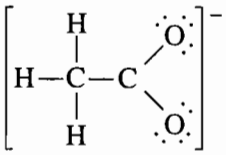
El ácido acético se disocia, hasta cierto grado, en el agua, y produce el ion acetato, $CH_3CO_2^-$. Escriba dos estructuras de Lewis alternativas del ion acetato.

**Solución**

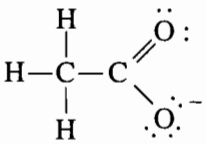
Podemos comenzar haciendo notar que el ion acetato contiene dos átomos de carbono, del grupo IVA, tres átomos de hidrógeno, del grupo IA, y dos átomos de oxígeno, del grupo VIA. También tiene una carga negativa, y todo lo anterior quiere decir que el $CH_3CO_2^-$ contiene un total de 24 electrones de valencia.

$$CH_3CO_2^- \qquad 2(4) + 3(1) + 2(6) + 1 = 24$$

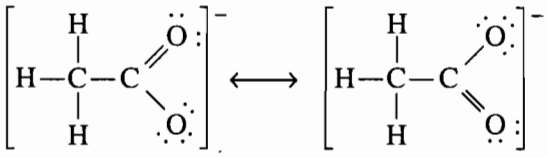
La estructura de esqueleto contiene 6 enlaces covalentes, que deja a 12 electrones como no enlazados. Desafortunadamente, se necesitan los 12 para llenar los octetos de los átomos de oxígeno, y no quedan electrones no enlazados para el átomo de carbono enlazado con los oxígenos:



Como no hay electrones bastantes para completar los octetos de los átomos, supondremos que al menos hay un doble enlace C=O. Entonces hay 7 enlaces covalentes en la estructura de esqueleto, y sólo quedan 10 electrones no enlazados. Por fortuna, con esto basta.



Con este proceso llegamos a una estructura de Lewis satisfactoria para el ion acetato. Podemos obtener otra cambiando de lugar al doble enlace C=O. Al hacerlo, se ve que el ion acetato es un híbrido de resonancia de las siguientes estructuras de Lewis:



**Pregunta de repaso**
¿Por qué las dos estructuras del ion acetato, que se ven arriba, no representan a dos isómeros?

## Ejercicio 4.5

La molécula de $N_2O$ tiene la estructura de esqueleto NNO. ¿Cuáles de las estructuras de Lewis que se ven a continuación son válidas? Explicar por qué las restantes no son aceptables.

a) $:\ddot{\underset{..}{N}}-N-\ddot{\underset{..}{O}}:$ b) $:\ddot{\underset{..}{N}}-N=\dot{\underset{.}{O}}:$ c) $:\dot{\underset{.}{N}}=N=\dot{\underset{.}{O}}:$ d) $:N\equiv N-\ddot{\underset{..}{O}}:$

e) $:\dot{\underset{.}{N}}=N-\ddot{\underset{..}{O}}:$ f) $:N\equiv\ddot{N}-\dot{\underset{.}{O}}:$ g) $:\dot{\underset{.}{N}}=N-\ddot{\underset{..}{O}}:$ h) $:\ddot{\underset{..}{N}}-N\equiv O:$

**Solución**
La molécula de $N_2O$ tiene 16 electrones de valencia: 5 de cada nitrógeno y 6 del átomo de oxígeno.

a) Esta estructura de Lewis no es aceptable, porque no está llena la capa de valencia del átomo central de nitrógeno. Sólo hay 4 electrones en torno a ese átomo.
b) Esta no es una estructura aceptable, porque sólo hay 6 electrones en torno al átomo central de nitrógeno.
c) Es una estructura aceptable.
d) Es una estructura aceptable.
e) No es una estructura aceptable, porque sólo hay 6 electrones en torno al átomo central de nitrógeno.
f) No es una estructura aceptable, porque el átomo central de nitrógeno tiene llena más de una capa de valencia. Como el nitrógeno está en el segundo periodo de la tabla periódica, sólo tiene lugar para 8 electrones.
g) La estructura tiene las capas de valencia llenas, en forma correcta, para todos los átomos, pero tiene 18 electrones. Sólo hay 16 electrones disponibles en las capas de valencia de los átomos.
h) Es una estructura de Lewis aceptable.

Los incisos c), d) y h) son estructuras de resonancia entre sí.

**Pregunta de repaso**
La estructura de resonancia del benceno, $C_6H_6$, es la más conocida en química. Si se ordenan los 6 átomos de carbono formando un anillo, trace dos estructuras de Lewis del benceno. Todos los enlaces carbono-carbono en el benceno tienen la misma longitud. Consulte la tabla 4.1 y explique por qué la longitud de ese enlace es menor que la del etano, pero mayor que la del etileno.

## 4.10 ELECTRONEGATIVIDAD

En un enlace covalente se comparte un par de electrones de valencia entre dos átomos. Cuando los átomos son idénticos, el reparto de electrones debe ser igual. Por ejemplo, no hay diferencia entre la densidad electrónica en los dos átomos de oxígeno de la molécula de $O_2$. Esa molécula es un ejemplo de enlace puramente covalente.

No se puede decir lo mismo de moléculas que contienen átomos distintos. Veamos la molécula del HCl. Si hay alguna diferencia entre la capacidad relativa de los átomos de hidrógeno y cloro en atraer electrones, los electrones del enlace H—Cl no se comparten por igual. En ese enlace, los electrones estarán más cerca de uno de los átomos.

La capacidad relativa de un átomo a atraer electrones en un enlace se llama **electronegatividad** (*EN*) del átomo. Durante muchos años se ha sabido que algunos átomos atraen los electrones de un enlace mejor que otros. Así, el F y el O son más electronegativos que el Na y el Mg. Pero no hay forma directa de medir la electronegatividad de un átomo. En lugar de ello se miden las propiedades que, supuestamente, dependen de la electronegatividad, para después compararlas entre sí y determinar una escala relativa de electronegatividades. En la actualidad se usan, cuando menos, 15 escalas de electronegatividad. Cuando hay buena concordancia entre los valores de electronegatividad de un átomo en distintas escalas, aumenta nuestra confianza en el valor.

La primera escala de electronegatividades se debe a Linus Pauling. Asignó al flúor una electronegatividad de 4.0, y determinó las de los demás elementos en relación con la del flúor. Toda escala de electronegatividades que se ha propuesto desde entonces se ha ajustado de modo que la del flúor sea más o menos de 4.

En 1989 fue propuesta una nueva escala, que relaciona la electronegatividad de un átomo con la energía promedio de electrón de valencia (EPEV) obtenida con espectroscopia de fotoelectrones.[1] En esta escala se supone que los átomos que resisten mucho la pérdida de electrones de valencia son los que con más probabilidad atraen a los electrones de un enlace. Así, la EPEV es de hecho una electronegatividad generalizada, y se pueden usar indistintamente los dos términos. Los datos de energía promedio de electrón de valencia de la figura 3.27 se han refinado para calcular las electronegatividades de la figura 4.8*a*, multiplicándolos por un factor tal que

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H 2.30 | | | | | | | | | | | | | | | | H 2.30 | He 4.16 |
| Li 0.91 | Be 1.58 | | | | | | | | | | | B 2.05 | C 2.54 | N 3.07 | O 3.61 | F 4.19 | Ne 4.79 |
| Na 0.87 | Mg 1.29 | | | | | | | | | | | Al 1.61 | Si 1.92 | P 2.25 | S 2.59 | Cl 2.87 | Ar 3.24 |
| K 0.73 | Ca 1.03 | Sc 1.2 | Ti 1.3 | V 1.4 | Cr 1.5 | Mn 1.2 | Fe 1.7 | Co 1.8 | Ni 1.9 | Cu 1.8 | Zn 1.6 | Ga 1.76 | Ge 1.99 | As 2.21 | Se 2.42 | Br 2.69 | Kr 2.97 |
| Rb 0.71 | Sr 0.96 | Y 1.0 | Zr 1.1 | Nb 1.3 | Mo 1.4 | Tc 1.5 | Ru 1.6 | Rh 1.7 | Pd 1.8 | Ag 2.0 | Cd 1.5 | In 1.66 | Sn 1.82 | Sb 1.98 | Te 2.16 | I 2.36 | Xe 2.58 |
| Cs 0.66 | Ba 0.88 | | | | | | | | | | Hg 1.76 | | | | | | |

*a*)

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H 2.1 | | | | | | | | | | | | | | | | H 2.1 | He — |
| Li 1.3 | Be 1.5 | | | | | | | | | | | B 2.0 | C 2.5 | N 3.0 | O 3.5 | F 4.0 | Ne — |
| Na 0.9 | Mg 1.2 | | | | | | | | | | | Al 1.5 | Si 1.8 | P 2.1 | S 2.5 | Cl 3.0 | Ar — |
| K 0.8 | Ca 1.0 | Sc 1.3 | Ti 1.5 | V 1.6 | Cr 1.6 | Mn 1.5 | Fe 1.8 | Co 1.9 | Ni 1.9 | Cu 1.9 | Zn 1.6 | Ga 1.6 | Ge 1.9 | As 2.0 | Se 2.4 | Br 2.8 | Kr — |
| Rb 0.8 | Sr 1.0 | Y 1.2 | Zr 1.4 | Nb 1.6 | Mo 1.8 | Tc 1.9 | Ru 2.2 | Rh 2.2 | Pd 2.2 | Ag 1.9 | Cd 1.7 | In 1.7 | Sn 1.8 | Sb 1.9 | Te 2.1 | I 2.5 | Xe — |
| Cs 0.7 | Ba 0.9 | | | | | | | | | | Hg 1.9 | | | | | | |

*b*)

**FIGURA 4.8** *a*) Electronegatividades de los elementos, calculadas a partir de espectroscopia de fotoelectrones y de energías promedio de electrones de valencia refinadas. Se han agregado datos de EPEV del capítulo 3, para asignar al flúor un valor de electronegatividad cercano a 4. Reimpreso de L. C. Allen y E. T. Knight, *Journal of Molecular Structure*, **261**, 313 (1992). *b*) Electronegatividades basadas en la escala de Pauling.

[1] L. C. Allen, *Journal of the American Chemical Society*, **111**, 9003 (1989).

obtenga un valor aproximado de 4 para el flúor. Estos datos también están en la tabla B.7 del apéndice, y en el anexo al final del libro. La figura 4.8 muestra dos escalas de electronegatividad. La escala basada en la energía promedio de electrón de valencia está en la figura 4.8*a*, y la escala original de Pauling está en la figura 4.8*b*. Como la escala de EPEV se basa en las mediciones experimentales de espectroscopia de fotoelectrones que describimos en el capítulo 3, será la que usemos en forma exclusiva en este libro. Tiene la ventaja adicional de mostrar las electronegatividades de los gases nobles, valores que serán de utilidad al describir los compuestos que forman esos gases.

Cuando se agregan las magnitudes de las electronegatividades de los elementos de grupo principal, a la tabla periódica en forma de un tercer eje, se obtiene lo que se ve en la figura 4.9. En los datos de las figuras 4.8 y 4.9 se reconocen tendencias claras.

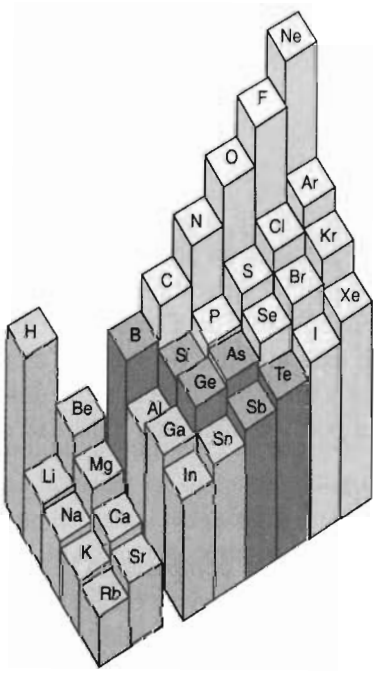



**FIGURA 4.9** Gráfica tridimensional de las electronegatividades de los elementos de los grupos principales, en función de su posición en la tabla periódica. Reimpreso de L. C. Allen, *Journal of the American Chemical Society*, **111**, 9003 (1989).

- La electronegatividad aumenta en forma regular, de izquierda a derecha al recorrer un renglón de la tabla periódica.
- La electronegatividad disminuye al bajar por una columna de la tabla periódica.

Cuando se combinan átomos con gran diferencia de electronegatividades, la densidad electrónica del enlace resultante es atraída al átomo más electronegativo. Esos son los llamados compuestos iónicos, que describiremos en el capítulo 5. El NaCl es un ejemplo de compuesto iónico; en él, la mayor parte de la densidad electrónica en el enlace es transferida desde el sodio al átomo de cloro, que es más electronegativo.

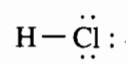
En las moléculas covalentes, como las que describimos en este capítulo, los electrones se comparten entre los átomos del enlace. Si esos átomos tienen la misma electronegatividad, el reparto será por igual, y al enlace covalente que resulta se le llama **enlace covalente puro**. Si los átomos con enlace covalente tienen distintas electronegatividades, el átomo más electronegativo atrae más a la densidad electrónica del enlace. Este tipo de enlace se llama **enlace covalente polar**. Un extremo del enlace tiene una carga positiva parcial ($\delta+$) y el otro una carga parcial negativa ($\delta-$).

**Pregunta de repaso**
Diga si los enlaces del NO y del $O_2$ son covalentes puros o covalentes polares.

## 4.11 CARGA PARCIAL

Sería útil contar con una medida cuantitativa del grado con el que la carga de determinado enlace covalente está en uno de los átomos que lo forman. Esto se puede lograr calculando la **carga parcial** del átomo. Esa carga se determina por la diferencia de electronegatividades de los átomos que forman el enlace. Cuando la diferencia es relativamente pequeña, los electrones se comparten en forma más o menos igual. Cuando es relativamente grande, hay una separación apreciable de cargas en el enlace.

Para ilustrar cómo se calcula la carga parcial de un átomo, examinemos la molécula de HCl:



En la figura 4.8*a*, la electronegatividad del cloro es de 2.87, y la del hidrógeno de 2.30. Por consiguiente, los electrones del enlace H—Cl deben ser atraídos un poco más hacia el cloro que hacia el hidrógeno. Esto da como resultado una carga parcial en ambos átomos, con un exceso de densidad electrónica en el átomo de cloro. Se usa el símbolo $\delta$ para indicar la carga parcial en un átomo, debida a reparto desigual de electrones. De esta manera, $\delta-$ sobre el símbolo de un elemento quiere decir que el elemento atrae electrones y en consecuencia tiene una porción mayor de densidad electrónica del enlace, y $\delta+$ indica una porción menor de densidad electrónica.

$$^{\delta+}H—Cl^{\delta-}$$

La carga parcial de un átomo, en una molécula, se determina comparando la densidad electrónica asociada con el átomo libre (cuando el átomo no interviene en un enlace) y la correspondiente cuando el átomo está enlazado en una molécula. Ya que en el enlace sólo intervienen los electrones de la capa externa de valencia, son los que sólo se examinan. Comenzaremos el cálculo determinando la cantidad de electrones de valencia en un átomo libre ($V$). Se puede calcular a partir del número de grupo en la tabla periódica. La densidad de electrones de valencia asociada con un átomo en una molécula se debe tanto a los electrones del enlace covalente b) como a los electrones no enlazados ($N$) en torno al átomo. La diferencia de electronegatividades de dos átomos enlazados no influye sobre la cantidad de electrones no enlazados. Pero esa diferencia sí afecta la cantidad de electrones de enlace que se asignan a cada átomo. En consecuencia, en el cálculo de la carga parcial intervienen las electronegatividades de los dos átomos, $EN_a$ y $EN_b$, que forman el enlace.

La carga parcial de un átomo en un enlace sencillo se calcula multiplicando la cantidad de electrones de enlace, $B_a$, por la fracción de la electronegatividad total de los dos átomos, que se puede asignar a ese átomo.[2]

$$\delta_a = V_a - N_a - B_a\left(\frac{EN_a}{EN_a + EN_b}\right)$$

[2] L. C. Allen, *Journal of the American Chemical Society*, **111**, 9115 (1989).

Para demostrar cómo se usa la fórmula, calcularemos la carga parcial de los átomos del HCl:

$$\delta_{Cl} = 7 - 6 - 2\left(\frac{2.87}{2.87 + 2.30}\right) = -0.11$$

La carga parcial del cloro es de –0.11. La magnitud de la carga parcial del átomo de hidrógeno es igual a la del átomo de cloro, pero su signo es distinto. La carga parcial del hidrógeno es de +0.11, como vemos a continuación:

$$\delta_{H} = 1 - 0 - 2\left(\frac{2.30}{2.30 + 2.87}\right) = 0.11$$

Siendo más electronegativo el átomo de cloro que el de hidrógeno, atrae los electrones del enlace de tal manera que su carga parcial es de –0.11. Esto quiere decir que el átomo de cloro tiene una densidad electrónica 11% mayor, asociada con él, en la molécula de HCl, en comparación con la de un átomo de cloro libre. En consecuencia, esta molécula está ligeramente polarizada. La molécula de HCl es neutra, y entonces la suma de las cargas parciales en los dos átomos debe ser cero. La densidad electrónica que pierde el átomo de hidrógeno la debe ganar el átomo de cloro. En la tabla 4.2 se muestran más cargas parciales en compuestos que forma el hidrógeno con otros elementos del grupo VIIA.

**TABLA 4.2 Carga parcial en átomos del grupo VIIA, combinados con hidrógeno**

| *Molécula* | $\delta$ |
|---|---|
| HF | –0.29 |
| HCl | –0.11 |
| HBr | –0.08 |

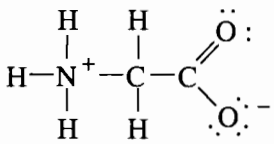
**Pregunta de repaso**
En una molécula hipotética *AB*, si la electronegatividad de *B* es mucho mayor que la de A, ¿cuál de los átomos, *A* o *B*, tendría la carga parcial negativa?

## 4.12 CARGA FORMAL

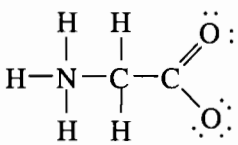
La carga real de un átomo en una molécula se representa mejor con la carga parcial. Sin embargo, en química también resulta útil calcular la **carga formal**, porque de acuerdo con la experiencia, cuando son posibles varias estructuras de Lewis, la carga formal ayuda a decidir cuál de ellas representa el enlace real en la molécula. Las cargas formales no representan a cargas reales en los átomos.

El primer paso para calcular la carga formal implica dividir la cantidad de electrones en cada enlace covalente, por igual entre los átomos que forman el enlace. A continuación, se compara la cantidad de electrones de valencia que se asignan formalmente a cada átomo con la cantidad de electrones de valencia en un átomo neutro del elemento. Si el átomo tiene más electrones de valencia que uno neutro, se le asigna una carga formal negativa. Si tiene menos electrones de valencia, tiene carga formal positiva.

Examinemos el ejemplo del aminoácido llamado glicina, que se suele representar por $H_3N^+CH_2CO_2^-$. Se puede aplicar el concepto de carga formal, para explicar el significado de los signos positivo y negativo en la estructura de Lewis de esta molécula.



Comenzaremos dividiendo arbitrariamente pares de electrones de enlace, de modo que a cada átomo de un enlace se le asigne formalmente uno de los electrones; esto se ve en la figura 4.10. Una vez hecho lo anterior, el nitrógeno tiene 4 electrones de valencia, uno menos que un átomo neutro de nitrógeno. En consecuencia, el nitrógeno tiene carga formal de +1 en esta estructura de Lewis. Los dos átomos de carbono tienen, formalmente, cuatro electrones, igual a la cantidad que tiene un átomo neutro de carbono. En consecuencia, ninguno de los átomos de carbono tiene carga formal. El átomo de oxígeno en el doble enlace C═O tiene formalmente 6 electrones, y eso significa que no tiene carga formal. Sin embargo, el otro átomo de oxígeno tiene 7 electrones, y en consecuencia su carga formal es de –1.



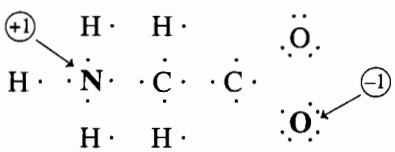


**FIGURA 4.10** El primer paso del cálculo de la carga formal en los átomos de la glicina implica dividir pares de electrones enlazados entre los átomos, en cada enlace. Las cargas formales se indican con círculos, para diferenciarlas de las cargas reales.

Aunque la molécula de glicina no tiene carga neta, uno de sus extremos tiene una carga positiva, y el otro una carga negativa. En consecuencia, no debe sorprendernos que su fórmula se escriba como $H_3N^+CH_2CO_2^-$.

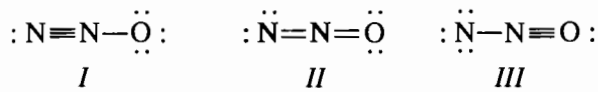
Podemos resumir el proceso de cálculo de la carga formal en un átomo observando que se comienza con la cantidad de electrones de valencia ($V$) en un átomo neutro del elemento. A continuación se restan todos los electrones no enlazantes del átomo ($N$), y la mitad de los electrones de enlace ($B$). La carga formal ($CF$) de un átomo $a$ se representa así mediante la siguiente ecuación:

$$CF_a = V_a - N_a - \frac{B_a}{2}$$

Para ilustrar la aplicación de esta ecuación calcularemos la carga formal del átomo de nitrógeno en la glicina. Ese átomo tiene 5 electrones de valencia, no tiene electrones no enlazantes y tiene 8 electrones de enlace. Como hemos visto, la carga formal del átomo de nitrógeno es, en consecuencia, igual a +1.

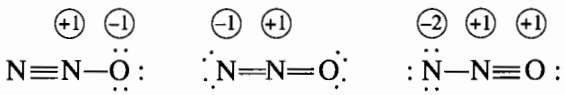
$$CF_N = 5 - 0 - (8/2) = 1$$

En el ejemplo siguiente comprobaremos la utilidad de la carga formal. Para representar al óxido de dinitrógeno, $N_2O$ (es un gas que se conoce como "gas hilarante" y que se usa como anestésico), se pueden trazar 3 estructuras de Lewis igualmente válidas:



*I* *II* *III*

¿Cuál estructura representa mejor al enlace real en la molécula? Los dos átomos de nitrógeno, ¿están enlazados con un enlace sencillo, o uno doble o uno triple? Comencemos usando lo que se ha dado en aceptar como regla general para decidir cuál es la mejor representación de Lewis de una molécula. Se considera que la mejor estructura es aquella en la que los átomos tienen las mínimas cargas formales, y aquella en la que las cargas formales negativas están en los átomos más electronegativos. La carga formal en cada átomo de las 3 estructuras de Lewis del $N_2O$ se ve a continuación:



*I* *II* *III*

Observamos que la suma de las cargas formales siempre debe ser igual a la carga de la sustancia o especie, que en este caso es cero, porque la del $N_2O$ es una molécula eléctricamente neutra.

El oxígeno es más electronegativo que el nitrógeno; en consecuencia, cualquier estructura que asigna carga formal negativa en el nitrógeno y no en el oxígeno, no es buena. La estructura III está en ese caso. Además, tiene las cargas formales máximas. En la estructura II también se asigna una carga formal negativa al nitrógeno y no al oxígeno, y por consiguiente no es tan buena como la estructura I.

¿Hay datos experimentales con qué respaldar la estructura I? Como el nitrógeno forma enlaces sencillos, dobles y triples en las estructuras propuestas, podrían ayudar los datos de longitud de enlace. Se ve que la longitud del enlace N—N es mayor que la del N=N, que a su vez es mayor que la del N≡N. Esas longitudes son:

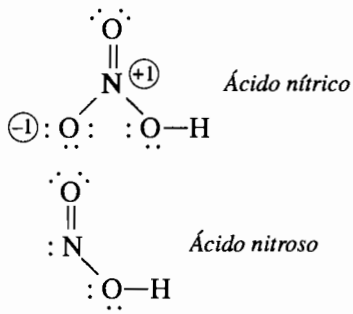
| | |
|---|---|
| N—N | 0.146 nm |
| N=N | 0.125 nm |
| N≡N | 0.110 nm |

Una determinación experimental de la longitud del enlace nitrógeno-nitrógeno en el $N_2O$ da como resultado 0.113 nm, que indica que debe ser un triple enlace. Los datos experimentales respaldan el cálculo de carga formal, según el cual la estructura I es la mejor estructura de Lewis para el $N_2O$.

**Pregunta de repaso**

Calcule la carga formal en cada átomo del $SO_2$.

Hay muchos casos en los que el uso de las cargas formales sirve para racionalizar la información química. El ácido nítrico, $HNO_3$, es muy fuerte, mientras que el ácido nitroso, $HNO_2$, no es fuerte. Sus estructuras de Lewis son las siguientes:

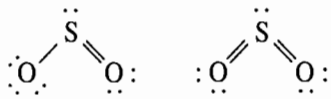


*Ácido nítrico*

*Ácido nitroso*

La carga formal del nitrógeno en el ácido nítrico es de +1, y permite quitar con facilidad el átomo de hidrógeno, con su carga parcial positiva. El nitrógeno del ácido nitroso no tiene carga formal, y no pierde su hidrógeno con tanta facilidad como el del ácido nítrico. Por consiguiente, el ácido nítrico es más fuerte que el ácido nitroso.

Hay varios puntos de vista acerca de cuáles son las mejores estructuras de Lewis de las moléculas. Lo mejor es, desde luego, los datos experimentales. Cuando no hay datos concluyentes, algunos prefieren ordenar los electrones en una estructura de Lewis de tal forma que se minimice la carga formal de cada átomo. Por ejemplo, se puede trazar la estructura del $SO_2$ con uno o dos dobles enlaces:



*Estructura I* *Estructura II*

En la estructura I, el azufre tiene 8 electrones de valencia y su carga formal es de +1. En la estructura II, el azufre tiene 10 electrones de valencia y su carga formal es de cero. Sin más información, no es posible confiar en cuál es la estructura correcta. Una investigación de las estructuras de Lewis parece indicar que quizá el uso de más enlaces múltiples, y en consecuencia la ampliación del octeto en torno al átomo central, no sea la mejor representación de las estructuras de muchas moléculas, que en forma tradicional se han representado en esta forma.[3] En este libro usaremos octetos ampliados para explicar el enlace en estructuras como las de $SF_4$ y $XeF_4$ que explicamos en la sección 4.7. También usaremos la carga formal como medio de selección entre varias estructuras de Lewis posibles, como vimos en esta sección. Sin embargo no ampliaremos el octeto de un átomo para minimizar las cargas formales en la estructura. Por lo anterior, mientras haya pruebas concluyentes, usaremos la estructura I y no la estructura II, para describir al $SO_2$.

**Pregunta de repaso**

Las fuerzas de los oxiácidos de la serie cloro-oxígeno son:

$$HClO_4 > HClO_3 > HClO_2 > HClO$$

Explique esta tendencia usando cargas formales.

La relación para calcular la carga parcial

$$\delta_a = V_a - N_a - B_a\left(\frac{EN_a}{EN_a + EN_b}\right)$$

se relaciona con la ecuación con la que se determina la carga formal de un átomo

$$CF_a = V_a - N_a - \left(\frac{B_a}{2}\right)$$

La diferencia entre las dos ecuaciones es que, cuando se calcula la carga formal, se supone que los electrones se reparten por igual ($EN_a = EN_b$). Si se sustituye esta relación en la ecuación de la carga formal se obtiene lo siguiente:

[3] L. Suidan, J. K. Badenhoop, E. D. Glendenins, y F. Weinhold, *Journal of Chemical Education*, **72,** 583, 1995.

$$\delta_a = V_a - N_a - B_a\left(\frac{EN_a}{EN_a + EN_b}\right)$$

$$\delta_a = V_a - N_a - \frac{B_a}{2} = CF_a$$

Los valores calculados de carga parcial describen mejor la distribución real de la densidad electrónica en el enlace que la carga formal. Ésta es un concepto útil, pero no pretende indicar cómo se distribuyen los electrones entre los átomos enlazados. Las cargas formales no representan cargas reales en los átomos. La carga real de un átomo se determina, en parte, por diferencias de electronegatividad entre los átomos. Observamos, por ejemplo, que la carga formal del hidrógeno y el cloro en el HCl es cero. La electronegatividad del cloro es mayor que la del hidrógeno, y así el cloro atrae la densidad electrónica del enlace a expensas del hidrógeno. En el cálculo de la carga formal, se manejan las electronegatividades del hidrógeno y del cloro como si fueran iguales. En consecuencia, en los cálculos de carga formal se considera que los electrones de enlace se comparten por igual.

## 4.13 LAS FORMAS DE LAS MOLÉCULAS

La forma de una molécula puede jugar un papel importante en química. Por ejemplo, los cambios en la estructura tridimensional de las proteínas, que suceden cuando se calienta un huevo, son la causa principal de las diferencias entre un huevo crudo y uno cocido.

El mejor ejemplo de la gran sensibilidad de las biomoléculas a los cambios de estructura tridimensional se encuentra en la química de la hemoglobina, que es una proteína con peso molecular de 65,000 uma; es la que transporta al oxígeno por el organismo. Esa proteína contiene 4 cadenas de aminoácidos, dos cadenas $\alpha$ y dos cadenas $\beta$.

En la figura 4.11 se muestra la estructura de la hemoglobina. La anemia falciforme se debe al cambio de identidad de un solo aminoácido, entre los 146 que hay en una cadena $\beta$. La sustitución de valina por ácido glutámico en la posición 6 de la cadena produce un cambio sutil en la estructura de la hemoglobina, que interfiere con su capacidad para tomar oxígeno a bajas presiones. El resultado es tan grave que los niños que heredan esta afección de sus dos padres rara vez rebasan los 2 años de edad.

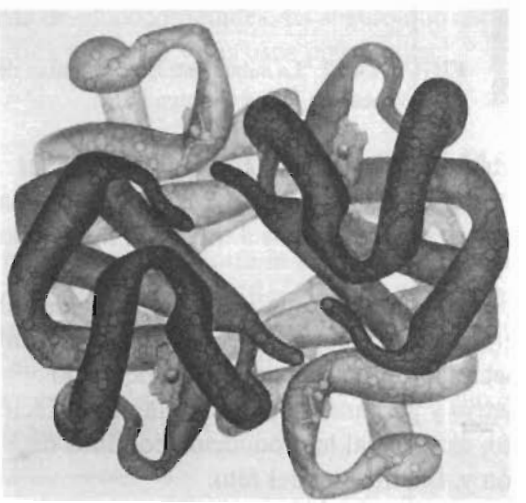


**FIGURA 4.11** El cambio en la identidad de los 146 aminoácidos en una de las cadenas de la hemoglobina causa un cambio suficientemente grande en la estructura de esa sustancia, que interfiere con su capacidad de transportar el oxígeno en la sangre.

## *Investigación en la década de 1990*

### *Las formas de las moléculas*

En años recientes, nuestra comprensión de cómo afecta la forma de una molécula a la manera en la que se enlaza con ciertos receptores en la pared celular ha aumentado mucho. Por ejemplo, desde hace mucho se sabía que la toxina del cólera se enlaza con las células que tapizan al intestino. Una vez enlazada, puede introducirse a través de la membrana celular, sin destruir a la célula. Así se inicia una serie de reacciones que inducen a las células intestinales a segregar tanta agua, hasta 36 litros diarios, que las víctimas del cólera mueren por los efectos debilitantes de la diarrea.

Hasta hace relativamente poco se desconocía el mecanismo por el cual la toxina del cólera provocaba esos resultados. Rongguang Zhang y Edwin Westbrook, del Laboratorio Nacional Argonne, en Estados Unidos, informaron en 1991 la estructura de esa toxina [*Science*, **253**, 382-383 (1991)]. La proteína contiene dos subunidades. La subunidad B, cuyo peso molecular aproximado es de 55,000 uma, forma la estructura de rosca que se ve en la figura 4.12. La subunidad A es menor, y su peso molecular es de 29,000 uma. Parece que la subunidad B se enlaza con la célula y entonces empuja a la subunidad A, que es menor, a través de la membrana celular. La subunidad A actúa entonces como una enzima e inicia las reacciones que causan la secreción de agua.

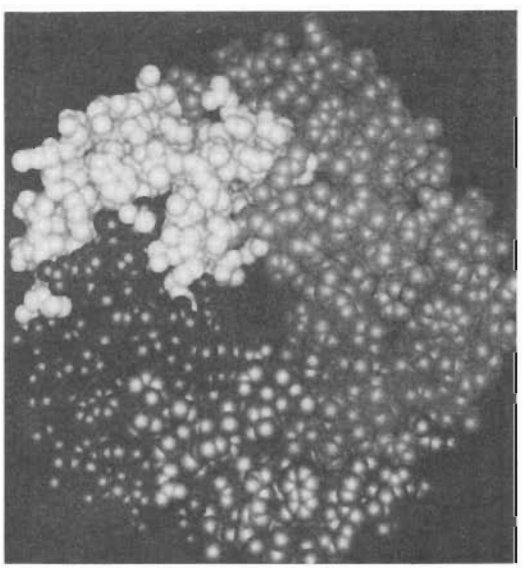


**FIGURA 4.12** La subunidad B de la toxina del cólera es un veneno en forma de rosca.

A corto plazo, el conocimiento de la estructura de la toxina del cólera impulsará las investigaciones encaminadas a descubrir vacunas que puedan evitar el cólera. A largo plazo, puede ser la base del diseño de un sistema de entrega de medicinas a través de la membrana plasmática, que destruyan las células cancerosas.

Otro ejemplo de la forma en que la estructura de una molécula afecta la forma de enlazarse con un sitio receptor lo tenemos en la progesterona y su análogo sintético, que se ven en la figura 4.13. La progesterona es una hormona secretada en la segunda mitad del ciclo menstrual; se enlaza con receptores del endometrio y prepara al útero para la implantación de un huevo fertilizado. Si se presenta el embarazo, es esencial la producción continua de progesterona para el mantenimiento del embrión y, finalmente, del feto.

Georges Teutsch inició, en 1975, un proyecto de estudio sobre la forma en que pueden afectar pequeños cambios de la estructura de la progesterona a la capacidad de la molécula para enlazarse a los cinco tipos de receptores de esteroides en una célula. Las hormonas

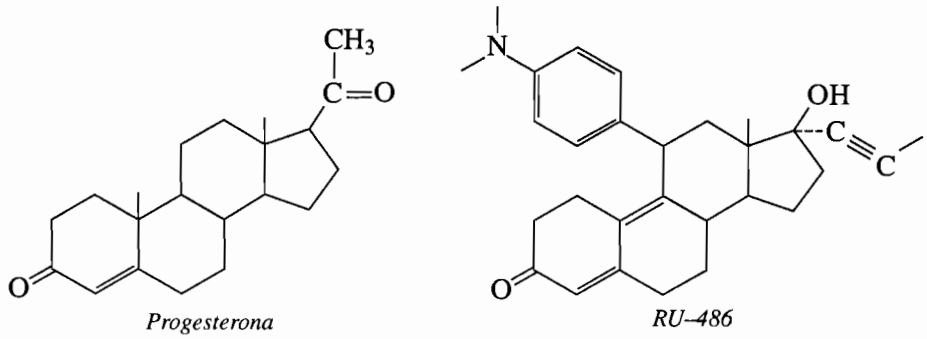



**FIGURA 4.13** Estructuras de la progesterona y un análogo sintético, que es la base de la medicina llamada RU-486.

esteroides sintéticas se dividen en dos categorías: las *agonistas* producen el mismo efecto que la hormona natural, cuando se enlazan. Las *antagonistas* se enlazan con el receptor, pero no desencadenan la actividad como cuando se enlaza una hormona natural.

Teutsch y sus colaboradores buscaban un antagonista para receptores de glucocorticoides, que pudiera aumentar la rapidez de cicatrización de quemaduras y demás heridas. Cuando probaron un compuesto llamado originalmente RU-38486, encontraron que era un poderoso antagonista de glucocorticoides. Pero además, también se enlazaba muy fuertemente con el receptor de progesterona. Como antagonista de progesterona, el RU-486, como se le llamó, fue candidato en las pruebas de control de la fertilidad.

En septiembre de 1988 el RU-486 se distribuyó en Francia, como medicina para terminar el embarazo. El protocolo de su empleo implica suministrar 600 mg de la sustancia en una sola dosis, seguida por una dosis de prostaglandina, de 36 a 48 horas después, para inducir las contracciones necesarias para la expulsión del embrión del útero. Cuando se sigue este protocolo, la frecuencia de éxitos es parecida a la de los procedimientos quirúrgicos [*New England Journal of Medicine*, **322**(10), 645-648 (1990)].

En vista de que se enlaza tan fuertemente con varios tipos de receptores hormonales, el RU-486 tiene el potencial de otras funciones. Se podría administrar con oxitocina para inducir el parto al final del embarazo, reduciendo en consecuencia la cantidad de cesáreas. Se podría usar en el tratamiento de cánceres relacionados con receptores de progesterona, como ciertos tipos de cánceres de mama. También se podría usar para controlar el crecimiento de ciertos tumores no cancerosos que afectan al cerebro. Hasta podría usarse para su primer propósito: como antagonista de glucocorticoides. Es seguro que continuarán las investigaciones sobre esta controvertida medicina y sus usos potenciales.

## 4.14 PREDICCIÓN DE LAS FORMAS DE LAS MOLÉCULAS (EL MODELO DE DOMINIO ELECTRÓNICO)

No hay relación directa entre la fórmula de un compuesto y la forma de sus moléculas, como muestran los ejemplos de la figura 4.14. Sin embargo, las formas tridimensionales de esas moléculas se pueden deducir a partir de sus estructuras de Lewis, de acuerdo con un modelo desarrollado en la década de 1960.[4, 5] Al introducirlo se le llamó *modelo de repulsión de par de electrones en capa de valencia*. Se ha modificado ese modelo, y hoy se llama **modelo de dominio electrónico (DE)**.[6]

[4] R. J. Gillespie y R. S. Nylholm, *Quarterly Review of the Chemical Society*, **11**, 339 (1957).
[5] R. J. Gillespie, *Journal of Chemical Education*, **40**, 259 (1963).
[6] R. J. Gillespie, *Journal of Chemical Education*, **69**, 116 (1992).

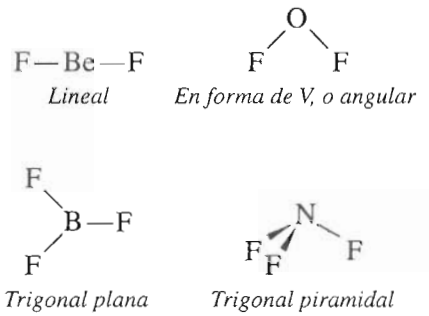



**FIGURA 4.14** No hay relación obvia entre la fórmula química y la forma geométrica de una molécula. El $BeF_2$ es lineal, mientras que el $OF_2$ es doblada. El $BF_3$ tiene molécula plana, mientras que la del $NF_3$ es piramidal.

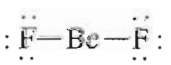
Es sorprendente que los arreglos espaciales de los átomos en las moléculas se haga de acuerdo con una cantidad relativamente pequeña de formas. Los ángulos entre determinados átomos tienden en general a ser de 90°, 109°, 120° o 180°. La cantidad limitada de formas de arreglar los átomos se puede comprender con el modelo de dominio electrónico.

Los electrones, en la capa de valencia del átomo de una molécula, forman pares, con giros opuestos. Cada par ocupa su propio dominio, y es atraído hacia el átomo central. Los dominios se acercan todo lo que pueden al átomo central, pero apartan todo lo posible a otros dominios. En el modelo DE se supone que la geometría en torno a cada átomo de una molécula se puede deducir manteniendo separados los dominios de pares de electrones. Así, dos dominios están separados por 180°. Para tres dominios, el mejor arreglo es de 120°, mientras que 4 dominios se separan 109°. La figura 4.15 muestra cómo los dominios, considerados como esferas, se arreglan en torno a un átomo central, de acuerdo con el modelo de dominio electrónico.

**FIGURA 4.15** Arreglo de los dominios en torno a un átomo central. Dos dominios asumen posiciones en lados opuestos de un átomo central; tres dominios se arreglan en ángulos de 120°, y cuatro a 109°.

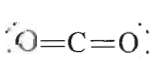
Un dominio de enlace se reparte entre dos átomos, mientras que uno no enlazante pertenece totalmente a la capa de valencia de determinado átomo. En consecuencia, un dominio no enlazante tiende a repartirse hacia afuera, y a ocupar un espacio mayor que un dominio de enlace.

Se puede ver cómo se usa el modelo de dominio electrónico aplicándolo al $BeF_2$ . La estructura de Lewis de esa molécula parece indicar que hay dos pares de electrones de enlace, o dos dominios de enlace, en la capa de valencia del átomo central. Vemos que esta molécula es una excepción a la regla del octeto, porque sólo hay dos pares de electrones que rodean al átomo central. Sin embargo, los datos experimentales respaldan esa estructura de Lewis.



Podemos mantener los dos dominios de enlace tan lejos como sea posible arreglándolos a cada lado del átomo de berilio. En consecuencia, de acuerdo con el modelo de dominio electrónico, el $BeF_2$ debe ser una molécula **lineal**, con sus dos enlaces Be–F formando 180°.

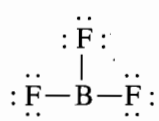
Un ejemplo más complicado muestra cómo se aplica el modelo del dominio electrónico a moléculas con múltiples enlaces. Veamos la estructura de Lewis del $CO_2$:



Hay 4 pares de electrones enlazantes en la capa de valencia del átomo de carbono, pero sólo dos dominios en los que se pueden encontrar esos electrones. (Hay dos pares de electrones en el doble enlace C=O de la izquierda, y dos pares en el de la derecha.) En consecuencia, según el modelo de dominio electrónico esa molécula también debe tener una geometría lineal, con un ángulo de 180° entre los dos dobles enlaces.

Se supone que los dos pares de electrones que forman el doble enlace ocupan más espacio que un solo dominio de enlace. Los tres pares de electrones de un triple enlace requieren, también, más espacio que un dominio de doble enlace. Los tamaños relativos de los espacios ocupados por los enlaces sencillo, doble y triple determinan cómo se distribuyen esas regiones enlazantes en torno a los átomos centrales. El espacio ocupado por un doble enlace, formado por dos pares de electrones, se llama dominio de doble enlace. En forma análoga, los tres pares de electrones que forman un triple enlace se llaman dominio de triple enlace, en forma colectiva.

Hay tres dominios en la capa de valencia del átomo central en el trifluoruro de boro, $BF_3$, donde se pueden encontrar electrones. Los dominios corresponden a los tres pares de electrones enlazantes de los enlaces B—F.



La geometría óptima para mantener lo más posible apartados a los tres dominios es la de un triángulo equilátero. En consecuencia, de acuerdo con el modelo de dominio electrónico, esa geometría será **trigonal plana** para la molécula de $BF_3$, con un ángulo entre enlaces F–B–F de 120°, como se ve en la figura 4.16.

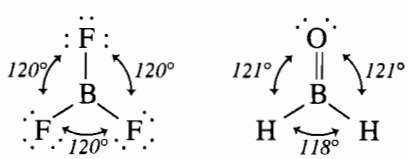
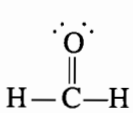



**FIGURA 4.16** Tres dominios enlazantes iguales rodean al átomo central de B en el $BF_3$, produciendo un ángulo de 120°. Los tres dominios enlazantes en torno al átomo de carbono en el formaldehído no son del mismo tamaño, y el ángulo H–C–O aumenta a 121°.

**Pregunta de repaso**

Al final de la sección 4.9 se mencionó la estructura del benceno, en la pregunta de repaso. Determine la cantidad de dominios de pares electrónicos en torno a cada átomo de carbono.

La ventaja de contar dominios de densidad electrónica, en comparación con contar pares de electrones se puede visualizar también examinando la geometría del formaldehído, $H_2CO$:

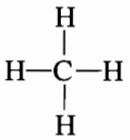


La estructura de Lewis de esta molécula parece indicar que hay 4 pares de electrones en la capa de valencia del átomo central. Dos pares forman un dominio de doble enlace, y hay dos dominios de enlace sencillo. En consecuencia, de acuerdo con el modelo de dominio electrónico, esta molécula debería tener una geometría trigonal plana, como la del $BF_3$.

A simple vista cabría esperar que el ángulo de enlaces del H—C—H del formaldehído debería ser de 120°, que es el ángulo central de un triángulo equilátero. De acuerdo con datos experimentales, es un poco menor, sólo de 118°. Esto se puede explicar si se recuerda que, según el modelo de dominio electrónico, el dominio de doble enlace de C═O ocupa más espacio que los dominios que contienen los electrones en los enlaces C—H. En consecuencia, los ángulos de

enlace H—C—O son un poco mayores de 120°, y el de los enlaces H—C—H es un poco menor de 120°, como se ve en la figura 4.16.

Las de $BeF_2$, $CO_2$, $BF_3$ y $H_2O$ son bidimensionales, todas, y en ellas los átomos están en un solo plano. Si establecemos la misma restricción al metano, $CH_4$, tendríamos una geometría cuadrada plana, con un ángulo H—C—H de 90°:



Sin embargo, hay una forma más eficiente de arreglar los cuatro dominios en la capa de valencia del átomo central. Si los cuatro dominios se orientan hacia los vértices de un **tetraedro**, el ángulo entre los enlaces H—C—H aumenta a 109.5°, como se ve en la figura 4.17.

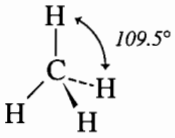
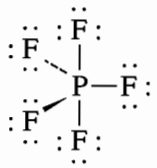


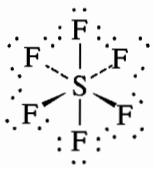

**FIGURA 4.17** Cuatro dominios enlazantes iguales en torno al átomo central de carbono en el metano producen ángulos de 109.5°.

El $PF_5$ tiene 5 dominios de enlace sencillo en torno al átomo de fósforo:



El arreglo óptimo de los dominios es apuntando hacia los vértices de una **bipirámide trigonal**. Tres de las posiciones en esa pirámide se llaman ecuatoriales, porque están en el ecuador de la molécula. Las otras dos son axiales, por estar a lo largo de un eje perpendicular al plano ecuatorial. El ángulo entre las tres posiciones ecuatoriales es de 120°, mientras que el que forman una posición axial y una ecuatorial es de 90°.

Hay seis dominios de enlace sencillo en el átomo central del $SF_6$:



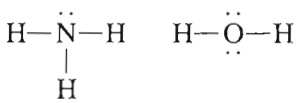
La geometría óptima de la molécula sería la que tuviera los 6 dominios apuntados hacia las esquinas de un **octaedro**. El término octaedro significa literalmente "ocho lados", pero son los seis vértices, o esquinas, los que nos interesan. Para visualizar la geometría de una molécula de $SF_6$ se deben imaginar a 4 átomos de flúor en un plano rodeando al átomo de azufre, con un átomo de flúor arriba del plano y otro abajo. Todos los ángulos F—S—F son de 90°.

**Pregunta de repaso**

Deduzca la forma de una molécula que tenga 5 dominios electrónicos en torno al átomo central. ¿Depende su respuesta de cuántos de los 5 dominios son de enlace o no enlazantes?

## 4.15 EL PAPEL DE LOS ELECTRONES NO ENLAZADOS EN EL MODELO DE DOMINIO ELECTRÓNICO

Todos nuestros ejemplos, hasta ahora, sólo contenían electrones de enlace en la capa de valencia del átomo central. ¿Qué sucede cuando se aplica el modelo de dominio electrónico a átomos que también contienen electrones no enlazados? Veamos, como ejemplo, las moléculas de amoniaco, $NH_3$, y agua, $H_2O$.



En cada caso hay 4 dominios en la capa de valencia del átomo central, donde se pueden encontrar electrones. Los electrones de valencia del átomo central, tanto del $NH_3$ como del $H_2O$, se deben distribuir, por tanto, hacia las esquinas de un tetraedro, como se ve en la figura 4.18. Sin embargo nuestro objetivo no es deducir la distribución de los electrones de valencia. Es usar la distribución de los electrones para deducir la geometría de la molécula, que describa cómo se distribuyen los átomos en el espacio. En los ejemplos anteriores, fue igual la forma en que se distribuían los electrones de valencia y la geometría de la molécula. Esto ya no es válido al incluir a los electrones no enlazados.

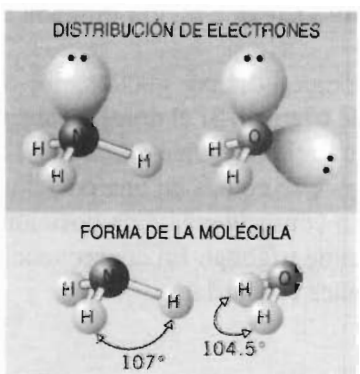



**FIGURA 4.18** Según el modelo de dominio electrónico, los electrones de valencia del átomo central en el $NH_3$ y el $H_2O$ se orientan hacia los vértices de un tetraedro. Sin embargo, la forma de las moléculas queda determinada por las posiciones de los átomos. En consecuencia, la molécula del amoniaco es trigonal piramidal, y la del agua es en forma de V o angular.

De acuerdo con el modelo de dominios electrónicos, los electrones de valencia de los átomos centrales, en el amoniaco y en el agua, estarán dirigidos hacia los vértices de un tetraedro. Como no se pueden ubicar con precisión los electrones no enlazantes, esta deducción no se puede probar en forma directa. Pero se pueden aplicar los resultados del modelo de dominio electrónico para predecir las posiciones de los átomos en las moléculas, y esto se puede probar en forma experimental. Si nos concentramos en las posiciones de los átomos en el amoniaco, esperamos que la molécula tenga una forma **piramidal trigonal**, con el nitrógeno en la punta de la pirámide. Por otro lado, el agua debe tener una forma que se llama **en forma de V** o **angular**. Se ha demostrado que ambas deducciones son correctas, y con ello se refuerza nuestra confianza en el modelo de dominio electrónico.

### Ejercicio 4.6

Use la estructura de Lewis de la molécula de $PF_3$, que se ve en la figura 4.19, para deducir la forma de esa molécula.

**Solución**

La estructura de Lewis de la figura 4.19 parece indicar que hay 4 dominios en la capa de valencia del átomo de fósforo, donde se pueden encontrar electrones. Hay pares electrónicos en los

tres enlaces sencillos P—F, y un par de electrones no enlazantes. La geometría de la molécula se basa en arreglar esos dominios en dirección a los vértices de un tetraedro. En consecuencia, la forma de la molécula es *piramidal trigonal*, como la del amoniaco.

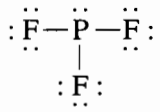


**FIGURA 4.19** Estructura de Lewis de la molécula $PF_3$. Hay un dominio no enlazado y tres enlazados.

Cuando se amplía el modelo de dominios electrónicos a moléculas en las que los dominios se distribuyen hacia los vértices de una bipirámide trigonal, surge la pregunta de si los electrones no enlazantes se deben poner en posiciones ecuatoriales o axiales. De acuerdo con los experimentos, se ve que por lo general, los electrones no enlazados ocupan posiciones ecuatoriales en una bipirámide trigonal.

Para comprender por qué, hay que recordar que los dominios electrónicos no enlazantes ocupan más espacio que los de enlace. Los dominios no enlazantes sólo están cerca de un núcleo, y hay una cantidad apreciable de espacio en el que pueden estar los electrones no enlazados, para al mismo tiempo seguir cerca del núcleo del átomo. Sin embargo, los electrones de enlace deben estar cercanos, simultáneamente, a dos núcleos, y sólo hay una región limitada de espacio entre los núcleos que satisface esa restricción.

Las figuras 4.20 y 4.21 nos pueden ayudar a comprender por qué los electrones no enlazados tienen posiciones ecuatoriales en una bipirámide trigonal. Si el dominio electrónico no enlazante en el $SF_4$ se pone en una posición axial, estará relativamente cerca (90°) a *tres* dominios de pares de enlazados. Pero si el dominio no enlazante se coloca en una posición ecuatorial, estará alejado 90° de sólo *dos* dominios de enlace. En consecuencia, una posición axial está más apiñada que una ecuatorial, en el arreglo de bipirámide trigonal. En consecuencia, los dominios no enlazantes, que son mayores, ocupan las posiciones ecuatoriales.

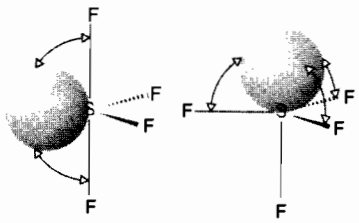



**FIGURA 4.20** Se minimiza la influencia de los dominios enlazantes y antienlazantes en el $SF_4$ si el dominio no enlazante se coloca en una posición ecuatorial, como se ve en la estructura de la izquierda.

En la figura 4.21 se ven los resultados de aplicar el modelo de dominio electrónico a las moléculas de $SF_4$ y $ClF_3$, y al ion $I_3^-$. Cuando el dominio no enlazante del átomo de azufre en el SF4 se coloca en una posición ecuatorial, se dice que la molécula tiene forma de **balancín**. Los dominios de enlace y no enlazantes de la capa de valencia del cloro, en el $ClF_3$, se pueden acomodar mejor poniendo ambos dominios no enlazantes en posiciones ecuatoriales, en una bipirámide trigonal. Al hacerlo se obtiene una geometría llamada **T**, o **en forma de T**. La estructura de Lewis del ion triyoduro ($I_3^-$) parece indicar una distribución trigonal bipiramidal de electrones de valencia en torno al átomo central. Cuando los tres dominios electrónicos no enlazantes del átomo central de I se colocan en posiciones ecuatoriales, se obtiene una molécula lineal.

Son fáciles de deducir las geometrías moleculares basadas en una distribución octaédrica de dominios electrónicos, porque todos los vértices de un octaedro son idénticos.

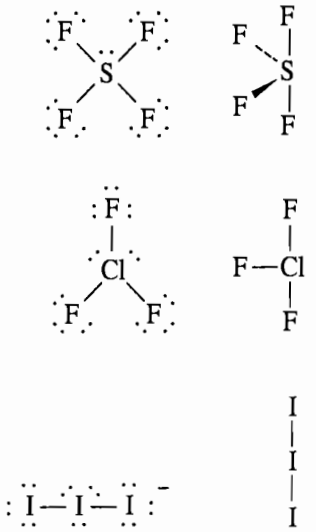



**FIGURA 4.21** Estructuras del $SF_4$, el $ClF_3$ y el ion $I_3^-$.

## Ejercicio 4.7

Use las estructuras de Lewis del $BrF_5$ y del $XeF_4$, que muestra la figura 4.22, para deducir las formas de esas moléculas.

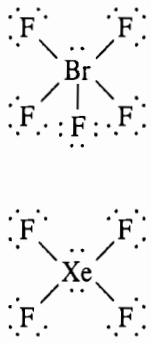


**FIGURA 4.22** Estructuras de Lewis del $BrF_5$ y el $XeF_4$.

**Solución**

Los electrones de capa de valencia, en el átomo de bromo del $BrF_5$, se orientan hacia los vértices de un octaedro y forman una molécula con geometría **piramidal cuadrada**.

Para el $XeF_4$, dos de los 6 dominios en la capa de valencia del átomo central son no enlazantes, y 4 son dominios de enlace. Como ocupan bastante más espacio, los dominios no enlazantes se mantienen tan alejados como es posible. En consecuencia, de acuerdo con el modelo de dominios electrónicos, se obtiene una estructura **plana cuadrada** (o cuadroplana).

El modelo de dominios electrónicos se resume en la tabla 4.3. La cantidad de dominios de enlace y no enlazantes en torno al átomo central es la que determina la geometría molecular. Por ejemplo, el $SO_2$ tiene 3 dominios electrónicos en torno al átomo central: dos dominios de enlace y uno no enlazante. Se puede deducir la geometría ubicando la cantidad de dominios electrónicos en la columna 1. Un átomo central rodeado por tres dominios electrónicos tendrá una de las tres geometrías moleculares posibles que aparecen en ese conjunto, en la columna 5. Al leer

en la tabla se ve que los electrones se distribuyen en torno al átomo central en forma trigonal plana. Los dos dominios de enlace y uno no enlazante nos permiten determinar que la geometría molecular del $SO_2$ es doblada:

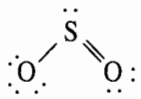


**TABLA 4.3 Relación entre la cantidad de dominios electrónicos y la geometría en torno a un átomo**

| *Dominios electrónicos* | *Dominios enlazantes* | *Dominios no enlazantes* | *Distribución de electrones* | *Geometría molecular* | *Ejemplos* |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 (*sp*) | 2 | 0 | Lineal | Lineal | $BeF_2$, $CO_2$ |
| | 1 | 1 | | Lineal | CO, $N_2$ |
| 3 ($sp^2$) | 3 | 0 | Trigonal plana | Trigonal-plana | $BF_3$, $CO_3^{2-}$ |
| | 2 | 1 | | Balancín | $O_3$, $SO_2$ |
| | 1 | 2 | | Lineal | $O_2$ |
| 4 ($sp^3$) | 4 | 0 | Tetraédrica | Tetraédrica | $CH_4$, $SO_4^{2-}$ |
| | 3 | 1 | | Trigonal-piramidal | $NH_3$, $H_3O^+$ |
| | 2 | 2 | | Balancín | $H_2O$, $ICl_2^+$ |
| | 1 | 3 | | Lineal | HF, $OH^-$ |
| 5 ($sp^3d$) | 5 | 0 | Trigonal bipiramidal | Trigonal-bipiramidal | $PF_5$ |
| | 4 | 1 | | Seesaw | $SF_4$, $IF_4^+$ |
| | 3 | 2 | | Forma de T | $ClF_3$ |
| | 2 | 3 | | Lineal | $I_3^-$, $XeF_2$ |
| 6 ($sp^3d^2$) | 6 | 0 | Octaédrica | Octaédrica | $SF_6$, $PF_6^-$ |
| | 5 | 1 | | Cuadrada-piramidal | $BrF_5$, $SbCl_5^{2-}$ |
| | 4 | 2 | | Cuadrada-plana | $XeF_4$, $ICl_4^-$ |

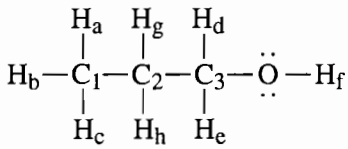
En química se suele indicar la geometría molecular en términos distintos a los que describen la forma. Cuando dos dominios se ordenan linealmente se dice que tienen geometría *sp*. Cuando hay tres dominios electrónicos se llaman $sp^2$, y cuando son cuatro se llaman $sp^3$. Esos nombres también aparecen en la tabla 4.3. Así, la geometría de la molécula del $SO_2$ se describe como con tres dominios electrónicos, o como $sp^2$. En el apéndice de este capítulo se presenta una descripción más detallada de la aplicación de esas identificaciones.

**Pregunta de repaso**

¿Cuál es la forma que tiene una molécula con tres dominios de enlace y uno no enlazante en torno al átomo central?

## 4.16 ÁNGULOS DE ENLACE

Así como son importantes las longitudes de enlace para la estructura, y por tanto para las propiedades de un compuesto, también lo son los ángulos de enlace. Para definir un ángulo de enlace se debe ubicar un mínimo de tres átomos. Veamos, por ejemplo, la molécula del alcohol propílico:



En la representación bidimensional plana de las moléculas, que por lo general se usa en las publicaciones y libros, es difícil imaginar la representación tridimensional. Hay cuatro dominios de enlace en torno al átomo de carbono identificado con 1. El mejor arreglo de esos dominios es un tetraedro, por lo que el ángulo entre el átomo de hidrógeno a y el átomo de hidrógeno b, con centro en el carbono 1 ($H_a$—$C_1$—$H_b$) es de 109°. Igualmente, los ángulos $H_a$—$C_1$—$H_c$,—$H_c$—$C_1$—$C_2$ y $H_b$—$C_1$—$H_c$ también son de 109°. El ángulo $H_d$—$C_2$—O también es de 109°, porque el átomo central, $C_3$, está rodeado por 4 dominios enlazantes. El ángulo $C_3$—O—$H_f$ es un poco menor que el de 109°. El átomo central de oxígeno está rodeado por dos pares de electrones de enlace y dos pares no enlazados. Como los pares no enlazados ocupan mayores dominios que los de enlace, estos últimos quedan algo aplastados y forman un ángulo un poco menor que 109°.

**Pregunta de repaso**

Determine los siguientes ángulos de enlace en el alcohol propílico.

$C_1$—$C_2$—$C_3$
$C_1$—$C_2$—$H_g$
$H_e$—$C_3$—O

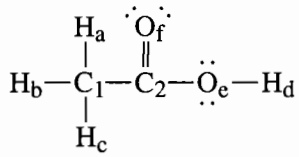
La molécula de amoniaco contiene 3 dominios de enlace y uno no enlazante, mientras que la de agua contiene dos dominios de enlace y dos no enlazantes. De acuerdo con el modelo de dominios electrónicos, los cuatro del agua y del amoniaco se dispondrán en una geometría tetraédrica en torno al átomo central. Con base en la geometría tetraédrica de la figura 4.17, es de esperar que los ángulos de enlace en el amoniaco y en el agua sean de 109.5°, como en el metano, $CH_4$. Aunque es una buena aproximación del ángulo de enlace, los valores determinados en forma experimental son 107° y 104.5° para el amoniaco y el agua, respectivamente. Se pueden explicar las diferencias porque los dominios no enlazantes requieren más espacio que los de enlace, y empujan a estos últimos, que se aproximan más entre sí y producen un ángulo de enlace menor que el esperado.

**Pregunta de repaso**

En la pregunta de repaso al final de la sección 4.9 se mencionó la estructura del benceno. Determine los ángulos de enlace en torno a cada átomo de carbono.

### Ejercicio 4.8

Determine los siguientes ángulos de enlace en el ácido acético:



| | |
|---|---|
| $H_a—C_1—H_b$ | $C_2—O_e—H_d$ |
| $C_1—C_2—O_f$ | $O_f—C_2—O_e$ |
| $C_1—C_2—O_e$ | $H_a—C_1—C_2$ |

**Solución**

La estructura de Lewis del ácido acético muestra que hay cuatro dominios de enlace en torno al $C_1$, tres en torno al $C_2$ y un total de cuatro dominios, dos de enlace y dos no enlazantes, en torno al $O_e$. Los ángulos de enlace resultantes son los siguientes:

| | |
|---|---|
| $H_a—C_1—H_b = 109°$ | $C_2—O_e—H_d = 109°$ |
| $C_1—C_2—O_f = 120°$ | $O_f—C_2—O_e = 120°$ |
| $C_1—C_2—O_e = 120°$ | $H_a—C_1—C_2 = 109°$ |

La cantidad de dominios en torno al átomo central, de los tres que definen el ángulo, determina el arreglo de los átomos en el espacio.

## 4.17 LA DIFERENCIA ENTRE ENLACES POLARES Y MOLÉCULAS POLARES

La diferencia entre las electronegatividades del cloro ($EN = 2.87$) y del hidrógeno ($EN = 2.30$) es suficiente para que el enlace del HCl tenga separación de carga. La carga parcial del hidrógeno es positiva, y la del cloro es negativa. A una molécula como esta se le llama molécula **polar**.

$$\overset{\delta+ \leftrightarrow \delta-}{H—Cl}$$

Como sólo contiene un enlace, la molécula de HCl también se puede llamar polar. La polaridad de un enlace en una estructura se representa con una flecha que tiene un signo más en el extremo. Las $\delta+$ y $\delta-$ de la estructura de arriba se pueden reemplazar por la $\leftrightarrow$. La flecha apunta en dirección del átomo más electronegativo, y el signo más está junto al átomo menos electronegativo.

Se puede predecir la polaridad de una molécula si se toman en cuenta las polaridades de los enlaces individuales, el lugar de los pares no enlazantes y la forma geométrica tridimensional de la molécula. La magnitud de la polaridad de un enlace o de una molécula se mide con una cantidad llamada **momento dipolar**, $\mu$. Ese momento dipolar, en una molécula, depende de dos factores: 1) de la magnitud de la carga y 2) de la distancia entre los polos positivo y negativo de la molécula. Las unidades de los momentos dipolares son *debyes* (D). El momento dipolar del HCl es 1.08 D; es pequeño (vea la Tabla 4.4). Se puede comprender que sea así observando que la diferencia de cargas del enlace del HCl es relativamente pequeña ($\Delta EN = 0.57$), y porque el enlace H–Cl es relativamente corto.

**TABLA 4.4 Momentos dipolares de compuestos comunes**

| *Compuesto* | *Momento dipolar (D)* |
|---|---|
| $CH_4$, metano | 0 |
| $CH_3OH$, metanol | 1.70 |
| CO, monóxido de carbono | 0.112 |
| $CO_2$, dióxido de carbono | 0 |
| HCl, cloruro de hidrógeno | 1.08 |
| HI, yoduro de hidrógeno | 0.44 |
| $H_2O$, agua | 1.85 |
| $H_2S$, sulfuro de hidrógeno | 0.97 |

Los enlaces C—Cl ($\Delta EN = 0.33$) no son tan polares como los H—Cl ($\Delta EN = 0.57$), pero son bastante más largos. En consecuencia, el momento dipolar del $CH_3Cl$ es más o menos igual que el del HCl, o sea, 1.01 D. A primera vista es de esperar un momento dipolar parecido del tetracloruro de carbono, $CCl_4$, que contiene cuatro enlaces polares C—Cl. Sin embargo, ese momento dipolar es 0. Esto se puede explicar examinando la estructura del CCl4, que se ve en la figura 4.23. Los enlaces individuales C—Cl de esta molécula son polares. Sin embargo, como los momentos dipolares de esos cuatro enlaces son equivalentes, y como los enlaces se distribuyen en forma simétrica hacia los vértices de un tetraedro, los cuatro dipolos C—Cl se anulan entre sí. En consecuencia, el tetracloruro de carbono ejemplifica algo importante: no todas las moléculas que contienen enlaces polares tienen momentos dipolares.

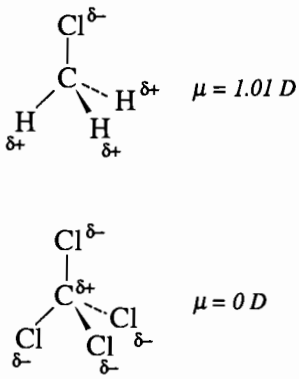
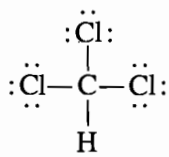



**FIGURA 4.23** Aunque los enlaces C—Cl en el $CH_3Cl$ y en el $CCl_4$ son polares, el $CCl_4$ no tiene momento dipolar neto.

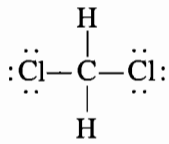
**Pregunta de repaso**

¿Tiene momento dipolar el cloroformo?



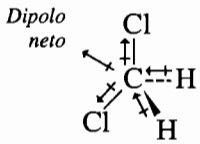
## Ejercicio 4.9

Abajo se ve la estructura bidimensional de Lewis del diclorometano. A primera vista parecería que las polaridades de los dos enlaces C—H y los dos enlaces C—Cl se deben cancelar entre sí, dando como resultado una molécula no polar, con momento dipolar cero. Sin embargo, el momento dipolar medido del diclorometano es 1.60. Explique esta discrepancia.



**Solución**

El diclorometano no tiene la molécula bidimensional plana de la estructura de Lewis, sino que es tetraédrica, como se ve abajo. Los momentos dipolares de los enlaces C—H apuntan hacia el átomo de carbono. Los momentos dipolares de los enlaces C—Cl apuntan alejándose del átomo de carbono. En consecuencia, los momentos dipolares de los enlaces son aditivos, y producen un momento dipolar neto en la molécula, como vemos a continuación.



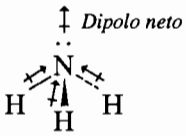

## Ejercicio 4.10

Determine si las siguientes moléculas son polares.

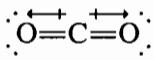
a) $NH_3$ b) $CO_2$

**Solución**

a) Abajo se muestra la estructura del amoniaco. Los dipolos de los enlaces N—H son aditivos, y producen un dipolo general en la molécula. Además, el par no enlazado hace muy negativo al nitrógeno de la molécula, y producen un momento dipolar neto que apunta hacia el par no enlazante.




b) La estructura del dióxido de carbono se ve abajo. Es una molécula lineal, con un oxígeno a cada lado del carbono. Los dos dobles enlaces C=O son polares, pero sus dipolos tienen direcciones opuestas que se anulan entre sí; se produce una molécula no polar.



## TÉRMINOS BÁSICOS

Angular
Bipirámide trigonal
Carga formal
Carga parcial
Compuesto polar
Compuestos covalentes
Covalente
Cuadrada plana
Dominios
Electronegatividad
Electrones de valencia
Electrones no enlazados
En forma de V
Enlace covalente
Enlace polar
Estructura de Lewis
Híbrido de resonancia
Iónico
Lineal
Modelo de dominio electrónico
Momento dipolar
Octaedro
Octeto
Tetraedro
Trigonal piramidal
Trigonal plana

## PROBLEMAS

### Electrones de valencia

1. Defina el término *electrones de valencia.*
2. Determine la cantidad de electrones de valencia en átomos neutros de los siguientes elementos:
   a) Li b) C c) Mg d) Ar
3. Determine la cantidad de electrones de valencia en átomos neutros de los siguientes elementos:
   a) Fe b) Cu c) Bi d) I
4. Determine la cantidad de electrones de valencia en los siguientes iones negativos, y describa todas las tendencias generales:
   a) $C^{4-}$ b) $N^{3-}$ c) $S^{2-}$ d) $I^-$
5. Determine la cantidad de electrones de valencia en los siguientes iones positivos, y describa todas las tendencias generales:
   a) $Na^+$ b) $Mg^{2+}$ c) $Al^{3+}$ d) $Sc^{3+}$
6. Explique por qué no se toman en cuenta las subcapas *d* y *f* llenas cuando se cuentan los electrones de valencia de un átomo.
7. Determine la cantidad total de electrones de valencia en las siguientes moléculas o iones:
   a) $BF_3$ b) $CH_4$ c) $NH_4^+$ d) $H_2SO_4$
8. Determine la cantidad total de electrones de valencia en las siguientes moléculas o iones:
   a) $KrF_2$ b) $SF_4$ c) $SiF_6^{2-}$ d) $ZrF_7^{3-}$
9. ¿Cuáles de las siguientes moléculas o iones contienen la misma cantidad de electrones de valencia?
   a) $CO_2$ b) $N_2O$ c) $CNO^-$ d) $NO_2^+$
   e) $SO_2$ f) $O_3$ g) $NO_2^-$

### El enlace covalente

10. Escriba símbolos de punto por electrón para los elementos del tercer renglón de la tabla periódica.
11. Describa cómo cuando dos átomos de cloro comparten un par de electrones se forma la molécula de $Cl_2$, que es más estable que un par de átomos aislados de Cl.
12. Describa la diferencia entre los enlaces covalentes del $O_2$ y el $F_2$.

### Escritura de las estructuras de Lewis

13. Trace estructuras de esqueleto de las siguientes moléculas:
    a) $CH_4$ b) $CH_3Cl$ c) $H_2CO$

14. Trace estructuras de esqueleto de los siguientes iones:
    a) $NH_4^+$ b) $NO_3^-$ c) $SO_4^{2-}$
15. Escriba estructuras de Lewis de los siguientes iones o moléculas:
    a) $NH_3$ b) $CH_3^+$ c) $H_3O^+$ d) $BH_4^-$
16. Escriba estructuras de Lewis de los siguientes iones:
    a) $NO_3^-$ b) $SO_3^{2-}$ c) $CO_3^{2-}$ d) $NO_2^+$
17. Escriba estructuras de Lewis de los siguientes iones o moléculas:
    a) $C_2H_6$ b) $C_2H_4$ c) $C_2H_2$ d) $C_2^{2-}$
18. Escriba estructuras de Lewis de las siguientes moléculas nitrogenadas:
    a) $N_2O$ b) $N_2O_3$ (ON–$NO_2$)
19. Escriba estructuras de Lewis de las siguientes moléculas nitrogenadas:
    a) ClNO b) $ClNO_2$ c) $NO^+$ d) $NO_2^-$ e) $ONF_3$
20. Explique por qué una estructura de Lewis satisfactoria del $N_2O_5$ no se puede basar en una estructura de esqueleto que contenga un enlace N—N: $O_2N$—$NO_3$. Indique cómo se puede escribir una estructura de Lewis satisfactoria si se supone que la estructura de esqueleto es $O_2NONO_2$.
21. Escriba estructuras de Lewis de los siguientes iones o moléculas:
    a) $O_2$ b) $O_3$ c) $O_2^{2-}$ d) $O^{2-}$
22. Escriba estructuras de Lewis de los siguientes iones o moléculas:
    a) $SO_2$ b) $SO_3$ c) $SO_3^{2-}$ d) $SO_4^{2-}$
23. Escriba estructuras de Lewis de los siguientes iones o moléculas:
    a) $XeF_2$ b) $XeF_4$ c) $XeF_3^+$ d) $OXeF_4$
24. Un par de moléculas de $NO_2$ se puede combinar y formar $N_2O_4$:

$$2\,NO_2\,(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$$

    Explique por qué, mediante estructuras de Lewis de esas moléculas.
25. ¿Cuáles de los siguientes iones o moléculas tienen las mismas configuraciones electrónicas que la de la molécula de $N_2$?
    a) CO b) NO c) $CN^-$ d) $NO^+$ e) $NO^-$

**Excepciones a la regla del octeto de Lewis**

26. ¿Cuáles de las siguientes son excepciones a la regla del octeto de Lewis?
    a) $CO_2$ b) $BeF_2$ c) $SF_4$ d) $SO_3$
27. ¿Cuáles de las siguientes son excepciones a la regla del octeto de Lewis?
    a) $BF_3$ b) $H_2CO$ c) $XeF_4$ d) $IF_3$

**Estructuras de Lewis de moléculas con enlaces dobles y triples**

28. ¿Cuáles de las siguientes moléculas no contienen un doble enlace?
    a) $N_2$ b) $CO_2$ c) $C_2H_4$ d) $NO_2$ e) $SO_3$
29. ¿Cuáles de las siguientes moléculas o iones sólo contienen enlaces sencillos?
    a) $CN^-$ b) $NO^+$ c) CO d) $O_2^{2-}$ e) $Cl_2CO$
30. La ingestión de ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, que se encuentra en diversas verduras y otras plantas, puede producir náusea, vómitos y diarrea. Tomado en exceso, puede ser tóxico. Trace la estructura de Lewis de la molécula. Suponga que la estructura de esqueleto se describe con $HO_2CCO_2H$.

### Estructuras de Lewis y electrones no enlazantes

31. Determine la cantidad de pares de electrones no enlazantes en el átomo de yodo de las siguientes moléculas o iones:
    a) $I_2$ b) $I_3^-$ c) $IF_3$ d) $ICl_4^-$
32. Una de las razones para escribir estructuras de Lewis es determinar cuáles iones o moléculas pueden funcionar como bases. Invariablemente, las bases tienen uno o más pares de electrones no enlazados. ¿Cuáles de los siguientes iones o moléculas pueden funcionar como bases?
    a) $OH^-$ b) $O_2$ c) $CO_3^{2-}$ d) $Br^-$ e) $NH_3$
33. ¿Cuáles de las siguientes moléculas o iones no pueden funcionar como base? (Vea el problema anterior.)
    a) $H_2S$ b) $NH_4^+$ c) $AlH_3$ d) $CH_3^-$ e) $NH_2^-$

### Híbridos de resonancia

34. Trace todas las estructuras posibles de Lewis del ion $CO_3^{2-}$. Determine la carga formal de todos los átomos en cada estructura.
35. Trace las tres estructuras de Lewis con las que se puede describir el ion $SCN^-$.
36. ¿Cuál de las siguientes estructuras de Lewis puede aportar algo en la descripción de la estructura de Lewis del $N_2O$? Use cargas formales para explicar sus elecciones.

    a) $:N{\equiv}O{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}:$ b) $\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}{=}N{=}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:$ c) $:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}{-}N{\equiv}O:$ d) $\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}{=}O{=}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}$

    e) $:N{\equiv}N{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:$
37. ¿Cuáles de las siguientes moléculas o iones tienen híbridos de resonancia posibles?
    a) $HCO_2^-$ b) $PH_3$ c) HCN d) $C_2H_4$
38. ¿Cuáles de las siguientes moléculas no tienen híbrido de resonancia posible?
    a) $CO_2$ b) $C_2H_2$ c) $CHCl_3$ d) $SO_3$

### Electronegatividad

39. Defina la electronegatividad y la energía promedio del electrón de valencia. ¿Por qué se pueden usar estos términos como sinónimos?
40. Mediante la figura 3.27 y las tendencias en los radios covalentes y metálicos, explique la tendencia de electronegatividad a aumentar de izquierda a derecha en un renglón de la tabla periódica.
41. ¿Cuáles de los siguientes átomos es el más electronegativo?
    a) S b) As c) P d) Se
    e) Cl f) Br
42. ¿Cuáles de las siguientes series de átomos están ordenadas por electronegatividad decreciente?
    a) C > Si > P > As > Se b) O > P> Al > Mg > K
    c) Na > Li > B > N > F d) K > Mg > Be > O > N
    e) Li > Be > B > C > N

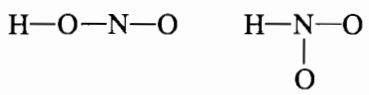
### Carga parcial

43. Calcule la carga parcial del átomo de flúor en las siguientes moléculas:
    a) $F_2$ b) HF c) ClF
44. Calcule la carga parcial en los dos átomos de cada una de las siguientes moléculas: IBr, ICl.
45. Calcule las cargas parciales de los dos átomos del BF. ¿Cuáles son las cargas formales en el B y en el F?

46. Si se calienta sal de mesa purificada, NaCl, a 801°C, se funde y produce $Na^+$ y $Cl^-$. Al continuar el calentamiento se evapora la sal fundida. Una de las especies que hay en la fase gaseosa está en forma de moléculas de cloruro de sodio, NaCl(*g*). Un comportamiento parecido se ve en otras sales sólidas, al calentarlas a temperaturas suficientemente altas. Calcule las cargas parciales en ambos átomos, de las siguientes moléculas en fase gaseosa: LiCl, NaCl, KCl, RbCl y CsCl. La tendencia de carga parcial, ¿es la que esperaba con base en las electronegatividades?

## Carga formal

47. Calcule la carga formal del átomo de azufre en las siguientes moléculas o iones:
    a) $SO_2$ b) $SO_3$ c) $SO_3^{2-}$
48. Calcule la carga formal del átomo de bromo en las siguientes moléculas:
    a) HBr b) $Br_2$ c) HOBr d) $BrF_5$
49. Calcule la carga formal del átomo de nitrógeno en los siguientes iones, moléculas o compuestos:
    a) $NH_3$ b) $NH_4^+$ c) $N_2H_4$ d) $NH_2^-$
50. Calcule la carga formal del átomo de nitrógeno en las siguientes moléculas o iones:
    a) $N_2O$ b) $N_2O_3$ c) $N_2O_5$
51. Calcule la carga formal de los átomos de boro y nitrógeno en el $BF_3$, el $NH_3$ y en la molécula $F_3B–NH_3$, que se forma cuando se combinan los dos gases anteriores.
52. Calcule la carga formal de los dos átomos de azufre en el ion tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$. Suponga que la estructura de esqueleto se puede representar por $S–SO_3$.
53. Trace dos estructuras de Lewis correctas para el ClNO, y use cargas formales para decidir cuál es la mejor representación. ¿Qué pruebas experimentales se podrían usar para respaldar su elección?
54. Trace dos estructuras de Lewis correctas para el $PO_4^{3-}$ y, con base en cargas formales, diga cuál es la mejor. ¿Qué pruebas experimentales podrían respaldar su elección?
55. ¿Cuál cree que sea más estable: el ozono ($O_3$) o el oxígeno ($O_2$)? Use cargas formales para justificar su respuesta.
56. A continuación se ven dos estructuras de esqueleto del ácido nitroso, $HNO_2$. ¿Cuál es el arreglo óptimo de los átomos, según las cargas formales?



## Predicción de las formas de las moléculas

57. Deduzca la geometría en torno al átomo central de las siguientes moléculas o iones:
    a) $PH_3$ b) $GaH_3$ c) $ICl_3$ d) $XeF_3^+$
58. Deduzca la geometría en torno al átomo central de las siguientes moléculas o iones:
    a) $PO_4^{3-}$ b) $SO_4^{2-}$ c) $XeO_4$ d) $MnO_4^-$
59. Con frecuencia, los mismos elementos forman compuestos con moléculas de formas muy distintas. Deduzca la geometría en torno al átomo central de las siguientes moléculas o iones:
    a) $SnF_2$ b) $SnF_3^-$ c) $SnF_4$ d) $SnF_6^{2-}$
60. El azufre reacciona con el flúor y forma un par de moléculas neutras, el $SF_4$ y el $SF_6$, que a su vez forman iones positivos y negativos. Deduzca la geometría en torno al átomo de azufre en cada una de las siguientes moléculas o iones:
    a) $SF_3^+$ b) $SF_4$ c) $SF_5^-$ d) $SF_6$

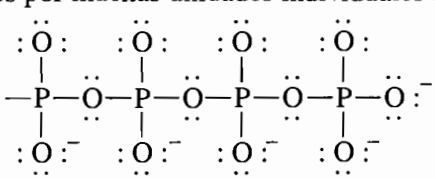
61. El yodo y el flúor se combinan y forman compuestos interhalogenados, que existen ya sea como moléculas neutras, iones positivos o iones negativos. Deduzca la geometría que rodea al átomo de yodo de cada entidad de las siguientes:
    a) $IF_2^-$ b) $IF_3$ c) $IF_4^+$ d) $IF_4^-$
62. Deduzca la geometría en torno al átomo central de cada uno de los siguientes óxidos e iones nitrogenados:
    a) $N_2O$ b) $NO_2^-$ c) $NO_3^-$
63. Deduzca la geometría en torno al átomo central de las siguientes moléculas:
    a) $Hg(CH_3)_2$ b) $Pb(CH_2CH_3)_4$
64. ¿Cuáles de los siguientes compuestos o iones se describe mejor con una forma de T?
    a) $XeF_3^+$ b) $NO_3^-$ c) $NH_3$ d) $ClO_3^-$ e) $SF_4$
65. ¿Cuáles de las siguientes moléculas o iones tienen la misma forma o geometría?
    a) $NH_2^-$ y $H_2O$ b) $NH_2^-$ y $BeH_2$ c) $H_2O$ y $BeH_2$
    d) $NH_2^-$, $H_2O$ y $BeH_2$
66. ¿Cuáles de las siguientes moléculas o iones tienen la misma forma o geometría?
    a) $SF_4$ y $CH_4$ b) $CO_2$ y $H_2O$ c) $CO_2$ y $BeH_2$
    d) $N_2O$ y $NO_2$ e) $PCl_4^+$ y $PCl_4^-$
67. ¿Cuáles de las siguientes moléculas o iones se describen mejor como en forma de V, o angulares?
    a) $H_2S$ b) $CO_2$ c) ClNO d) $NH_2^-$ e) $O_3$
68. ¿Cuáles de las siguientes moléculas o iones son planas?
    a) $SO_3$ b) $SO_3^{2-}$ c) $NO_3^-$ d) $PF_3$ e) $BH_3$
69. ¿Cuáles de las siguientes moléculas o iones son tetraédricas?
    a) $SiF_4$ b) $CH_4$ c) $NF_4^+$ d) $BF_4^-$ e) $TeF_4$
70. ¿Cuáles de las siguientes moléculas o iones son lineales?
    a) $C_2H_2$ b) $CO_2$ c) $NO_2^-$ d) $NO_2^+$ e) $H_2O$
71. ¿Cuáles de los siguientes elementos forman un compuesto lineal de fórmula $XO_2$?
    a) Se b) P c) C d) O e) F
72. Explique por qué los electrones no enlazados ocupan posiciones ecuatoriales en el $ClF_3$, y no posiciones axiales.

### Enlaces polares en contraste con moléculas polares

73. Explique por qué la del $CH_3Cl$ es una molécula polar, pero no la del $CCl_4$.
74. Use la estructura de Lewis del $CO_2$ para explicar por qué esa molécula no tiene momento dipolar.
75. ¿Cuáles de las siguientes moléculas deben ser polares?
    a) $CH_3OH$ b) $H_2O$ c) $CH_3OCH_3$ d) $CH_3CO_2H$
76. Explique por qué el formaldehído, $H_2CO$, es una molécula polar.
77. Explique por qué tanto el cloruro de tionilo, $SOCl_2$ como el cloruro de sulfurilo, $SO_2Cl_2$ son moléculas polares.

### Problemas integrados

78. La polimerización es la combinación de unidades individuales entre sí para producir una cadena larga. Los ingredientes de los detergentes de fosfato, y varias moléculas de importancia biológica están formados por muchas unidades individuales de $PO_3^-$:

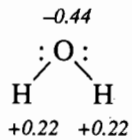


Dibuje la estructura de Lewis del $PO_3^-$. Use cargas formales para explicar por qué unidades individuales de $PO_3^-$ se agregan para producir largas cadenas. ¿Esperaría que se polimerizara $SO_3$?

79. a) La carga parcial en moléculas con enlaces sencillos, con más de dos átomos, se puede estimar tomando en cuenta cada enlace, aunque el procedimiento no sea estrictamente correcto. Por ejemplo, la carga parcial del O en el $H_2O$ se puede estimar considerando los dos enlaces O—H:

$$\delta_O = 6 - 4 - 2\left(\frac{EN_O}{EN_H + EN_O}\right) - 2\left(\frac{EN_O}{EN_H + EN_O}\right) = -0.44$$

Así, resulta que para el agua, las cargas formales son

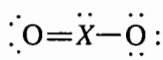



Con un cálculo más exacto se obtiene una carga de oxígeno menos negativa para el átomo. ¿Puede sugerir por qué era de esperarse que hubiera error en el cálculo sencillo? b) Sin embargo, para moléculas pequeñas son aceptables esos estimados de cargas parciales. Calcule las cargas parciales en todos los átomos del HOF y del $F_2O$. ¿Parecen razonables los valores obtenidos? ¿Por qué?

80. Por lo general, las fórmulas químicas dan una buena idea de la estructura de esqueleto de un compuesto, pero en algunos casos son engañosas. Las fórmulas de los ácidos comunes se suelen escribir como sigue: $HNO_3$, $H_2SO_4$, $H_3PO_4$ y $HClO_4$. Escriba estructuras de Lewis de los cuatro ácidos, suponiendo que sus estructuras de esqueleto se describen mejor con las fórmulas $HONO_2$, $(HO)_2SO_2$, $(HO)_3PO$ y $HOClO_3$.

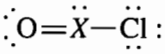
81. Escriba estructuras de Lewis de los siguientes compuestos, y a continuación diga por qué no son comunes.
a) NO b) $NO_2$ c) $ClO_2$ d) $ClO_3$

82. ¿Cuál elemento forma un compuesto que tiene la siguiente estructura de Lewis?




a) Al b) Si c) P d) S e) Cl

83. ¿Cuál elemento forma un compuesto con la siguiente estructura de Lewis?




a) Be b) B c) C d) N e) O f) F

84. ¿Cuál elemento forma un ion poliatómico de fórmula $XF_6^{2-}$ que no tiene electrones no enlazados en la capa de valencia del átomo central?
a) N b) C c) Si d) S e) P

85. ¿A cuál grupo de la tabla periódica pertenece el elemento $X$, si hay dos pares de electrones no enlazados en la capa de valencia del átomo central del ion $XF_4^-$?

86. ¿A qué grupo de la tabla periódica pertenece el elemento $X$ si la distribución de electrones en la capa de valencia del átomo central, en el ion $XCl_4^-$, es octaédrica?

87. ¿A qué grupo de la tabla periódica pertenece el elemento $X$ si la forma del ion $XF_2^-$ es lineal?

88. En química se conoce bien la especie cargada $OCN^-$.
    a) Escriba todas las estructuras de Lewis posibles de esa especie.
    b) ¿Cuál de las estructuras es la mejor? Explique por qué.
    c) Las longitudes características de los enlaces carbono con oxígeno son las siguientes:

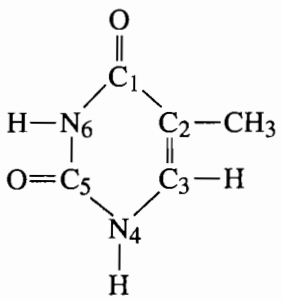
| C—O | C=O | C≡O |
|---|---|---|
| 150 pm | 133 pm | 120 pm |

¿Cuál tipo de enlace carbono-oxígeno (sencillo, doble, triple o intermedio) espera usted que haya en el $OCN^-$? Deduzca la longitud del enlace carbono-oxígeno del $OCN^-$. Explique sus respuestas. Además de la longitud del enlace, ¿qué otra prueba experimental respaldaría su conclusión acerca del tipo de enlace carbono-oxígeno?

    d) ¿Cuál es el ángulo entre los enlaces O—C—N? Explique su respuesta.
    e) ¿Espera usted que el $OCN^-$ tenga momento dipolar? Explique por qué.

89. Trace las estructuras de Lewis y elija, de cada uno de los siguientes pares, la especie que tenga el mayor momento dipolar. Describa su método y explique su respuesta. El átomo central está subrayado.
    a) $\underline{C}S_2$, $\underline{S}O_2$
    b) HCN, N$\underline{C}$CN ($C_2N_2$)
    c) $\underline{Ge}F_4$, $\underline{Se}F_4$

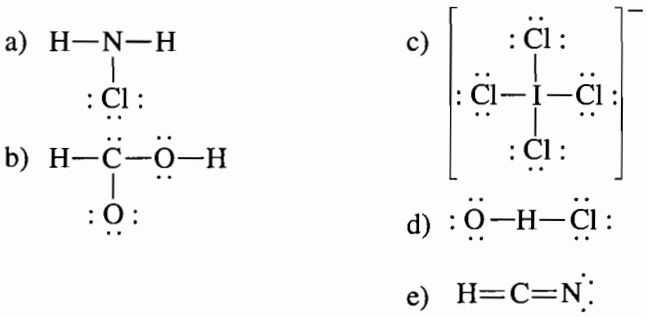
90. Se sabe que la molécula de timina, una de las 4 bases del ADN, tiene la siguiente estructura:




    a) Ponga los electrones que faltan en esta estructura.
    b) Determine los ángulos de enlace en torno a cada átomo numerado.

91. En la sección 4.12 describimos dos estructuras posibles del $SO_2$, y dijimos, sin pruebas experimentales, que no es posible diferenciar entre ellas. La estructura I contiene un enlace sencillo y uno doble, mientras que la estructura II contiene dos dobles enlaces. Explique por qué no se pueden usar mediciones de longitud de enlace para diferenciar las dos estructuras.

92. Cada una de las siguientes estructuras de Lewis es incorrecta. Explique lo erróneo de cada una, y escriba la estructura correcta.



CAPÍTULO

# 4

# TEMAS ESPECIALES

4A.1 Las formas de los orbitales
4A.2 Teoría del enlace de valencia
4A.3 Orbitales atómicos híbridos
4A.4 Moléculas con enlaces dobles y triples
4A.5 Teoría de los orbitales moleculares

## 4A.1 LAS FORMAS DE LOS ORBITALES

En química se indican la capa y la subcapa a las que pertenece un orbital con una clave de dos caracteres, como $2p$ o $4f$. El primer carácter indica la capa ($n = 2$ o $n = 4$). El segundo identifica a la subcapa. Esto hace surgir una pregunta interesante: ¿cuál es la diferencia entre los orbitales $s$, $p$ y $d$, que tan a menudo se usan para escribir la configuración electrónica de un elemento?

Por ejemplo, examinemos los orbitales $3s$, $3p$ y $3d$. Están en la misma capa, y eso significa que sus tamaños son semejantes. Sin embargo, su forma es diferente. El orbital $s$ tiene forma esférica, el $p$ tiene una forma que llamaremos polar, y el orbital $d$ característico tiene una forma de trébol, como se ve en la figura 4A.1.

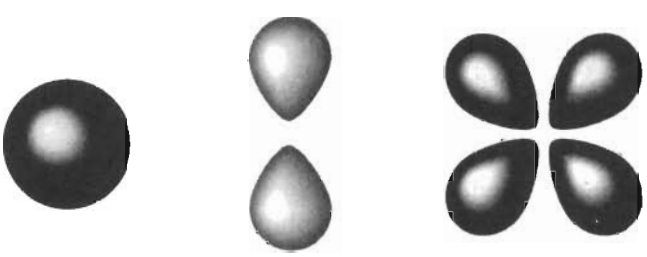



**FIGURA 4A.1** Formas de los orbitales $s$, $p$ y $d$.

Sólo hay un orbital $3s$ en un átomo, porque sólo hay una forma de orientar una esfera en el espacio. Hay 3 orbitales $3p$, porque hay tres direcciones a las que puede apuntar una órbita polar. Uno de los orbitales $3p$ está a lo largo del eje $x$, otro a lo largo del eje $y$ y el tercero a lo largo del eje $z$, en un sistema cartesiano, como se ve en la figura 4A.2. En consecuencia, los orbitales se llaman $3p_x$, $3p_y$ y $3p_z$.

Los 5 orbitales de la subcapa $3d$ tienen las formas que se ven en la figura 4A.3.

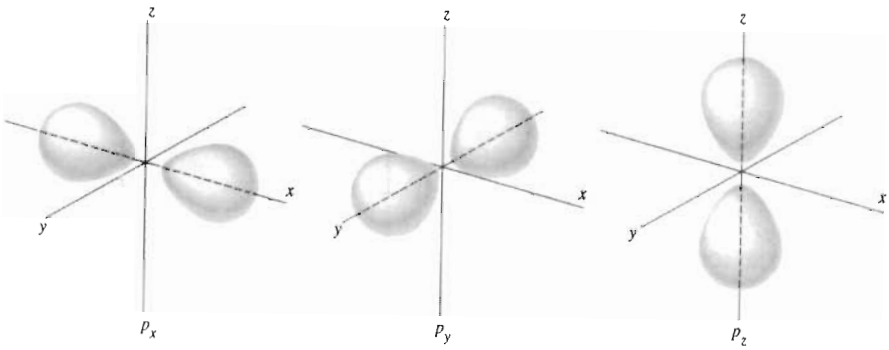



**FIGURA 4A.3** Orientaciones de los orbitales *d*.

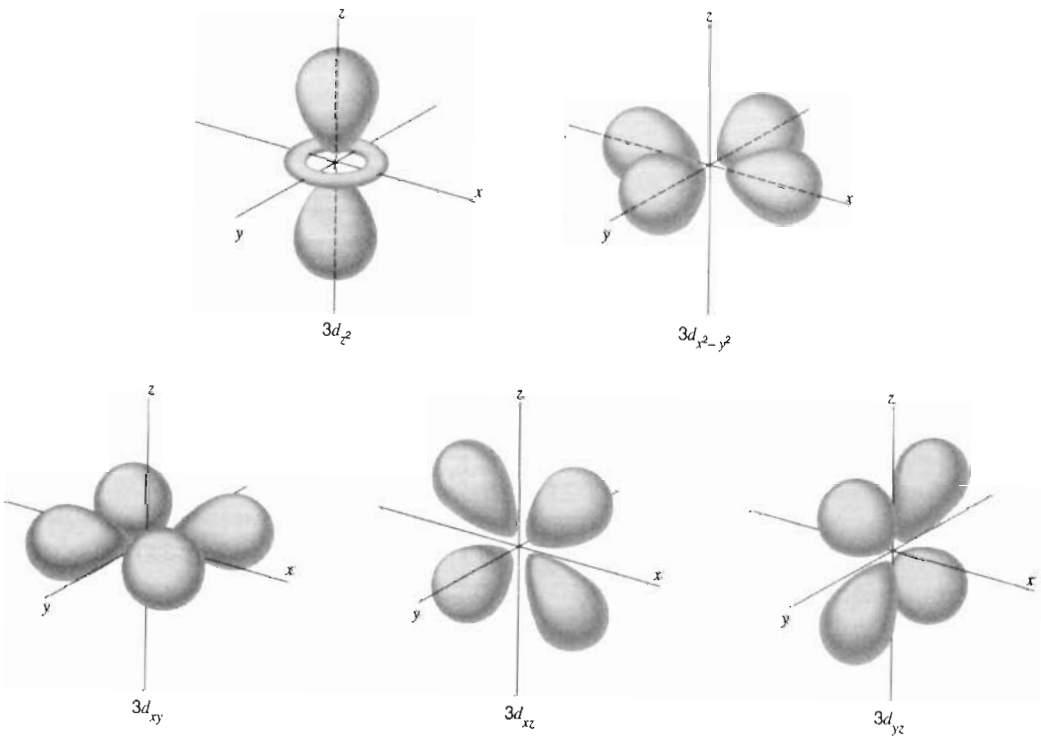
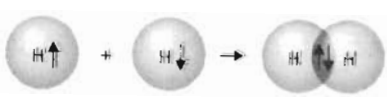



**FIGURA 4A.2** Orientaciones de los orbitales *p*.

## 4A.2 TEORÍA DEL ENLACE DE VALENCIA

La regla del octeto y las estructuras de Lewis proporcionan una perspectiva sencilla del enlazamiento covalente, pero no dicen por qué se forman los enlaces covalentes, ni cómo se reparten los electrones entre los átomos. Hay dos modelos que permiten una mayor comprensión del enlace covalente: la teoría del orbital molecular (vea Sección 4A.5) y la teoría del enlace de valencia.

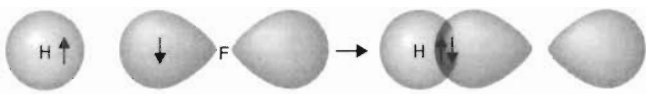
En la **teoría del enlace de valencia** se supone que los orbitales atómicos de valencia de átomos adyacentes pueden interactuar, para formar un nuevo orbital que está entre los átomos. Se forma un enlace covalente cuando se agrega al nuevo orbital un par de electrones de giros opuestos. Por ejemplo, examinemos la formación de una molécula de $H_2$ a partir de un par de átomos de hidrógeno, cada uno con un electrón no apareado en su orbital 1*s*:



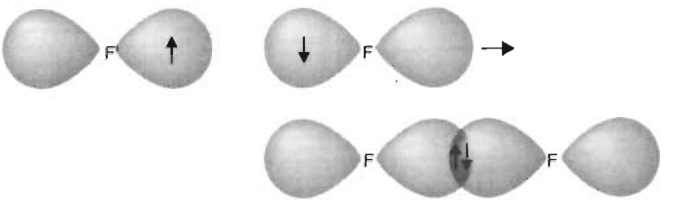
En forma parecida se puede explicar el enlace covalente del HF. Cada átomo tiene un orbital con un electrón no apareado:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| H | ↑ | | | | |
| | $1s^1$ | | | | |
| F | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ |
| | $1s^2$ | $2s^2$ | | $2p^5$ | |

Pero ahora el enlace se forma por la interacción entre un orbital $1s$ de un átomo y uno $2p$ del otro:




El modelo de valencia de la molécula de $F_2$ se basa en el traslape de frente entre los orbitales $2p$ a medio llenar, en átomos adyacentes:

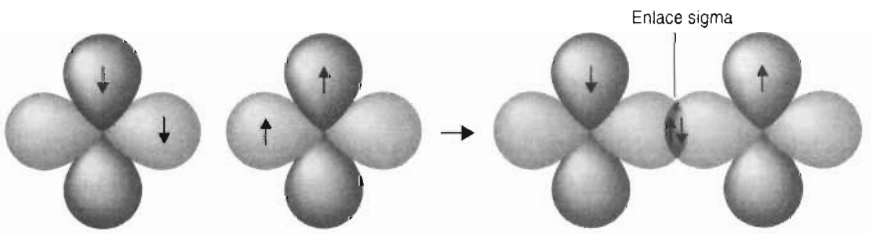



A los enlaces covalentes del $H_2$, HF y $F_2$ se les llama **enlaces sigma** ($\sigma$), porque cuando se ven a lo largo del enlace parecen un orbital $s$. Los **enlaces pi** ($\pi$) se forman cuando interaccionan orbitales para formar uno nuevo que se asemeja a un orbital $p$ visto a lo largo del enlace.

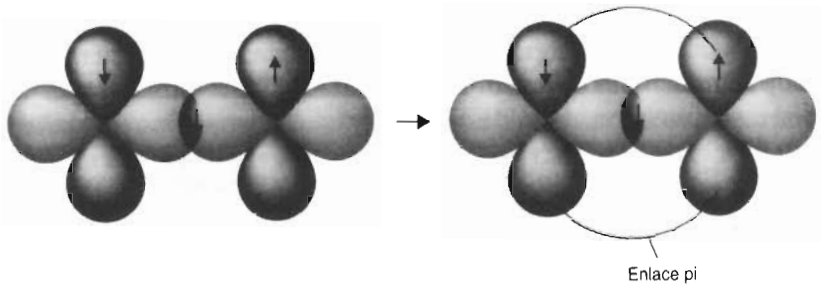
La mejor forma de diferenciar entre los enlaces sigma y pi es examinar los enlaces de la molécula de $O_2$. La configuración electrónica del átomo de oxígeno indica que en cada átomo hay dos electrones no apareados:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| O | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ |
| | $1s^2$ | $2s^2$ | | $2p^4$ | |

Supongamos que uno de los electrones no apareados está en el orbital $2p_z$, que apunta hacia el átomo vecino. La interacción entre los orbitales $2p_z$ en átomos adyacentes origina un enlace sigma, de la misma forma que lo hizo en la molécula de F2:




Pero así se queda un electrón no apareado en cada átomo, en uno de los orbitales $2p$ perpendiculares al eje a lo largo del cual se forma el enlace sigma. La interacción lateral entre los orbitales a medio llenar origina la formación de un enlace que se ve, a lo largo del eje del enlace, como un orbital $p$. En otras palabras, origina un *enlace pi*.




La combinación de enlaces sigma y pi entre los átomos de oxígeno parece indicar que la molécula de oxígeno se mantiene unida mediante un doble enlace, lo cual coincide con la estructura de Lewis del oxígeno:

Sin embargo, este análisis también parece indicar que el enlace entre los átomos no necesariamente tiene el doble de resistencia que un enlace sencillo O–O.

**Pregunta de repaso**
Trace la estructura de Lewis y la descripción del enlace de valencia en el enlace del $N_2$. Haga comentarios de todas las semejanzas y diferencias en las dos descripciones.

## 4A.3 ORBITALES ATÓMICOS HÍBRIDOS

La versión sencilla de la teoría del enlace de valencia que describimos en la sección anterior proporciona una representación satisfactoria del enlace en moléculas diatómicas sencillas, como las de $H_2$, HF, $F_2$, $O_2$ y $N_2$, pero los resultados son menos satisfactorios cuando se aplica a moléculas un poco más complicadas, como las de $CH_4$ y de $H_2O$.

La configuración electrónica del carbono sólo tiene dos electrones no apareados, y en consecuencia el carbono sólo debería formar dos enlaces:

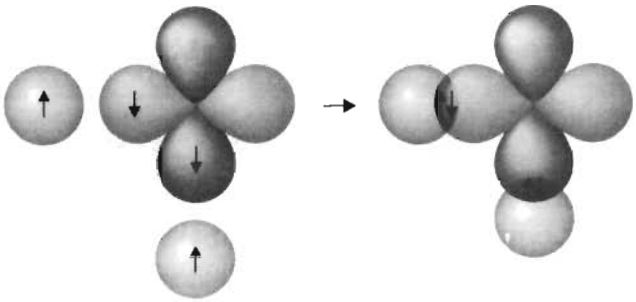
$$\text{C} \quad \underset{1s^2}{\uparrow\downarrow} \quad \underset{2s^2}{\uparrow\downarrow} \quad \underline{\phantom{\uparrow}} \quad \underset{2p^2}{\uparrow} \quad \underline{\phantom{\uparrow}}$$

El hecho de que los átomos de carbono formen cuatro enlaces se puede explicar si uno se fija en que se necesita relativamente poca energía para excitar uno de los electrones del orbital $2s$ lleno, para que pase a uno de los orbitales vacíos $2p$, obteniendo cuatro orbitales, cada uno con un electrón no apareado.

$$\text{C}^* \quad \underset{1s^2}{\uparrow\downarrow} \quad \underset{2s^1}{\uparrow\downarrow} \quad \underline{\phantom{\uparrow}} \quad \underset{2p^3}{\uparrow} \quad \underline{\uparrow}$$

La energía invertida para mover el electrón se recupera con creces con la energía liberada cuando se forman dos enlaces más.

Un problema más serio se presenta cuando se aplica la teoría del enlace de valencia, que presentamos en la sección anterior, para deducir la geometría en torno a un átomo, en una molécula. Por ejemplo, veamos la del agua. Al combinar un par de átomos de hidrógeno con electrones no apareados en un orbital $1s$, con los dos electrones no apareados de un átomo de oxígeno (orbitales $2p$) se obtiene la cantidad correcta de enlaces:



Sin embargo, en este caso se puede deducir que el ángulo de enlace entre H–O–H sería 90°, porque es el que forman los orbitales $2p$ del átomo de oxígeno. El ángulo real es de 105°.

El problema se resolvió suponiendo que los orbitales atómicos de valencia, de un átomo individual, se pueden combinar y formar **orbitales atómicos híbridos**. Por ejemplo, se puede explicar la geometría lineal de una molécula de $BeF_2$ mezclando el orbital $2s$ del átomo de berilio con uno de los orbitales $2p$, formando un conjunto de orbitales híbridos $sp$ que se dirigen hacia direcciones opuestas, como se ve en la figura 4A.4. Uno de los electrones de valencia del átomo de berilio se pone, entonces, en cada uno de los orbitales, y se deja que se traslapen los orbitales con otros $2p$, a medio llenar, de un par de átomos de flúor, para formar una molécula lineal de $BeF_2$.

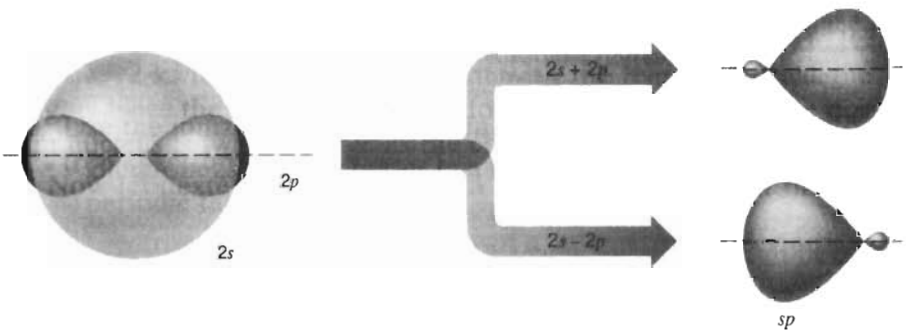



**FIGURA 4A.4** Los orbitales híbridos $sp$ que tiene el átomo de berilio en la molécula lineal de $BeF_2$ se forman combinando las funciones de onda de los orbitales $2s$ y $2p$ en ese átomo. Cuando se suman dichas funciones se obtiene un orbital $sp$ que apunta en una dirección. Cuando se resta una de las funciones de onda de la otra, se obtiene un orbital $sp$ que apunta en la dirección contraria.

La geometría de las moléculas trigonales planas, como la del $BF_3$, se puede explicar mezclando un orbital $2s$ con un par de orbitales $2p$ en el átomo central, para formar tres orbitales híbridos $sp^2$ que se dirigen hacia los vértices de un triángulo equilátero. Las moléculas cuyas geometrías se basan en un tetraedro, como por ejemplo la del $CH_4$ y la del $H_2O$ se pueden explicar mezclando un orbital $2s$ con los tres orbitales $2p$, obteniendo un conjunto de cuatro orbitales $sp^3$ orientados hacia los vértices de un tetraedro.

El modelo de orbital atómico híbrido se puede ampliar a moléculas cuyas formas se basan en las distribuciones trigonal bipiramidal y octaédrica de los electrones, si se incluyen orbitales $d$ de la capa de valencia. Cuando se mezcla uno de los orbitales $3d$ con los orbitales $3s$ y los tres $3p$ de un átomo, los orbitales híbridos $sp^3d$ que resultan se dirigen hacia los vértices de una bipirámide trigonal. Cuando se mezclan dos de los orbitales $3d$ con los orbitales $3s$ y $3p$, el resultado es un conjunto de 6 orbitales híbridos $sp^3d^2$, dirigidos hacia los vértices de un octaedro.

En la figura 4A.5 se presentan las geometrías de los 5 distintos conjuntos de orbitales atómicos híbridos: $sp$, $sp^2$, $sp^3$, $sp^3d$ y $sp^3d^2$.

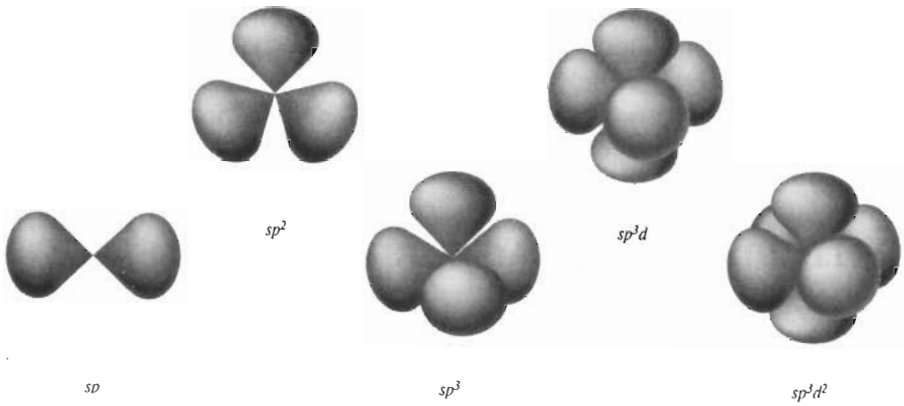



**FIGURA 4A.5** Formas de los orbitales híbridos *sp*, $sp^2$, $sp^3$, $sp^3d$ y $sp^3d^2$.

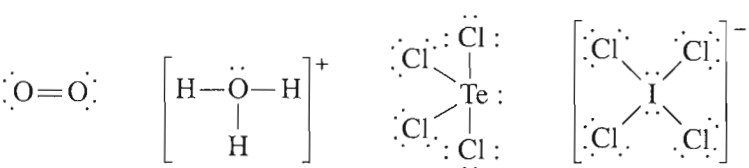
En la tabla 4A.1 se puede ver la relación entre la hibridación y la distribución de los electrones en la capa de valencia de un átomo.

**TABLA 4A.1 Relación entre la distribución de dominios electrónicos en un átomo y la hibridación del mismo**

| *Dominios electrónicos* | *Distribución de los dominios electrónicos* | *Hibridación* | *Ejemplos* |
|---|---|---|---|
| 2 | Lineal | *sp* | $BeF_2$, $CO_2$, $N_2$ |
| 3 | Trigonal plana | $sp^2$ | $BF_3$, $CO_3^{2-}$, $O_3$ |
| 4 | Tetraédrica | $sp^3$ | $CH_4$, $SO_4^{2-}$, $NH_3$, $H_2O$ |
| 5 | Trigonal bipiramidal | $sp^3d$ | $PF_5$, $ClF_3$ |
| 6 | Octaédrica | $sp^3d^2$ | $SF_6$, $XeF_4$ |

## Ejercicio 4A.1

Determine la hibridación del átomo central en las especies $O_2$, $H_3O^+$, $TeCl_4$ e $ICl_4^-$, a partir de las siguientes estructuras de Lewis:



a) $O_2$ b) $H_3O^+$ c) $TeCl_4$ d) $ICl_4^-$

**Solución**

a) La estructura de Lewis de la molécula de oxígeno, $O_2$, parece indicar que la distribución de los dominios electrónicos en torno a cada átomo de oxígeno debe ser trigonal plana. Por consiguiente, se supone que la hibridación de los átomos de oxígeno, en la molécula de $O_2$, es $sp^2$.

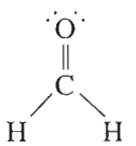
b) La estructura de Lewis parece indicar una distribución tetraédrica de dominios electrónicos en torno al átomo de oxígeno de este ion. En consecuencia, se supone que ese átomo de oxígeno $H_3O^+$ tiene hibridación $sp^3$.

c) La estructura de Lewis parece indicar una distribución bipiramidal trigonal de los dominios en la capa de valencia del átomo de telurio. En consecuencia, el átomo de telurio forma un híbrido $sp^3d$.

d) La estructura de Lewis parece indicar una distribución octaédrica de los dominios en la capa de valencia del átomo de yodo. En consecuencia, el átomo de yodo está hibridado $sp^3d^2$.

## 4A.4 MOLÉCULAS CON ENLACES DOBLES Y TRIPLES

También se puede emplear el modelo de orbital atómico híbrido para explicar la formación de enlaces dobles y triples. Veamos, como ejemplo, los enlaces en el formaldehído ($H_2CO$), que tiene la siguiente estructura de Lewis:




Hay 3 lugares donde encontrar a los electrones en las capas de valencia de los átomos de carbono y de oxígeno en la molécula. En consecuencia, la teoría del dominio electrónico pronostica que los electrones de valencia del átomo estarán orientados hacia los vértices de un triángulo equilátero. Por lo anterior, se supone que el átomo de carbono está hibridado $sp^2$.

Cuando se crea un conjunto de orbitales híbridos $sp^2$ se combinan los orbitales $2s$ y dos de los $2p$ del átomo. Uno de los electrones de valencia del átomo de carbono se coloca en cada uno de los tres orbitales híbridos $sp^2$. El cuarto electrón de valencia se coloca en el orbital $2p$ que no se usó en la hibridación.

En un átomo neutro de oxígeno hay 6 electrones de valencia. Un par de ellos se pone en cada uno de los dos orbitales híbridos $sp^2$. A continuación se pone un electrón en el orbital híbrido que apunta hacia el átomo de carbono, y otro se pone en el orbital $2p$ no hibridado.

Los dos enlaces C—H se forman cuando el electrón no apareado de uno de los orbitales híbridos $sp^2$ de un carbono interacciona con un electrón $1s$ de un átomo de hidrógeno, como muestra la figura 4A.6. Se forma un enlace C—O cuando el electrón del tercer orbital híbrido $sp^2$ del carbono interactúa con el electrón no apareado del orbital híbrido $sp^2$ del átomo de oxígeno. Estos enlaces son sigma.

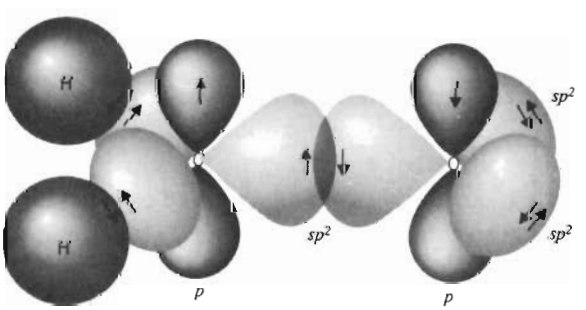



**FIGURA 4A.6** Representación de orbitales atómicos híbridos en los enlazaces del formaldehído.

El electrón del orbital $2p$ no hibridado del átomo de carbono interacciona, entonces, con el del orbital $2p$ no hibridado del átomo de oxígeno, y se forma un segundo enlace covalente entre esos átomos. A esto se le llama enlace pi.

Cuando se comenzaron a usar los dobles enlaces, notamos que se presentan con más frecuencia en compuestos que contienen C, N, O, P o S. Esto se debe a dos causas. La primera es que

los dobles enlaces, por su misma naturaleza, son covalentes. En consecuencia, es mucho más probable encontrarlos entre los elementos que forman compuestos covalentes. En segundo lugar, la interacción entre orbitales $p$ para formar un enlace $\pi$ requiere que los átomos estén relativamente cerca entre sí, por lo que los enlaces $\pi$ tienden a ser más fuertes con átomos que son relativamente pequeños.

## 4A.5 TEORÍA DEL ORBITAL MOLECULAR

La teoría del enlace, basada en orbitales atómicos, se concentra en los enlaces que se forman entre los electrones de valencia de los átomos, y por ello se llama teoría del *enlace de valencia*.

El modelo de enlace de valencia del $SO_2$ no puede explicar bien el que la molécula contenga dos enlaces equivalentes, uno de ellos con un orden de enlace intermedio entre el enlace sencillo S—O y uno doble S=O. Lo mejor que puede hacer es sugerir que el $SO_2$ es una mezcla, o un híbrido, de las dos estructuras de Lewis con las que se puede representar la molécula.

Se puede resolver este problema, y muchos más, empleando un modelo más complejo de enlace, basado en **orbitales moleculares**. La teoría del orbital molecular es más poderosa que la del enlace de valencia, porque los orbitales reflejan la geometría de la molécula a la cual se aplican. Pero este poder se consigue a un costo importante, en términos de la facilidad con la que se puede visualizar el modelo. Se pueden comprender las bases de la teoría del orbital molecular, formando orbitales moleculares para las moléculas más sencillas posibles: las diatómicas homonucleares, como las de $H_2$, $O_2$ y $N_2$.

Los orbitales moleculares se obtienen combinando los orbitales atómicos para obtener otros orbitales que son característicos de la molécula y no de los átomos individuales. Por ejemplo, veamos la molécula de $H_2$. Uno de los orbitales moleculares de esa molécula se forma sumando las funciones matemáticas de los dos orbitales atómicos 1$s$ que se juntan para formar la molécula. Otro orbital se forma restando una de las funciones de la otra, como se ve en la figura 4A.7.

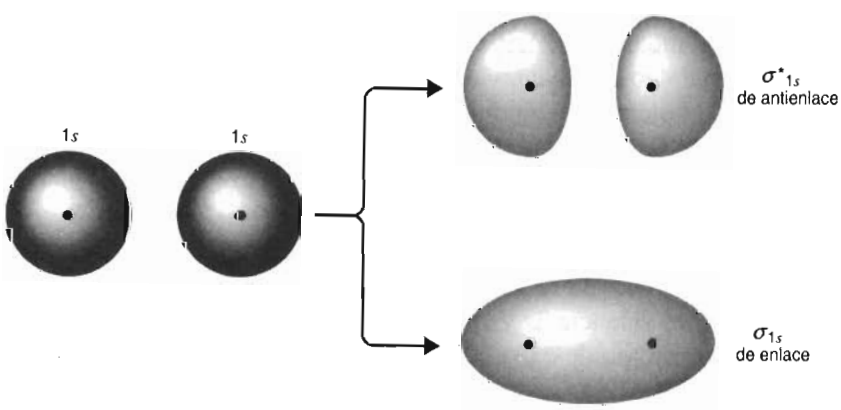



**FIGURA 4A.7** La interacción entre un par de orbitales atómicos 1$s$ en átomos vecinos de hidrógeno causa la formación de orbitales moleculares de enlace ($\sigma$) y de antienlace ($\sigma^*$).

Uno de los orbitales obtenidos se llama **orbital molecular de enlace**, porque los electrones en ese orbital pasan la mayor parte del tiempo en la región directamente en medio de los dos núcleos. Se llama orbital molecular *sigma* ($\sigma$) porque parece un orbital $s$ cuando se ve a lo largo del enlace H—H. Los electrones del otro orbital pasan la mayor parte del tiempo alejados de la región intermedia a los dos núcleos. En consecuencia, ese orbital es de **antienlace**, o también, orbital molecular *sigma asterisco* o *sigma estrella* ($\sigma^*$).

El orbital molecular de enlace $\sigma$ concentra electrones en la región intermedia de los dos núcleos. De esta manera, al poner un electrón en ese orbital se estabiliza la molécula de $H_2$. Como el orbital molecular de antienlace $\sigma^*$ obliga al electrón a pasar la mayor parte del tiempo alejado de la zona internuclear, si se coloca un electrón en ese orbital se logra que la molécula sea menos estable.

Los electrones se agregan, uno por uno, a los orbitales moleculares, comenzando con el de menor energía. Los dos electrones asociados con un par de átomos de hidrógeno se colocan en el orbital molecular de mínima energía, o enlazante $\sigma$, como se ve en la figura 4A.8. Al hacerlo, la energía de una molécula de $H_2$ es menor que la de un par de átomos aislados. Por tanto, la molécula de $H_2$ es más estable que un par de átomos aislados.

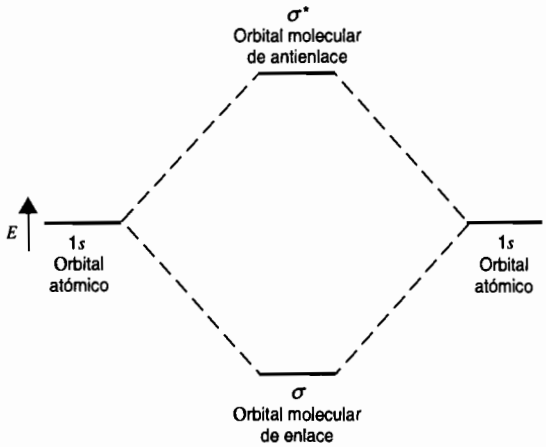



**FIGURA 4A.8** Energías relativas de los orbitales atómicos 1*s* en un par de átomos de hidrógeno, y los orbitales moleculares $\sigma$ y $\sigma^*$ que forman al interactuar.

Se puede aplicar el modelo del orbital molecular para explicar por qué no existen moléculas de $He_2$. Al combinar un par de átomos de helio con configuraciones electrónicas $1s^2$ se produciría una molécula con pares de electrones, tanto en orbital molecular $\sigma$ de enlace como en $\sigma^*$ de antienlace. La energía total de una molécula de $He_2$ sería esencialmente igual a la de un par de átomos aislados de helio, y no habría algo que mantuviera unida a la molécula de $He_2$.

El hecho de que una molécula diatómica de $He_2$ no sea ni más estable ni menos estable que un par de átomos aislados de helio, ilustra un principio importante: los orbitales del interior de un átomo no contribuyen a la estabilidad de las moléculas que contienen al átomo. Los únicos orbitales moleculares importantes son los que se forman cuando se combinan los orbitales de capa de valencia. El diagrama de orbitales moleculares de una molécula de $O_2$ no toma en cuenta, por consiguiente, a los electrones 1*s* de ambos átomos de oxígeno, y se concentra en las interacciones entre los orbitales de valencia 2*s* y 2*p*.

Los orbitales 2*s* de un átomo de oxígeno se combinan con los respectivos de otro, para formar un orbital molecular de enlace $\sigma_{2s}$ y uno de antienlace $\sigma_{2s}^*$, de igual manera que se formaron los orbitales $\sigma_{1s}$ y $\sigma_{1s}^*$ a partir de los orbitales atómicos 1*s*. Si se define, en forma arbitraria, al eje *z* de nuestro sistema de coordenadas como el eje entre los dos átomos de una molécula de oxígeno, los orbitales $2p_z$ de los átomos en la molécula apuntan directamente uno al otro. Cuando interaccionan esos orbitales se encuentran de frente y forman un orbital molecular de enlace $\sigma_{2p}$ y uno de antienlace $\sigma_{2p}^*$, como se ve en la figura 4A.9.

Los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ de un átomo de oxígeno interaccionan con los $2p_x$ y $2p_y$ del otro átomo, y forman orbitales moleculares que tienen formas distintas, como se ve en la figura 4A.10. A esos orbitales moleculares se les llama orbitales *pi* ($\pi$). Mientras que los orbitales $\sigma$ y $\sigma^*$ concentran los electrones a lo largo del eje que une a los núcleos, los orbitales $\pi$ y $\pi^*$ concentran a los electrones arriba y abajo del eje. En vista de que hay dos orbitales atómicos 2*p* en cada átomo, que se encuentran lateralmente, se obtienen dos orbitales $\pi$ y dos $\pi^*$. A todos ellos se les llama orbitales moleculares $\pi_x$ y $\pi_y$, y $\pi_x^*$ y $\pi_y^*$, respectivamente.

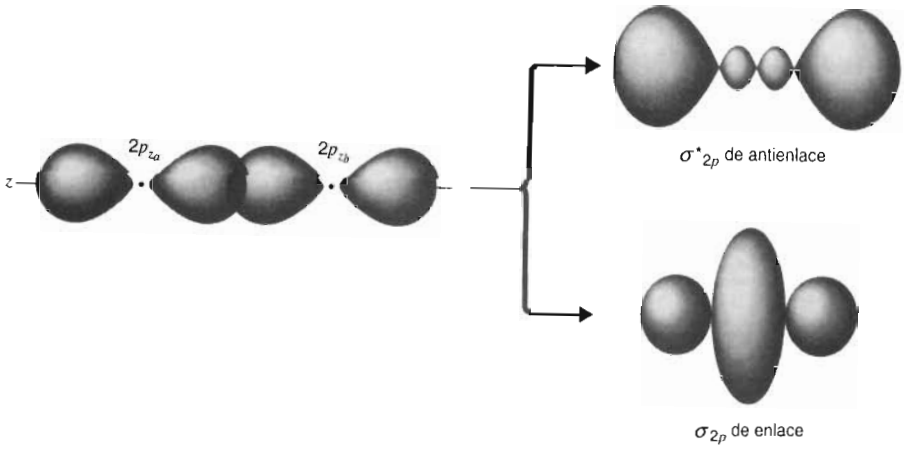



**FIGURA 4A.9** Cuando se combina un par de orbitales $2p$ que se encuentran de frente, se forman orbitales moleculares de enlace ($\sigma_{2p}$) y de antienlace ($\sigma_{2p}$*). Se llaman orbitales $s$ porque concentran los electrones a lo largo del eje que une a los dos núcleos, igual que los orbitales $\sigma_{1s}$ y $\sigma_{2s}$.

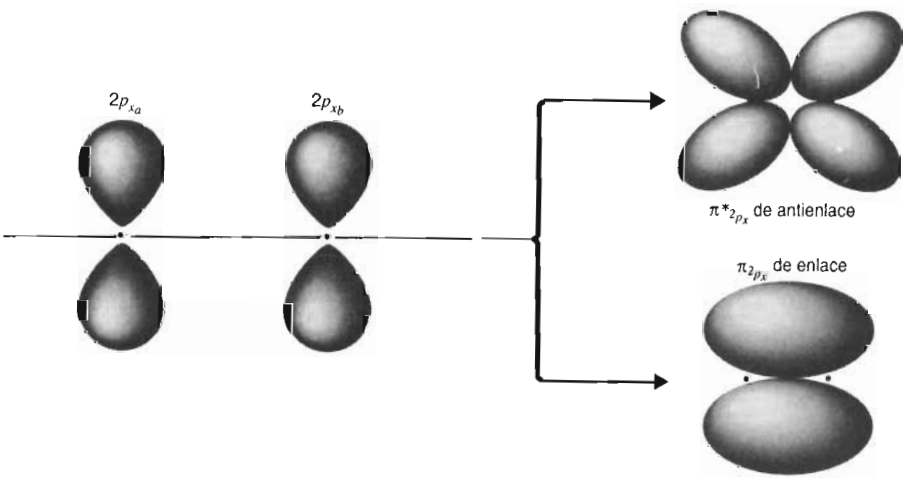



**FIGURA 4A.10** Cuando se combina un par de orbitales $2px$ que se encuentran lateralmente, se forman orbitales moleculares de enlace ($\pi_x$) y de antienlace ($\pi_x^*$). Se forma un conjunto semejante de orbitales de enlace ($\pi_y$) y de antienlace ($\pi_y^*$) cuando se combina un par de orbitales atómicos $2\pi y$.

La interacción de cuatro orbitales atómicos de valencia de un átomo, con un conjunto de cuatro orbitales atómicos del otro origina, entonces, la formación de un total de 8 orbitales moleculares: $\sigma_{2s}$, $\sigma_{2s}^*$, $\sigma_{2p}$, $\sigma_{2p}^*$, $\pi_x$, $\pi_y$, $\pi_x^*$ y $\pi_y^*$.

Hay una diferencia entre las energías de los orbitales $2s$ y $2p$ en un átomo. Esa diferencia hace que los orbitales $\sigma_{2s}$ y $\sigma_{2s}$* estén, ambos, en energías menores que los $\sigma_{2p}$, $\sigma_{2p}$*, $\pi_x$, $\pi_y$, $\pi_x$* y $\pi_y^*$. Para clasificar las energías relativas de los 6 orbitales moleculares formados cuando se combinan los orbitales atómicos $2p$ de un par de átomos, necesitamos comprender la relación entre la intensidad de la interacción entre un par de orbitales y las energías relativas de los orbitales moleculares que forman.

En vista de que los orbitales $2p_z$ se encuentran de frente, la interacción entre ellos es más fuerte que entre los orbitales $2p_x$ o $2p_y$, que se encuentran lateralmente. Por consiguiente, el orbital $\sigma_{2p}$ tiene menor energía que los orbitales $\pi_x$ y $\pi_y$, y el orbital $\sigma_{2p}^*$ tiene mayor energía que los orbitales $\pi_x$* y $\pi_y$*, como se ve en la figura 4A.11.

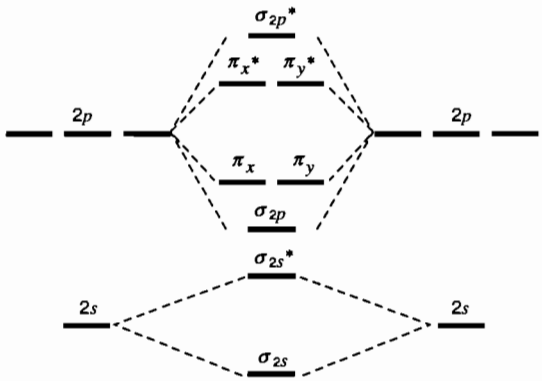



**FIGURA 4A.11** La interacción entre orbitales atómicos $2p_z$ que se encuentran de frente es más fuerte que entre orbitales $2p_x$ o $2p_y$ que se encuentran lateralmente. En consecuencia, la diferencia de energías de los orbitales $\sigma_{2p}$ y $\sigma_{2p}^*$ es mayor que entre los orbitales $\pi_x$ y $\pi_x^*$ o entre $\pi_y$ y $\pi_y^*$.

Desafortunadamente, en el modelo falta una interacción. Es posible que el orbital $2s$ de un átomo interactúe con el orbital $2p_z$ del otro. Esa interacción introduce un cambio pequeño en las energías relativas de los orbitales moleculares, que se ve en el diagrama de la figura 4A.12. De acuerdo con los experimentos, las moléculas de $O_2$ y $F_2$ se describen mejor con el modelo de la figura 4A.11, pero las de $B_2$, $C_2$ y $N_2$, se describen mejor con el modelo de la figura 4A.12.

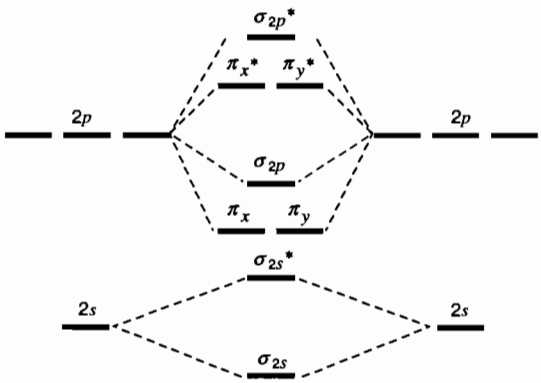



**FIGURA 4A.12** Cuando se agrega hibridación a la teoría de orbitales moleculares hay un pequeño cambio en las energías de los orbitales que se forman por traslape de los orbitales $2p$ de átomos vecinos.

## Ejercicio 4A.2

Trace un diagrama de orbitales moleculares para la molécula de $O_2$.

**Solución**

Hay 6 electrones de valencia en un átomo de oxígeno neutro, y en consecuencia, 12 electrones de valencia en una molécula de $O_2$. Esos electrones se agregan al diagrama de la figura 4A.11, uno por uno, comenzando con el orbital molecular de más baja energía.

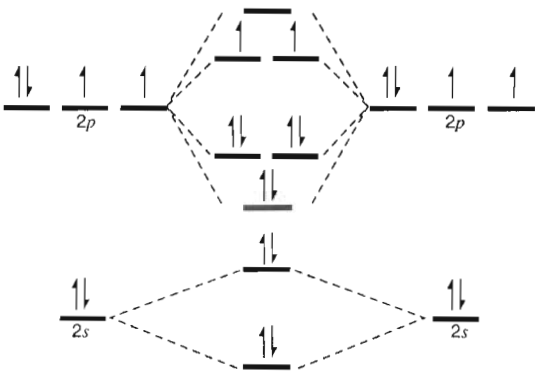
Como las reglas de Hund se aplican al llenado de orbitales moleculares, de acuerdo con la teoría debe haber dos electrones no apareados en esta molécula, un electrón en cada uno de los orbitales $\pi_x^*$ y $\pi_y^*$.

Al escribir la configuración electrónica de un átomo se suelen poner los orbitales en el orden en que se llenan:

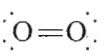
$$\text{Pb} \qquad [\text{Xe}]\ 6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6p^2$$

Se puede escribir la configuración electrónica de una molécula de la misma manera. Si sólo atendemos los orbitales de valencia, la configuración electrónica del $O_2$ es la siguiente:

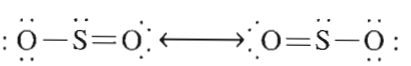
$$O_2 \qquad \sigma_{2s}^2\ \sigma_{2s}^{*2}\ \sigma_{2p}^2\ \pi_x^2\ \pi_y^2\ \pi_x^{*1}\ \pi_y^{*1}$$




La cantidad de enlaces entre un par de átomos se llama **orden de enlace**. Éstos se pueden calcular a partir de las estructuras de Lewis, que son la médula del modelo de enlace de valencia. Por ejemplo, el oxígeno tiene un orden de enlace igual a dos:



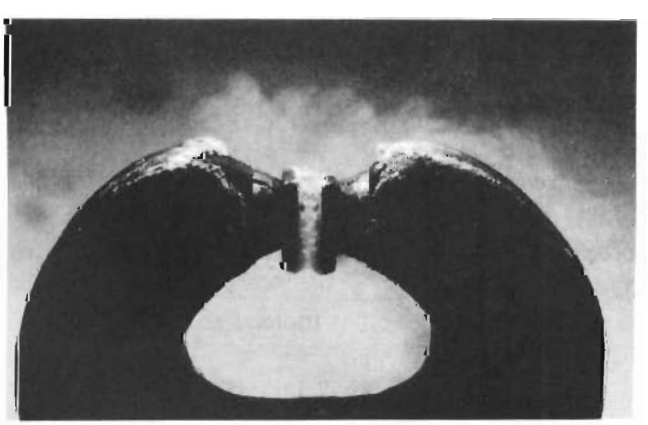
Cuando hay más de una estructura de Lewis para una molécula, el orden de enlace es un promedio entre las estructuras. Por ejemplo, el orden de enlace del dióxido de azufre es de 1.5, el promedio de un enlace sencillo S—O en una estructura de Lewis y el doble enlace S=O en la otra.



En la teoría del orbital molecular se calculan los órdenes de enlace suponiendo que dos electrones de un orbital molecular de enlace aportan un enlace neto, y que dos electrones en un orbital molecular de antienlace anulan el efecto de un enlace. Se puede calcular el orden de enlace de la molécula de $O_2$ observando que hay 8 electrones de valencia en orbitales moleculares de enlace, y 4 en orbitales de antienlace, en la configuración electrónica de la molécula que se examinó en el ejercicio 4A.2. Entonces, el orden de enlace es dos:

$$\text{Orden de enlace} = \frac{\text{electrones de enlace} - \text{electrones de antienlace}}{2} = \frac{8-4}{2} = 2$$

Aunque la estructura de Lewis y los modelos de orbital molecular del oxígeno llegan al mismo orden de enlace, hay una diferencia importante entre los modelos. Todos los electrones de la estructura de Lewis están apareados, pero en la descripción de la molécula según el orbital molecular, hay dos electrones no apareados. En consecuencia, se pueden probar las deducciones de las teorías estudiando el efecto de un campo magnético sobre el oxígeno.



El oxígeno líquido es tan fuertemente atraído hacia un campo magnético, que forma un puente entre los polos de un imán de herradura.

Los átomos o moléculas donde los electrones están apareados son **diamagnéticos**, es decir, son repelidos por ambos polos de un imán. Los que tienen uno o más electrones no apareados son **paramagnéticos**; son atraídos hacia un campo magnético. El oxígeno líquido se aproxima hacia un campo magnético, y en realidad puede formar un puente entre los polos de un imán de herradura. En consecuencia, el modelo de orbital molecular del $O_2$ es mejor que el de enlace de valencia, que no podría explicar el paramagnetismo del oxígeno.

## Ejercicio 4A.3

Use el diagrama de orbitales moleculares de la figura 4A.12 para calcular el orden de enlace en el óxido de nitrógeno, NO. Compare los resultados de este cálculo con el orden de enlace que se obtiene con la estructura de Lewis.

**Solución**

Hay 11 electrones de valencia en la molécula de NO y hay dos estructuras posibles de Lewis, que dependen de dónde se ubique el electrón no apareado, si en el átomo de nitrógeno o en el de oxígeno:

$$:\dot{N}{=}O:\ \longleftrightarrow\ :N{=}\dot{O}:$$

Sin embargo, ambas estructuras de Lewis contienen un doble enlace N═O, por lo que el orden de enlace en el modelo de enlace de valencia del NO es 2.

Para calcular el orden de enlace en el modelo de orbitales moleculares de NO hay que deducir la configuración electrónica de la molécula, agregando electrones, uno por uno, a los orbitales moleculares de la figura 4A.12.

$$\text{NO} \quad \sigma_{2s}^{\,2}\ \sigma_{2s}^{\,*2}\ \pi_x^{\,2}\ \pi_y^{\,2}\ \sigma_{2p}^{\,2}\ \pi_x^{\,*1}$$

Hay 8 electrones de valencia en los orbitales moleculares de enlace, y tres en los de antienlace, en este compuesto. Así, el orden de enlace según el modelo de orbital molecular del NO es 2.5:

$$\text{Orden de enlace} = \frac{\text{electrones de enlace} - \text{electrones de antienlace}}{2} = \frac{8-3}{2} = 2.5$$

Se ha visto, experimentalmente, que la fuerza del enlace covalente del NO es bastante mayor que un doble enlace N═O característico, lo cual concuerda con las deducciones para esa molécula, basadas en la teoría de los orbitales moleculares.

## PROBLEMAS

### Orbitales atómicos híbridos

4A.1. Determine la hibridación del átomo central en las siguientes moléculas o iones:
a) $NH_3$ b) $NH_4^+$ c) NO d) $NO_2$ e) $NO_2^+$

4A.2. Determine la hibridación del átomo central en las siguientes moléculas o iones:
a) $CH_4$ b) $H_2CO$ c) $HCO_2^-$

4A.3. Determine la hibridación del átomo central en las siguientes moléculas o iones:
a) $SF_4$ b) $BrO_3^-$ c) $XeF_3^+$ d) $Cl_2CO$

## Descripción de los enlaces múltiples con el orbital atómico híbrido

4A.4. Escriba las estructuras de Lewis de las moléculas de etileno, $C_2H_4$ y de acetileno, $C_2H_2$. Use orbitales atómicos híbridos para describir los enlaces en esos compuestos.

4A.5. Escriba las estructuras de Lewis del monóxido de carbono y del dióxido de carbono. Use orbitales atómicos híbridos para describir los enlaces en esos compuestos.

## Teoría de orbital molecular para una molécula diatómica

4A.6. Describa la diferencia entre los orbitales moleculares $\sigma$ y $\pi$.

4A.7. Describa la diferencia entre los orbitales moleculares de enlace y de antienlace.

4A.8. Explique por qué es mayor la diferencia entre las energías de los orbitales de enlace $\sigma_{2p}$ y de antienlace $\sigma_{2p}^*$ que la diferencia entre los orbitales de enlace $\pi_x$ y $\pi_y$, y los de antienlace $\pi_x^*$ o $\pi_y^*$.

4A.9. Describa los orbitales moleculares que se forman por el traslape de los siguientes orbitales atómicos. Suponga que el enlace está a lo largo del eje $z$ del sistema de coordenadas.
a) $2s + 2s$ b) $2p_x + 2p_y$ c) $2p_y + 2p_y$ d) $2p_z + 2p_z$ e) $2s + 2p_z$

4A.10. Escriba la configuración electrónica de las siguientes moléculas diatómicas, y calcule el orden de enlace en cada una:
a) $H_2$ b) $C_2$ c) $N_2$ d) $O_2$ e) $F_2$

4A.11. Aplique la teoría de orbitales moleculares para deducir si los iones $H_2^+$, $H_2^-$ y $H_2^{2-}$ deben ser más estables que una molécula neutra de $H_2$.

4A.12. Aplique la teoría de orbitales moleculares para explicar por qué el enlace oxígeno-oxígeno es más fuerte en la molécula de $O_2$ que en el ion $O_2^{2-}$.

4A.13. Aplique la teoría de orbitales moleculares para deducir si el orden de enlace del ion superóxido, $O_2^-$, debe ser mayor o menor que el de una molécula neutra de $O_2$.

4A.14. Aplique la teoría de orbitales moleculares para deducir si el ion peróxido, $O_2^{2-}$, debe ser paramagnético.

4A.15. Escriba las configuraciones electrónicas de las siguientes moléculas diatómicas. Calcule el orden de enlace en cada una.
a) HF b) CO c) $CN^-$ d) $ClO^-$ e) $NO^+$

4A.16. Diga si cada una de las siguientes moléculas o iones es paramagnética o diamagnética:
a) HF b) CO c) $CN^-$ d) NO e) $NO^+$.

C A P Í T U L O

5

# ENLACES IÓNICOS Y METÁLICOS


5.1 Los metales activos
5.2 Metales de los grupos principales y sus iones
5.3 No metales de los grupos principales y sus iones
5.4 Metales de transición y sus iones
5.5 Predicción de los productos de reacciones que producen compuestos iónicos
5.6 Óxidos, peróxidos y superóxidos
5.7 El enlace iónico
5.8 Estructuras de los compuestos iónicos
5.9 Enlaces metálicos
5.10 Relación entre enlaces iónicos, covalentes y metálicos
5.11 Triángulos de tipo de enlace
5.12 Limitaciones de los triángulos de tipo de enlace
5.13 Números de oxidación
5.14 Cálculo de los números de oxidación
5.15 Reacciones de oxidación-reducción
5.16 Nomenclatura


## 5.1 LOS METALES ACTIVOS

Como vimos anteriormente, no hay cambios abruptos en las propiedades físicas de los elementos al avanzar por un renglón de la tabla periódica, o al bajar por una columna. Resulta entonces que el cambio de metal a no metal debe ser gradual. En lugar de dividir en forma arbitraria a los elementos en metales y no metales, lo mejor es describir algunos elementos como más metálicos, y a otros como más no metálicos. Recordemos las tendencias en la energía promedio del electrón de valencia que describimos al final del capítulo 3, que nos permitió diferenciar a los metales de los no metales. Los primeros tienen bajos valores de energía promedio del electrón de valencia, lo cual indica que sus electrones de valencia se pueden sacar con facilidad, y que las subcapas de valencia tienen energías parecidas. Los no metales tienen grandes valores de energía promedio del electrón de valencia, y esto hace que sus electrones sean más difíciles de sacar, y que las subcapas tengan energías muy diferentes. Los elementos se vuelven menos metálicos y más no metálicos al avanzar por un renglón de la tabla periódica, de izquierda a derecha.

**El carácter metálico decrece** ⟶
Na Mg Al Si P S Cl Ar
**El carácter no metálico crece** ⟶

Como los valores de la energía promedio del electrón de valencia disminuyen al bajar por una columna de la tabla periódica, el carácter metálico aumenta:

| | | | |
|---|---|---|---|
| ↓ | **Aumenta el carácter metálico** | C<br>Si<br>Ge<br>Sn<br>Pb | **Aumenta el carácter no metálico** ↑ |

**Pregunta de repaso**
Ordene los siguientes metales por carácter metálico creciente: K, Ca y Rb.

La diferencia principal entre los metales de la tabla periódica es la facilidad con la que participan en reacciones químicas. Los elementos que están hacia la esquina inferior izquierda de la tabla periódica, que son los que tienen más carácter metálico, son los más **activos**, es decir, que son los más **reactivos** (véase Fig. 5.1). Por ejemplo, el litio, el sodio y el potasio reaccionan con el agua. Al bajar por la columna, los elementos reaccionan cada vez con más vigor, porque se vuelven más activos al ser más metálicos.

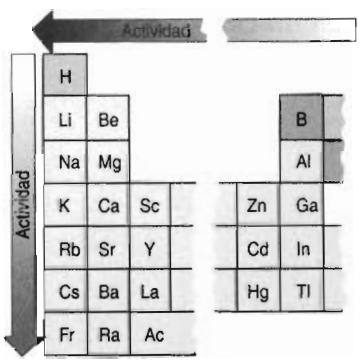



**FIGURA 5.1** Los elementos de los grupos principales en la esquina inferior izquierda de la tabla periódica son los metales más activos.

Con frecuencia se dividen los metales en cuatro clases, basándose en su actividad, como se ve en la tabla 5.1. Los más activos son tan reactivos que se combinan con facilidad con el $O_2$ y el $H_2O$ de la atmósfera, y en consecuencia se deben guardar bajo un líquido inerte, como por ejemplo aceite mineral. Esos metales sólo se encuentran en los grupos IA y IIA de la tabla periódica.

**TABLA 5.1 Metales comunes clasificados de acuerdo con su actividad**

| | |
|---|---|
| **Metales de la clase I: activos** | |
| Li, Na, K, Rb, Cs | (Grupo IA) |
| Ca, Sr, Ba | (Grupo IIA) |
| **Metales de la clase II: menos activos** | |
| Mg, Al, Zn, Mn | |
| **Metales de la clase III: estructurales** | |
| Cr, Fe, Sn, Pb, Cu | |
| **Metales de la clase IV: de acuñación** | |
| Ag, Au, Pt | |

Los metales de la segunda clase son un poco menos activos que los de la clase I. No reaccionan con el agua a temperatura ambiente, pero reaccionan rápidamente con los ácidos. Estos metales, menos activos, se pueden usar en muchas aplicaciones. Por ejemplo, el aluminio se usa en las hojas de aluminio y en las latas de bebidas. Sin embargo, es importante proteger a esos metales de los ácidos, por lo que las latas de aluminio se forran con un recubrimiento de plástico para evitar el contacto con las bebidas ácidas o los jugos de fruta que contienen.

El aluminio metálico es más "activo" que el hierro. Se desprende tanta energía cuando el aluminio metálico reacciona con el $Fe_2O_3$ para formar hierro metálico y $Al_2O_3$, que a esta reacción se le llama "de termita". También se le llama "aluminotermia".

En la tercera clase están los metales como el hierro, el estaño y el plomo, que sólo reaccionan con ácidos fuertes. Algunos cereales que se anuncian como "enriquecidos con hierro" contienen trozos diminutos de hierro metálico, y no sales de $Fe^{3+}$, porque el hierro metálico se disuelve en el fluido estomacal, que es fuertemente ácido, para formar iones $Fe^{3+}$.

Los metales de la cuarta clase son tan poco reactivos que son esencialmente inertes a temperatura ambiente. Son los metales ideales para la joyería y las monedas, porque no reaccionan con la mayor parte de las sustancias que tocan. Por eso se les llama con frecuencia metales de moneda.

## 5.2 METALES DE LOS GRUPOS PRINCIPALES Y SUS IONES

### Grupo IA: los metales alcalinos

Comenzaremos a describir la formación de iones examinando tres zonas separadas de la tabla periódica: los metales de los grupos principales, los no metales de los grupos principales, y los metales de transición. Los **elementos de los grupos principales** de la tabla periódica son los de los grupos IA a VIIA. En el capítulo 3 presentamos la configuración electrónica y su relación con la tabla periódica. Usaremos la configuración electrónica para explicar la formación de iones. Esto nos permitirá usar la tabla periódica para deducir los iones más estables que forman los átomos de un elemento.

Entre los metales del grupo IA son el litio (Li), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs) y francio (Fr). Se les llama **metales alcalinos**, porque forman compuestos como la NaOH, a los que se les llamaba *álcalis*. El sodio y el potasio son elementos relativamente comunes. De hecho, están entre los 8 elementos más abundantes de la corteza terrestre, como se ve en la tabla 5.2. Los demás metales alcalinos son mucho menos abundantes. En consecuencia, las descripciones de la química de los metales alcalinos se centran en el sodio y el potasio.

**TABLA 5.2 Porcentaje, en peso, de los elementos más comunes en la corteza terrestre**

| *Elemento* | *Porcentaje en peso* |
|---|---|
| O | 46.60 |
| Si | 27.72 |
| Al | 8.13 |
| Fe | 5.00 |
| Ca | 3.63 |
| **Na** | **2.83** |
| **K** | **2.59** |
| Mg | 2.09 |

Un átomo de sodio tiene la siguiente configuración electrónica:

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1, \quad \text{es decir,} \quad [\text{Ne}]\ 3s^1$$

Cuando forma un ion, un átomo de sodio pierde su electrón $3s$, y la configuración del ion formado es $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$, que es la misma que la del Ne. Se dice que un átomo de neón y un ion sodio son **isoelectrónicos**, porque tienen la misma configuración electrónica. El átomo de sodio sólo pierde un electrón al formar su ion, porque los electrones de la segunda capa están más cerca del núcleo, y por lo mismo son atraídos con más fuerza hacia el núcleo que el electrón $3s$. Las configuraciones electrónicas de los metales alcalinos se caracterizan por un solo electrón de valencia:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Li | [He] $2s^1$ | Rb | [Kr] $5s^1$ |
| Na | [Ne] $3s^1$ | Cs | [Xe] $6s^1$ |
| K | [Ar] $4s^1$ | Fr | [Rn] $7s^1$ |

En el capítulo 3 describimos cómo se relaciona la configuración electrónica de un átomo con su posición en la tabla periódica. Los elementos del grupo IA tienen todos la misma configuración electrónica de capa de valencia, $xs^1$, y también se caracterizan por tener una energía promedio

del electrón de valencia sumamente baja. Esto quiere decir que es más fácil sacar un electrón en esos elementos que casi cualquier otro de la tabla periódica. Como resultado de ello, la química de estos elementos está dominada por su tendencia a perder un electrón y formar iones con carga positiva, como el $Li^+$, $Na^+$ y $K^+$. De este modo se puede usar la tabla periódica para deducir que los iones formados por los elementos del grupo IA tendrán carga +1.

### Grupo IIA: Los metales alcalinotérreos

Los elementos del grupo IIA son Be, Mg, Ca, Sr, Ba y Ra; son todos metales y a excepción del Be y el Mg, son metales activos. A esos elementos se les suele llamar **metales alcalinotérreos**. El término *alcalino* refleja el que muchos de los compuestos de esos metales pueden neutralizar a los ácidos. El término *térreo* se usó históricamente para describir que muchos de sus compuestos son insolubles en agua.

La mayor parte de la química de los metales alcalinotérreos, del grupo IIA, se puede deducir partiendo del comportamiento de los metales alcalinos, los del grupo IA. De nuevo, estos elementos se caracterizan por tener energías promedio del electrón de valencia relativamente bajas. Por consiguiente, la química de estos elementos también está determinada por su tendencia a formar iones positivos. Sin embargo, en este caso cada elemento tiene dos electrones de valencia, y esto quiere decir que tienden a formar iones $M^{2+}$.

$$\text{Mg} \quad [\text{Ne}]\ 3s^2 \qquad\qquad \text{Mg}^{2+} \quad [\text{Ne}]$$

Los metales alcalinotérreos del grupo IIA son bastante menos reactivos que los metales alcalinos, del grupo IA. También son más duros y tienen puntos de fusión más elevados que los del grupo IA.

**Pregunta de repaso**
¿Por qué los átomos de elementos del grupo IIA tienden a perder dos electrones, mientras que los del grupo IA sólo uno?

### Metales del grupo IIIA

El grupo IIIA contiene un semimetal, el B, y cuatro metales: Al, Ga, In y Tl. Con frecuencia, las descripciones de la química de los metales del grupo IIIA se enfocan hacia el aluminio, porque el galio, el indio y el talio son muy escasos, y por tanto tienen poco interés. Por otra parte, el aluminio es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre (véase Tabla 5.2).

La energía promedio del electrón de valencia del aluminio sólo es un poco mayor que la de los metales de los grupos IA y IIA. Así, la química del aluminio está dominada por la tendencia de sus átomos a perder electrones y formar iones positivos. Como la configuración electrónica del aluminio contiene tres electrones de valencia, este metal forma el ion $Al^{3+}$ en muchos, si no es que en la mayor parte de sus compuestos.

$$\text{Al} \quad [\text{Ne}]\ 3s^2\ 3p^1 \qquad\qquad \text{Al}^{3+} \quad [\text{Ne}]$$

## 5.3 NO METALES DEL GRUPO PRINCIPAL Y SUS IONES

En el capítulo 3 hicimos notar que la energía promedio del electrón de valencia en los elementos aumenta al ir de izquierda a derecha por un renglón de la tabla periódica. En consecuencia, al hacerlo llegamos al punto en el que se necesita demasiada energía para sacar electrones sufi-

cientes de un átomo neutro para formar un ion con configuración de gas noble. Los átomos de los elementos de los grupos principales hacia el lado derecho de la tabla periódica, entonces, tienden a ganar electrones y formar iones con carga negativa para obtener una de las configuraciones de gas noble. De esta manera, se forman con frecuencia compuestos iónicos, o sales, que contienen iones positivos y negativos al mismo tiempo, cuando se combinan elementos de grupo principal de los lados opuestos de la tabla periódica.

Los metales alcalinos reaccionan con los no metales del grupo VIIA, el $F_2$, $Cl_2$, $Br_2$, $I_2$ y $At_2$ para formar compuestos iónicos llamados sales. Por ejemplo, el cloro reacciona con el sodio metálico y se produce cloruro de sodio (sal de mesa):

$$2\ Na(s) + Cl_2\ (g) \longrightarrow 2\ NaCl(s)$$

En vista de que forman sales con tantos metales, a los elementos del grupo VIIA se les llama **halógenos**, nombre que se deriva de la palabra griega *hals*, sal, y de *gennan*, que quiere decir "producir". Las sales que forman los halógenos se llaman **halogenuros**. Entre ellas están los **fluoruros**, como el LiF, los **cloruros**, como el NaCl, los **bromuros**, como el KBr y los **yoduros**, como el NaI. Los iones halogenuro tienen una carga de –1. Los halógenos sólo necesitan tener un electrón más para alcanzar una configuración electrónica de capa llena:

$$Cl \quad [Ne]\ 3s^2\ 3p^5 \qquad Cl^- \quad [Ne]\ 3s^2\ 3p^6 = [Ar]$$

Los halógenos, cuando están en su forma elemental, son moléculas diatómicas: $F_2$, $Cl_2$, $Br_2$, $I_2$ y $At_2$. Sin embargo, en la naturaleza no se encuentran en estado elemental. Cuando forman parte de compuestos iónicos tienen carga de –1. Los iones fluoruro se encuentran en minerales como la fluorita, $CaF_2$ y la criolita, $Na_3AlF_6$. Los iones cloruro se encuentran en la sal, NaCl, sólida o en los mares, que la contienen en ~2% de $Cl^-$ en peso, y en lagos salobres, como por ejemplo en el Gran Lago Salado de Utah. Los iones bromuro y yoduro se encuentran en bajas concentraciones en los mares y en los pozos de salmuera.

El hidrógeno es el único elemento de la tabla periódica que está en más de un grupo. En la mayor parte de las tablas periódicas está entre los metales, en el grupo IA, y entre los no metales, en el grupo VIIA. Se puede comprender la razón al ver su posición en la versión tridimensional de la tabla periódica, en la figura 4.9. Está casi exactamente a la mitad de los elementos, en términos de electronegatividad. Cuando reacciona con un elemento que es menos electronegativo, tiende a adquirir un electrón, como los halógenos, y forma un ion con la configuración electrónica del gas noble helio:

$$H \quad 1s^1 \qquad H^- \quad 1s^2 = [He]$$

Los compuestos que contienen el ion $H^-$ se llaman **hidruros**. Así, el potasio reacciona con el hidrógeno y forma hidruro de potasio:

$$2\ K(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\ KH(s)$$

Con frecuencia, los elementos del grupo VIA reaccionan con los metales y forman compuestos en los que se transforman en un ion con carga negativa de –2. De esta manera, el oxígeno forma **óxidos** que contienen al ion $O^{2-}$.

$$O \quad [He]\ 2s^2\ 2p^4 \qquad O^{2-} \quad [He]\ 2s^2\ 2p^6 = [Ne]$$

El oxígeno es el elemento más abundante en nuestro planeta. La corteza terrestre contiene 46.6% de oxígeno en peso, los océanos 86% y la atmósfera 21%; se combina con muchos otros elemen-

tos para formar compuestos. En la corteza terrestre, el oxígeno se presenta principalmente como ion –2, en compuestos iónicos. En los océanos, el oxígeno se encuentra en la molécula de agua, con enlaces covalentes. Existe en su forma elemental, como la molécula diatómica $O_2$, en la atmósfera.

Al igual que el oxígeno, el azufre tiende a formar un ion –2:

$$\text{S} \quad [\text{Ne}]\ 3s^2\ 3p^4 \qquad\qquad S^{2-} \quad [\text{Ne}]\ 3s^2\ 3p^6 = [\text{Ar}]$$

El azufre también forma compuestos con la mayor parte de los demás elementos de la tabla periódica. El azufre elemental está formado por moléculas cíclicas de $S_8$, en las que cada átomo llena su capa de valencia con la formación de enlaces sencillos con dos átomos vecinos. Como forma enlaces sencillos S—S de fuerza excepcional, puede formar moléculas cíclicas que contienen 6, 7, 8, 10 y 12 átomos de azufre.

Aunque el $N_2$ es virtualmente inerte a las reacciones químicas a temperatura ambiente, los metales más activos reaccionan con el nitrógeno para formar **nitruros**, como el nitruro de litio, $Li_3N$. El ion nitruro tiene carga –3, porque necesita 3 electrones para que su configuración electrónica se transforme en una de capa llena:

$$\text{N} \quad 1s^2\ 2s^2\ 2p^3 \qquad\qquad N^{3-} \quad 1s^2\ 2s^2\ 2p^6 = [\text{Ne}]$$

El nitrógeno es un componente esencial de las proteínas, los ácidos nucleicos, las vitaminas y las hormonas, sustancias todas que posibilitan la vida. Sin embargo, la mayor parte de las plantas y animales no pueden aprovechar el nitrógeno elemental de la atmósfera. Los animales toman el que necesitan de los compuestos nitrogenados de plantas o de otros animales que forman su dieta. Las plantas absorben los compuestos nitrogenados del suelo. El proceso de fijación de nitrógeno, que efectúan las algas azul-verdes y las bacterias, y en el que el nitrógeno elemental se convierte en amoniaco, $NH_3$, mantiene un suministro suficiente de compuestos nitrogenados en el suelo.

## 5.4 METALES DE TRANSICIÓN Y SUS IONES

Los metales de transición que están entre los elementos de los grupos principales de los lados de la tabla periódica tienen la capacidad de formar más de un ion. La mayor parte de los metales de transición forman un ion $M^{2+}$, porque todos ellos tienen dos electrones de valencia en una subcapa *s*. Por ejemplo, el hierro puede formar un ion +2, al perder sus electrones 4*s*:

$$\begin{array}{ccc} \text{Fe} & \longrightarrow & Fe^{2+} + 2\,e^- \\ [\text{Ar}]\ 4s^2\ 3d^6 & & [\text{Ar}]\ 3d^6 \end{array}$$

También, el hierro puede formar un ion +3 al perder uno de los electrones 3*d* y tener una configuración electrónica en la que los orbitales *d* están a medio llenar, esto es, con un electrón en cada uno de los 5 orbitales de la subcapa:

$$\begin{array}{ccc} \text{Fe} & \longrightarrow & Fe^{3+} + 3\,e^- \\ [\text{Ar}]\ 4s^2\ 3d^6 & & [\text{Ar}]\ 3d^5 \end{array}$$

Los metales de transición se parecen, en muchos aspectos, a los metales de los grupos principales. Su aspecto es metálico, son maleables y dúctiles, conducen el calor y la electricidad y forman iones positivos.

## Ejercicio 5.1

Deduzca cuál es el ion más estable, y su configuración electrónica correspondiente, en los siguientes átomos:
a) Ca b) P

**Solución**
a) El calcio pierde dos electrones de su capa de valencia para tener la configuración electrónica del argón:

$$Ca^{2+} \qquad 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6 = [Ar]$$

b) El fósforo gana tres electrones para alcanzar la configuración electrónica del argón:

$$P^{3-} \qquad 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6 = [Ar]$$

## Ejercicio 5.2

Los iones más estables del titanio son $Ti^{2+}$ y $Ti^{4+}$. Escriba la configuración electrónica de esos iones.

**Solución**
El titanio tiene la siguiente configuración electrónica:

$$Ti \qquad [Ar]\ 4s^2\ 3d^2$$

El elemento forma iones $Ti^{2+}$ perdiendo los dos electrones del orbital de valencia $4s$:

$$Ti^{2+} \qquad [Ar]\ 3d^2$$

Los iones $Ti^{4+}$ se forman al perderse los dos electrones de valencia de la subcapa $4s$ y también los dos electrones $3d$, para llegar a la configuración electrónica del gas noble argón:

$$Ti^{4+} \qquad [Ar]$$

## 5.5 PREDICCIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIONES QUE PRODUCEN COMPUESTOS IÓNICOS

Se pueden deducir cuáles son los productos de muchas reacciones entre metales de los grupos principales y otros elementos, a partir de las configuraciones electrónicas de sus átomos. Por ejemplo, examinemos la reacción entre el sodio y el cloro para formar cloruro de sodio:

$$2\ Na(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ NaCl(s)$$

El efecto neto de la reacción es transferir un electrón de un átomo neutro de sodio a un átomo neutro de cloro, y se forman los iones $Na^+$ y $Cl^-$, que tienen configuraciones de capa llena:

$$Na\cdot + \cdot\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow [Na]^+[:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}:]^-$$

El sodio es tan reactivo que con facilidad cae uno en la trampa de imaginar que "un átomo de sodio quiere perder un electrón y tener una configuración de capa llena". No puede haber algo más alejado de la verdad. Como vimos en el capítulo 3, se necesita bastante energía para sacar a un electrón de cualquier átomo neutro. Sin embargo, se necesita menos energía para quitar un electrón a un átomo de sodio que a casi cualquier otro elemento. Pero sólo es uno el electrón que se saca con facilidad. Una vez perdido el electrón $3s^1$ y obtenido un ion $Na^+$ con configuración electrónica de capa llena, se necesita una cantidad enorme de energía para sacar un segundo electrón. En consecuencia, el sodio forma el ion $Na^+$, virtualmente en todas sus reacciones químicas.

Con frecuencia se pueden deducir los productos de reacciones en las que se forman compuestos iónicos, mediante las energías promedio del electrón de valencia y las configuraciones electrónicas de los elementos que intervienen en la reacción. Por ejemplo, veamos la reacción entre el potasio metálico y el hidrógeno gaseoso:

$$K(s) + H_2(g) \longrightarrow$$

El potasio y el hidrógeno tienen configuraciones electrónicas parecidas:

$$K \quad [Ar]\ 4s^1 \qquad\qquad H \quad 1s^1$$

Para formar un compuesto iónico, hay que pasar un electrón de un elemento al otro. Podemos decidir cuál elemento debe perder un electrón, comparando la energía promedio del electrón de valencia, o la electronegatividad, del potasio, que es de 0.42 MJ/mol, con la del hidrógeno, que es de 1.31 MJ/mol. Estos datos indican que cada átomo de potasio que interviene en la reacción pierde un electrón, que gana un átomo de hidrógeno, formándose así los iones $K^+$ y $H^-$.

$$K \cdot + \cdot H \longrightarrow [K]^+[H:]^-$$

La ecuación balanceada de esta reacción es la siguiente:

$$2\ K(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\ KH(s)$$

## Ejercicio 5.3

El litio metálico se usa en las baterías potentes y ligeras. Esas baterías se sellan a la atmósfera para evitar que el litio metálico reaccione con el oxígeno del aire. Escriba una ecuación balanceada de la siguiente reacción:

$$Li(s) + O_2(s) \longrightarrow$$

**Solución**

Comenzaremos escribiendo las configuraciones electrónicas de los elementos, para deducir los iones que se forman en esta reacción.

$$Li \quad [He]\ 2s^1 \qquad\qquad O \quad [He]\ 2s^2\ 2p^4$$

Todo lo que aprendimos sobre la estructura del átomo, en el capítulo 3, parece indicar que debe ser más fácil quitar un electrón del litio que del oxígeno. Podemos confirmarlo comparando las energías promedio del electrón de valencia del litio, 0.52 MJ/mol, y del oxígeno, 1.91 MJ/mol. Por tanto, cabe esperar que el litio pierda electrones y que el oxígeno los gane, para formar iones $Li^+$ y $O^{2-}$.

$$Li^+ \quad [He] \qquad\qquad O^{2-} \quad [He]\ 2s^2\ 2p^6 = [Ne]$$

A continuación se combinan los iones para deducir el producto de la reacción: $Li_2O$, y escribir una ecuación balanceada:

$$4\ Li(s) + O_2\ (g) \longrightarrow 2\ Li_2O(s)$$

## 5.6 ÓXIDOS, PERÓXIDOS Y SUPERÓXIDOS

El método con el que acabamos de deducir los productos de reacciones de los metales de los grupos principales es notablemente poderoso. Sin embargo, se presentan excepciones a sus pronósticos cuando los metales muy activos reaccionan con el oxígeno, que es uno de los no metales más reactivos.

El litio se comporta bien. Sólo reacciona con el $O_2$ formando un **óxido**, como se dedujo en el ejercicio 5.3:

$$4\ Li(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ Li_2O(s)$$

Sin embargo, el sodio reacciona con el $O_2$ en condiciones normales y forma un compuesto que contiene el doble de oxígeno:

$$2\ Na(s) + O_2(g) \longrightarrow Na_2O_2\ (s)$$

Los compuestos excepcionalmente ricos en oxígeno se llaman **peróxidos**. El prefijo *per-* significa "más de lo normal" o "exceso". El $Na_2O_2$ es un peróxido, porque contiene una cantidad de oxígeno mayor que la normal.

Se puede comprender la diferencia entre óxidos y peróxidos recordando la hipótesis básica de la química de los metales alcalinos. Esos elementos forman compuestos en los que el metal está en forma de iones +1. Los óxidos, como el $Li_2O$, contienen el ion $O^{2-}$:

$$[Li]^+[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:]^{2-}\ [Li]^+$$

Los peróxidos, como el $Na_2O_2$, contienen el ion poliatómico $O_2^{2-}$:

$$[Na]^+[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}—\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:]^{2-}\ [Na]^+$$

Se puede explicar la formación del peróxido de sodio suponiendo que el sodio es tan reactivo que se consume antes de que cada molécula de $O_2$ se pueda combinar con sodio suficiente para formar $Na_2O$. Esta explicación se ve favorecida por el hecho de que el sodio reacciona con el $O_2$ en presencia de un gran exceso del metal, o en presencia de una cantidad limitada de $O_2$, y forma el óxido esperado cuando la reacción se termina:

$$4\ Na(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ Na_2O(s)$$

También coincide con el hecho de que los metales alcalinos muy activos, como el potasio, rubidio y cesio, reaccionan con tanta rapidez con el oxígeno que forman **superóxidos**, en los que el metal alcalino reacciona con el $O_2$ en una relación molar de 1:1. Los superóxidos contienen al ion poliatómico $O_2^-$.

$$K(s) + O_2(g) \longrightarrow KO_2\ (s)$$

El superóxido de potasio se forma en la superficie del potasio metálico, aun cuando éste se guarde bajo un solvente inerte. En consecuencia, los trozos antiguos de potasio metálico son potencialmente peligrosos. Cuando alguien trata de cortar al metal, la presión de la navaja sobre el área donde el superóxido toca al metal, puede inducir la reacción siguiente:

$$KO_2\ (s) + 3\ K(s) — 2\ K_2O(s)$$

Como el óxido de potasio es más estable que el superóxido, la reacción produce la energía suficiente para hacer hervir al potasio metálico y quitarlo de la superficie, reaccionando en forma explosiva con el oxígeno y el vapor de agua de la atmósfera.

Las reacciones entre los metales alcalinos y el oxígeno hacen surgir un punto importante. Se puede deducir el producto de cualquier reacción entre un metal y un no metal de los grupos principales, a partir de los valores de energía promedio del electrón de valencia de los elementos, y de sus configuraciones electrónicas. Pero siempre hay que comprobar las deducciones comparándolas con la realidad de un experimento, porque hay otros factores, como la rapidez con la que se consume uno de los reactivos, que pueden afectar la fórmula de la sustancia que se produce en realidad en la reacción.

Los metales alcalinotérreos también reaccionan con el oxígeno y forman óxidos y peróxidos. Como la actividad de los metales aumenta al bajar por la columna, el magnesio forma el óxido MgO, mientras que el bario puede formar el peróxido $BaO_2$.

**Pregunta de repàso**
¿Cuál es la fórmula del peróxido de estronciò?

## 5.7 EL ENLACE IÓNICO

Los compuestos iónicos se mantienen unidos por la fuerza de atracción entre iones de carga opuesta. La magnitud de la atracción **electrostática**, o **de Coulomb**, entre las partículas depende del producto de la carga de los dos iones, y del cuadrado de la distancia entre ellos:

$$F = \frac{q_+ \times q_-}{r^2}$$

El enlace que se forma cuando los iones se juntan se llama, como es lógico, **enlace iónico**. En la formación de un enlace iónico entre un metal y un no metal, hay una transferencia de densidad electrónica del metal al no metal, y se forma el enlace iónico. Esto se puede visualizar con estructuras de Lewis, que muestran a los electrones de capas de valencia:

$$K\cdot + \cdot\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{I}}: \longrightarrow [K]^+[:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{I}}:]^-$$

$$2\,Li\cdot + \cdot\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot}{S}}: \longrightarrow [Li]^+[:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{S}}:]^{2-}\,[Li]^+$$

Hay una diferencia fundamental entre los compuestos covalentes que describimos en el capítulo anterior, y los compuestos iónicos de este capítulo. Los covalentes suelen existir en forma de moléculas que contienen una cantidad determinada de átomos. Aun los compuestos tan complejos como la glucosa, $C_6H_{12}O_6$, y la vitamina $B_{12}$, $C_{63}H_{88}N_{14}O_{14}PCo$, están formados por moléculas distintas, que contienen una cantidad bien definida de átomos.

No se puede decir lo mismo de los compuestos iónicos. Están en forma de redes tridimensionales gigantescas, de iones de carga opuesta, unidos entre sí por enlaces iónicos, como se ve en la figura 5.2. Cada ion $Na^+$ de la estructura está rodeado por 6 iones $Cl^-$, y cada ion $Cl^-$ está rodeado por 6 iones $Na^+$. La relación de números enteros más simple, de iones sodio a iones cloro es, en consecuencia, 1:1, por lo que la fórmula del compuesto se expresa como NaCl.

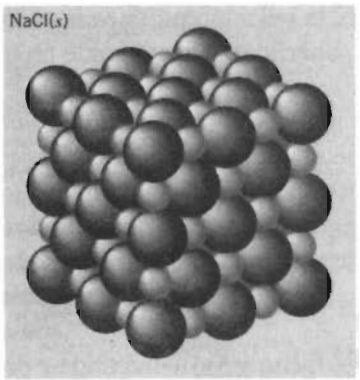



**FIGURA 5.2** Estructura de red tridimensional para el NaCl. Los iones más pequeños son $Na^+$, y los más grandes son $Cl^-$.

## 5.8 ESTRUCTURAS DE LOS COMPUESTOS IÓNICOS

Cuando se trata de describir la estructura de un compuesto covalente, se traza un esquema de sus moléculas. Cuando se quiere visualizar la estructura de un compuesto iónico, se traza un esquema de la unidad repetitiva más simple, o **celda unitaria**, de la red tridimensional de sus iones. Al describir el tamaño, la forma y el contenido de la celda unitaria, así como la forma en la que se apilan las unidades repetitivas para formar un cuerpo tridimensional, se puede describir de forma inequívoca la estructura del compuesto. La figura 5.3 muestra las celdas unitarias de varios compuestos iónicos comunes. Como una celda unitaria es parte de una estructura tridimensional más grande, los iones en los vértices, las aristas y las caras son compartidos por las celdas unitarias vecinas. Sólo cuando se toma en cuenta lo anterior, la fórmula iónica coincide con la relación de iones en la celda unitaria.

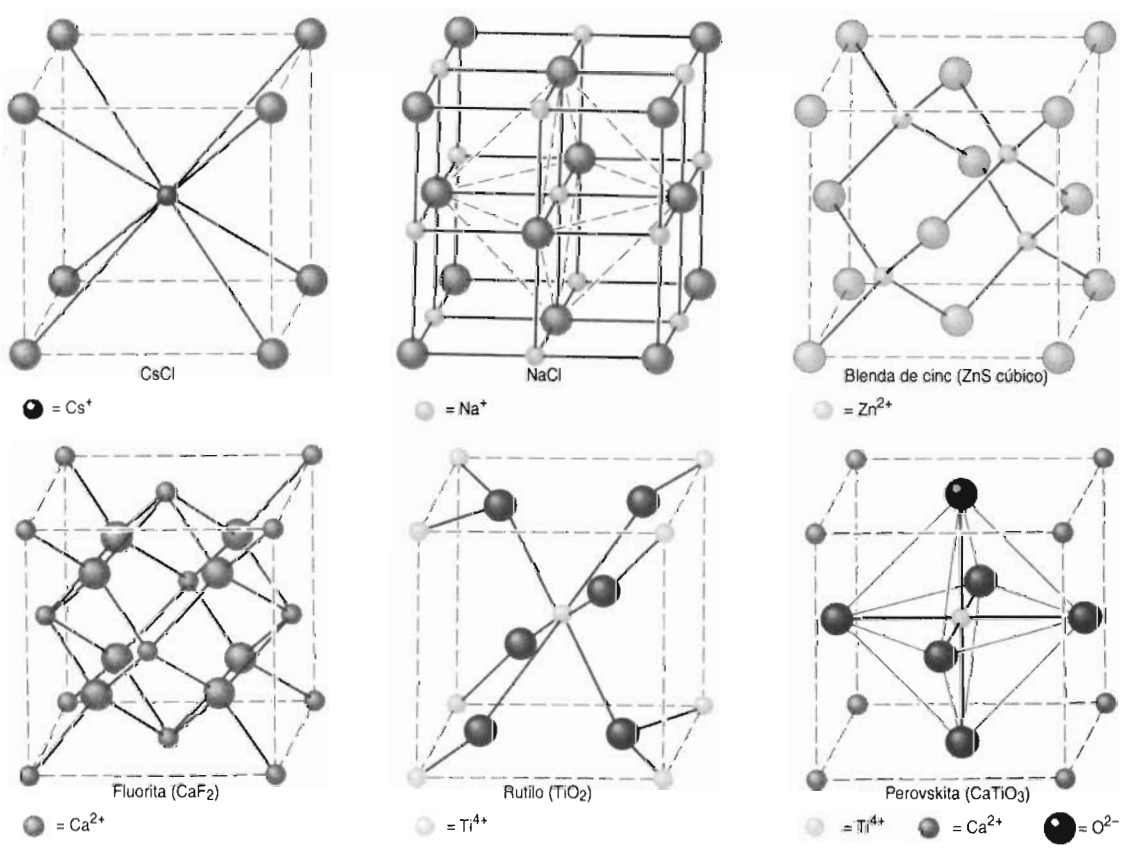



**FIGURA 5.3** Celdas unitarias del CsCl, NaCl (sal de mesa), ZnS (blenda de cinc), $CaF_2$ (fluorita), $TiO_2$ (rutilo) y $CaTiO_3$ (perovskita).

Auguste Bravais demostró, en 1850, que todo cristal, sin importar la complejidad de su estructura, se puede clasificar en una de las 14 celdas unitarias de la figura 5.4, que cumplen con los siguientes criterios:

- La celda unitaria es la unidad repetitiva más simple del cristal.
- Las caras opuestas de una celda unitaria son paralelas.
- La arista de la celda unitaria une a puntos equivalentes.

En este capítulo sólo nos concentraremos en una de las clasificaciones: en la celda unitaria cúbica. Hay tres tipos de celdas unitarias cúbicas: la cúbica simple, la cúbica centrada en el cuerpo y la cúbica centrada en las caras, que se ven en la parte superior de la figura 5.4 y en la figura 5.5. Las celdas unitarias cúbicas son importantes por dos razones. La primera es que varios metales, sólidos iónicos y compuestos intermetálicos cristalizan en celdas unitarias cúbicas. En segundo lugar, esas celdas unitarias se visualizan con bastante facilidad, porque para determinada sustancia, las longitudes de las aristas de celda son todas iguales, y los ángulos de las celdas son todos de 90°.

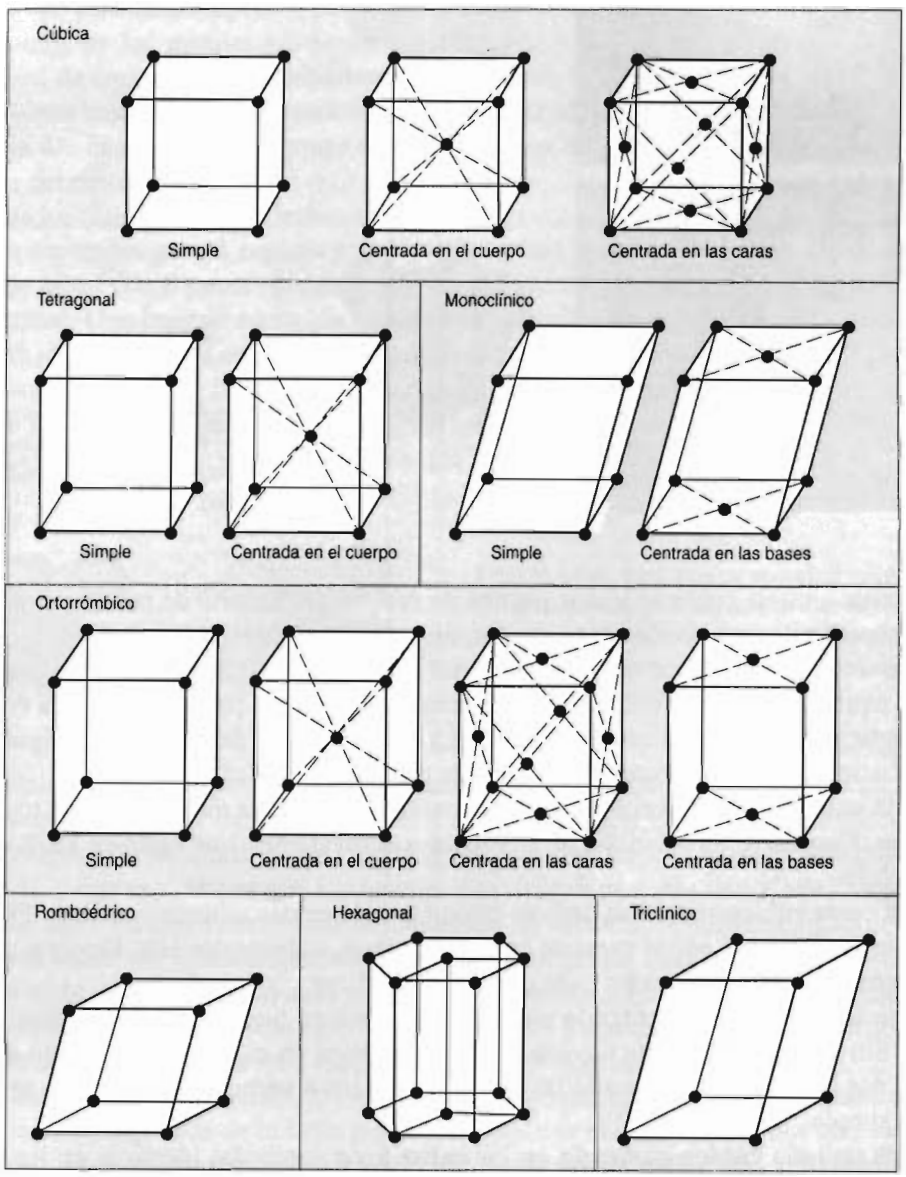



**FIGURA 5.4** Las 14 celdas unitarias de Bravais.

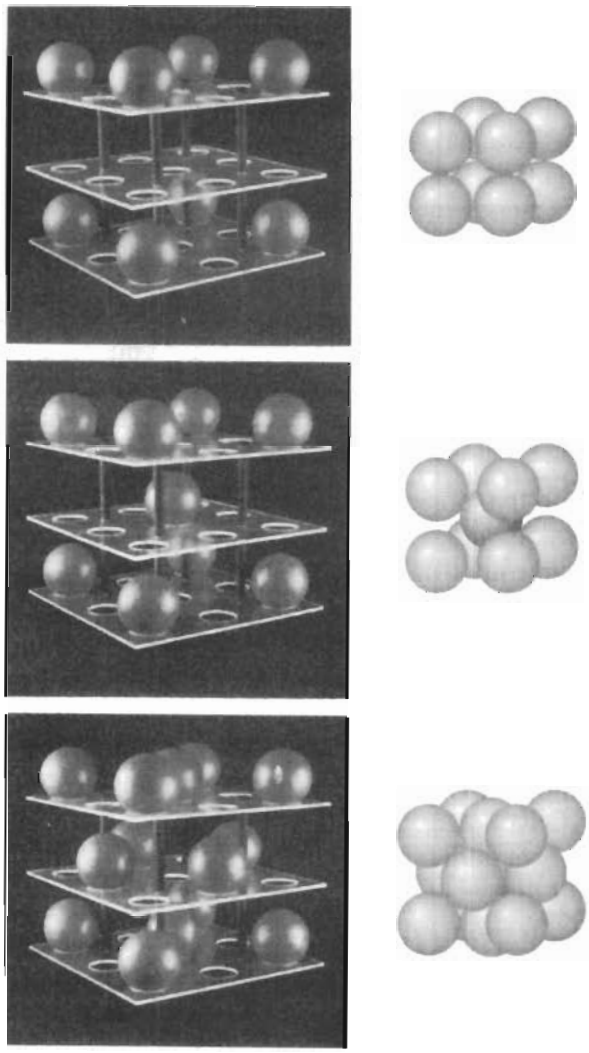


**FIGURA 5.5** Modelos de celdas unitarias cúbica simple (arriba), cúbica centrada en el cuerpo (centro) y cúbica centrada en las caras (abajo).

Cada celda unitaria contiene varios **puntos de red**. En cada punto de red de un cristal se encuentra una partícula, que puede ser un átomo, un ion o una molécula.

Por convención, se definen las celdas unitarias de tal manera que sus aristas contengan siempre puntos equivalentes. Por consiguiente, se debe encontrar una partícula idéntica en cada uno de los 8 vértices de una celda unitaria cúbica. La celda unitaria del NaCl de la figura 5.3, por ejemplo, contiene un ion $Cl^-$ equivalente en cada uno de sus 8 vértices.

La celda unitaria **cúbica simple**, como su nombre indica, es la más sencilla de todas las celdas unitarias. Consiste en un mínimo de 8 partículas equivalentes, que están en los 8 vértices de un cubo.

De esta celda cúbica simple se derivan otros tipos de celdas unitarias cúbicas. Puede haber partículas en las aristas o en las caras de la celda unitaria, o dentro de ella. Pero esa celda debe contener partículas equivalentes en cada uno de sus vértices.

La celda unitaria **cúbica centrada en el cuerpo** también tiene 8 partículas idénticas en sus 8 vértices. Sin embargo, hay una novena partícula idéntica en el centro del cuerpo de la celda unitaria. Si esa partícula es distinta de las que definen a los 8 vértices, se considera al cristal como cúbico simple.

La celda unitaria **cúbica centrada en las caras** tiene partículas idénticas en los 8 vértices del cubo. Pero su estructura también contiene las mismas partículas en los centros de las 6 caras de la celda unitaria, haciendo un total de 14 puntos de red idénticos.

**Pregunta de repaso**
Las celdas cúbicas son parte de una red de celdas en los cristales iónicos. Los átomos de los vértices de una celda unitaria no pertenecen exclusivamente a esa celda unitaria, sino que son compartidas por 8. Trace un diagrama que demuestre que un átomo en un vértice de una celda cúbica simple forma parte, en realidad, de 8 celdas cúbicas simples.

## 5.9 ENLACES METÁLICOS

El enlace covalente que une a un átomo de cloro con otro para formar una molécula de $Cl_2$ tiene una cosa en común con el enlace iónico entre el $Na^+$ y el $Cl^-$ del NaCl. En ambos casos, los electrones del enlace están **localizados**. O bien están en uno de los átomos o iones que forman el enlace, o son compartidos por un par de átomos.

Los átomos de los metales no tienen electrones de valencia suficientes para alcanzar una configuración de capa llena, si comparten electrones con sus vecinos. Los electrones de valencia de un átomo metálico, en consecuencia, son compartidos por muchos átomos vecinos, y no sólo por uno. De hecho, esos electrones de valencia están **deslocalizados**, o repartidos, entre varios átomos del metal.

Para que los electrones sean deslocalizados se necesita que los niveles de subcapas de valencia no estén separados por un espacio grande de energía. Como los electrones de valencia deslocalizados no están fuertemente unidos a átomos individuales, tienen libertad de movimiento a través del metal. Una imagen adecuada de la estructura de los metales es la que, por consiguiente, considera que los átomos de metal son iones positivos asegurados en posición en una red cristalina, rodeados por un mar de electrones de valencia que se mueven entre los iones, como se ve en la figura 5.6. La fuerza de atracción entre los iones metálicos positivos y el mar de electrones negativos móviles forma un **enlace metálico** que mantiene unidas a las partículas.

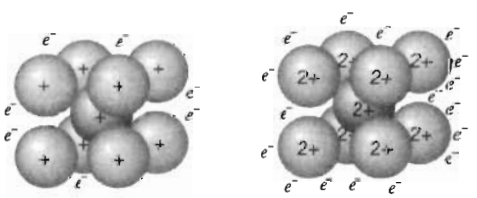


**FIGURA 5.6** La fuerza de atracción entre los iones de metal, con carga positiva, y el mar de electrones que los rodea, se llama enlace metálico. Los electrones no están enlazados con átomos individuales, sino se pueden mover por todo el metal.

Los metales forman conjuntos tridimensionales de átomos, que se empacan de tal forma que cada átomo toca a la mayor cantidad posible de átomos vecinos. Cuando se calienta un metal, o cuando se golpea con un martillo, los planos de átomos que forman la estructura pueden deslizarse entre sí, y eso explica por qué los metales son maleables y dúctiles. Cada átomo de la estructura tiene una cantidad determinada de electrones de valencia, débilmente ligados, que puede compartir con todos sus vecinos. Esto sólo es posible cuando los átomos están relativamente cercanos entre sí, lo cual significa que el metal debe ser sólido bajo condiciones normales. Como los átomos se empacan en forma tan estrecha, los metales pueden transferir energía cinética, con facilidad, de un átomo otro. De esta manera, son buenos conductores de calor.

Como hemos visto hasta ahora, los átomos son más grandes a medida que avanzamos hacia la esquina inferior izquierda de la tabla periódica, donde se encuentran átomos con valores relativamente pequeños de energía promedio del electrón de valencia. Por ello, los elementos de esta zona de la tabla periódica tienen carácter metálico, lo que quiere decir que sus electrones no están fuertemente sujetos, y que las subcapas de valencia tienen energías semejantes.

Como los electrones de valencia en un metal están deslocalizados, en lugar de asociarse estrictamente con un solo átomo, tienen libertad de movimiento entre los átomos. Los niveles de energía en los átomos aislados difieren de los de los átomos enlazados. Como resultado de esto, en un metal la diferencia de energías entre las subcapas *s, p* y *d* de la capa de valencia en los átomos metálicos enlazados es todavía menor que en los átomos aislados. Esto permite que los electrones se muevan entre las subcapas de un átomo, o hacia átomos adyacentes. Se dice que los electrones que se mueven libremente por las subcapas forman *bandas de conducción*. Si conformamos a un metal en forma de un alambre delgado, y conectamos el alambre a una fuente de corriente eléctrica, los electrones que entran al alambre desplazan a los que ya estaban en los átomos cercanos a la fuente de corriente. Los electrones fluyen a través de la banda de conducción, hasta que acaban por desplazar a los electrones en el otro extremo del alambre. Por lo mismo, los metales son buenos conductores de la electricidad.

Como en el caso de los compuestos iónicos, las fórmulas químicas de los compuestos metálicos, como Na, Cu, Fe y $CuAl_2$, representan la relación mínima entre números enteros de los átomos presentes en el compuesto. Los metales, en su estado elemental, como el Na, Cu y Fe, no están formados por átomos individuales, sino por una red tridimensional de iones metálicos positivos dentro de un mar de electrones. Como un metal puro en su estado elemental, como el hierro, sólo consiste en el elemento hierro, su fórmula química se escribe Fe. También hay compuestos metálicos formados por más de un elemento. Un ejemplo es el $CuAl_2$, compuesto intermetálico que tiene una composición fija. El aluminio metálico puro es demasiado débil para usarse como metal estructural en los automóviles o aviones. Sin embargo, al agregarle microcristales de $CuAl_2$, se fortalece al aluminio, porque se interfiere la forma en la que se deslizan entre sí sus planos de átomos. El resultado es un metal que es, al mismo tiempo, más duro y más resistente que el aluminio puro.

**Pregunta de repaso**
¿En qué difiere el enlace en el $CuAl_2$ del enlace en el NaCl?

## 5.10 RELACIÓN ENTRE ENLACES IÓNICOS, COVALENTES Y METÁLICOS

Hay diferencias enormes entre las propiedades físicas del cloruro de sodio, del sodio metálico y del cloro, como vemos en la tabla 5.3. Esas diferencias se deben a las diferencias estructurales producidas por los enlaces iónicos en el NaCl, los enlaces metálicos en el Na y los enlaces covalentes en las moléculas de $Cl_2$. En química, los compuestos se clasifican como iónicos, metálicos o covalentes de acuerdo con sus propiedades macroscópicas y físicas. Aunque las propiedades físicas solas no necesariamente indican el tipo de enlace, se pueden explicar y deducir por medio del tipo de enlace, de las estructuras de Lewis y de la geometría. La clasificación de un compuesto se relaciona en forma estrecha con el tipo de enlazamiento entre sus átomos. Así, los compuestos con enlaces principalmente metálicos se llaman compuestos metálicos, y aquellos en que predomina el enlazamiento iónico se llaman compuestos iónicos.

**TABLA 5.3 Algunas propiedades físicas del NaCl, Na y $Cl_2$**

| | *NaCl* | *Na* | *$Cl_2$* |
|---|---|---|---|
| Estado a temperatura ambiente | Sólido | Sólido | Gaseoso |
| Densidad (g/cm$^3$) | 2.2 | 0.97 | 0.0032 |
| Punto de fusión | 801°C | 97.81°C | −100.98°C |
| Punto de ebullición | 1413°C | 882.9°C | −34.6°C |

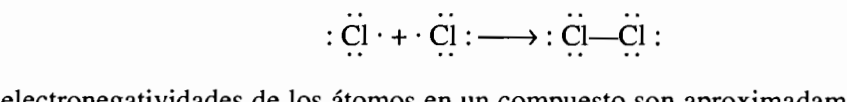
Como hemos visto, cada ion $Na^+$ del NaCl está rodeado por 6 iones $Cl^-$, y viceversa. Si se quita un ion del compuesto, por consiguiente, se rompen cuando menos 6 enlaces. Los compuestos iónicos como el NaCl tienden a tener altos puntos de fusión y de ebullición. Por tanto, los compuestos iónicos son, invariablemente, sólidos a temperatura ambiente.

Cada átomo de Na en el sodio metálico está enlazado con la mayor cantidad de átomos vecinos posible; esto, junto con las grandes fuerzas de atracción, hace que el metal sea sólido a temperatura ambiente. El sodio metálico tiene un punto de ebullición muy alto, porque se necesita una gran cantidad de energía para romper todos los enlaces necesarios y sacar del metal a átomos individuales de Na.

El $Cl_2(g)$ está formado por moléculas en las que un átomo de cloro está fuertemente unido a otro, mediante un enlace covalente. Los enlaces covalentes dentro de las moléculas son, cuando menos, tan fuertes como los enlaces iónicos, pero en la tabla 5.3 se ve que los puntos de fusión y ebullición del cloro son mucho menores que los de compuestos iónicos como el cloruro de sodio. Los bajos puntos de fusión y ebullición del cloro indican que no se rompen los fuertes enlaces covalentes cloro-cloro, durante la fusión ni durante la ebullición. Las moléculas de cloro permanecen intactas en la forma $Cl_2$, en un cambio de estado. Sólo es necesario romper las fuerzas relativamente débiles de atracción que mantiene unida a una molécula de cloro con otra, para que el cloro se funda o hierva.

La diferencia entre las propiedades físicas del NaCl y el $Cl_2$ es tan grande que es fácil creer que el enlace entre dos átomos puede ser iónico o covalente. G. N. Lewis se dio cuenta de que eso no es cierto. En el artículo donde describió por primera vez a los enlaces, basándose en los electrones compartidos, dijo que palabras como *iónico* y *covalente* indicaban los extremos de un espectro continuo de enlazamientos.

Para ver cómo llegó a esa conclusión, comparemos lo que sucede cuando se forman enlaces covalentes e iónicos. Cuando se acercan dos átomos de cloro y forman un enlace covalente, cada uno aporta un electrón, para formar un par de electrones que es compartido por igual por los dos átomos de cloro. Los electrones se comparten por igual porque los átomos de cloro tienen la misma electronegatividad.



Si las electronegatividades de los átomos en un compuesto son aproximadamente iguales, y los elementos son del lado derecho de la tabla periódica, los átomos comparten electrones, y se considera que la sustancia es **covalente**. Como ejemplos de compuestos covalentes tenemos al metano, $CH_4$, y al dióxido de nitrógeno, $NO_2$:

| | $CH_4$ | | $NO_2$ |
|---|---|---|---|
| C | $EN = 2.54$ | O | $EN = 3.61$ |
| H | $EN = 2.30$ | H | $EN = 3.07$ |
| | $\Delta EN = 0.24$ | | $\Delta EN = 0.54$ |

Los compuestos formados por moléculas discretas tienen puntos de fusión (PF) y puntos de ebullición (PE) relativamente bajos, y los dos anteriores son gases a temperatura ambiente. Son las propiedades características de los compuestos covalentes de bajo peso molecular.

| | $CH_4$ | $NO_2$ |
|---|---|---|
| PF | −182.5 °C | −163.6 °C |
| P. Eb. | −161.5 °C | −151.8 °C |

Si las electronegatividades de los átomos que forman una sustancia son más o menos iguales, y si los átomos son de elementos del lado izquierdo de la tabla periódica, la sustancia será **metá-**

**lica.** El sodio, aunque sólo está formado por un elemento, es un ejemplo de sustancia metálica, porque los átomos de sodio se mantienen unidos mediante enlaces metálicos. Las propiedades del sodio, que se ven en la tabla 5.3, son características de las sustancias metálicas. El compuesto CdLi, con $\Delta EN = 0.6$, también se considera metálico.

Cuando un átomo de sodio se combina con uno de cloro para formar un enlace iónico, cada átomo aporta un electrón, con los que se forma un par de electrones; pero ese par de electrones pasa la mayor parte de su tiempo cerca del cloro, que es más electronegativo.

$$\mathrm{Na}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}: \longrightarrow [\mathrm{Na}]^{+}[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}:]^{-}$$

Cuando la diferencia entre las electronegatividades de los elementos en un compuesto es relativamente grande, ese compuesto se clasifica como **iónico**. Las grandes diferencias de electronegatividad se asocian, casi siempre, con enlaces entre metales del lado izquierdo de la tabla periódica, y no metales del lado derecho. El NaCl y el $SrF_2$ son buenos ejemplos de compuestos iónicos. En cada caso, la electronegatividad del no metal es, cuando menos, dos unidades mayor que la del metal.

| | *NaCl* | | *$SrF_2$* |
|---|---|---|---|
| Cl | $EN = 2.87$ | F | $EN = 4.19$ |
| Na | $EN = 0.87$ | Sr | $EN = 0.96$ |
| | $\Delta EN = 2.00$ | | $\Delta EN = 3.23$ |

En vista de lo anterior, podemos suponer que hay una transferencia neta de electrones del metal al no metal, y que se forman iones positivos y negativos. Los iones se atraen electrostáticamente entre sí, y forman una red tridimensional. Las estructuras de Lewis de esos compuestos se pueden escribir como sigue:

$$\mathrm{NaCl} \qquad [\mathrm{Na}]^{+}[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}:]^{-}$$

$$\mathrm{SrF_2} \qquad [:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{F}}}:]^{-}[\mathrm{Sr}]^{2+}[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{F}}}:]^{-}$$

Estas sustancias tienen altos puntos de fusión y de ebullición, propiedades características de los compuestos iónicos.

| | *NaCl* | *$SrF_2$* |
|---|---|---|
| PF | 801 °C | 1473 °C |
| P. Eb. | 1413 °C | 2489 °C |

Cuando los compuestos iónicos se disuelven en agua, se desintegran en los iones que los forman. Los iones que resultan tienen libertad de movimiento a través de la solución, y por consiguiente, su solución acuosa puede conducir la corriente eléctrica.

$$\mathrm{NaCl}(s) \xrightarrow{H_2O} \mathrm{Na^{+}}(ac) + \mathrm{Cl^{-}}(ac)$$

En forma inevitable, debe haber compuestos que estén entre los extremos iónico y covalente. Para ellos, la diferencia entre las electronegatividades de los elementos es suficientemente grande como para tener importancia, pero no lo suficiente como para clasificarlos como iónicos. Examinemos, por ejemplo, al agua:

| | *$H_2O$* |
|---|---|
| O | $EN = 3.61$ |
| H | $EN = 2.30$ |
| | $\Delta EN = 1.31$ |

El agua ni es puramente iónica ni puramente covalente. No contiene los iones positivos y negativos que muestra la primera estructura de Lewis de la figura 5.7. Pero los electrones no están compartidos por igual, como lo indica la segunda estructura de Lewis de la misma figura. El agua se describe mejor como **compuesto covalente polar**. Uno de los extremos, o polos, de la molécula, tiene una carga parcial positiva ($\delta+$), y el otro tiene una carga parcial negativa ($\delta-$).

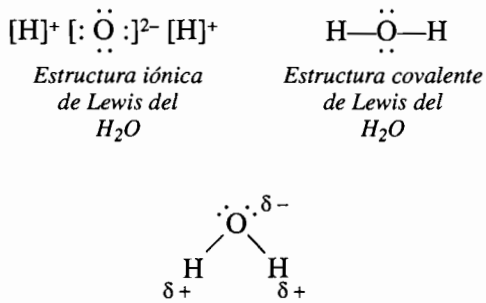



**FIGURA 5.7** El agua no es un compuesto puramente iónico ni puramente covalente; es un compuesto covalente polar.

Los enlaces iónicos y covalentes difieren en el grado con el que los átomos que forman el enlace comparten a un par de electrones. Cuando uno de ellos atrae más a los electrones que el otro, el enlace es *iónico*. Cuando los átomos tienen una capacidad aproximadamente igual de atracción de los electrones, comparten el par más o menos por igual, el enlace es *covalente*. Desafortunadamente, los términos *iónico* y *covalente* describen los extremos de un continuo de enlaces. Hay cierto carácter covalente hasta en los compuestos más iónicos. Por ejemplo, se puede comprender la química del óxido de magnesio, MgO, si se supone que contiene iones $Mg^{2+}$ y $O^{2-}$. Pero no hay compuestos que sean 100% iónicos. Por ejemplo, hay pruebas experimentales que la carga real (carga parcial) de los átomos de magnesio u oxígeno en el MgO son +1.5 y –1.5, respectivamente.

**Pregunta de repaso**

¿Cuál es la diferencia de electronegatividades entre el aluminio y el cloro? Si sólo se usa la diferencia de electronegatividades, ¿espera que el $AlCl_3$ tenga enlaces principalmente iónicos o covalentes?

La electronegatividad es un concepto poderoso que resume la tendencia del átomo de un elemento a ganar, perder o compartir electrones al combinarse con otro átomo. La diferencia de electronegatividades entre átomos pudo deducir bien el tipo de enlace en los ejemplos anteriores. Sin embargo, esa diferencia ($\Delta EN$) no es suficiente para decir si el enlace entre átomos es principalmente iónico, covalente o metálico. Por ejemplo, el $BF_3$ ($\Delta EN = 2.14$) y el $SiF_4$ ($\Delta EN = 2.27$) tienen diferencias de electronegatividades que hacen esperar que esos compuestos se comporten como si fueran iónicos, pero ambos son covalentes. Ambos son gases a temperatura ambiente, y sus puntos de ebullición son –99.9°C y –86°C, respectivamente. Así, no puede uno confiar sólo en la diferencia de electronegatividades para pronosticar el tipo de enlace o la clasificación del compuesto.

El problema de comprender y deducir el tipo de enlace se complica porque los tres tipos de enlace se relacionan mucho entre sí. Esto se debe a que todos los enlaces se basan en la fuerza de atracción entre partículas (electrones, núcleos e iones) de carga opuesta, y todos los enlaces son el resultado de la transferencia o el compartir electrones. Hay muchos enlaces que tienen las características de dos o más de los tipos mencionados.

Un método para atacar el problema se debe a William L. Jolly, quien en los años 1970 formó el diagrama de la figura 5.8.[1] En la década de 1990, Leland Allen, William Jensen y Gordon Sproul regresaron a la representación triangular para describir el enlace en sistemas que no pertenecen a los extremos de enlace iónico, covalente o metálico.[2, 3, 4] Mientras que el triángulo de Jolly era descriptivo, los triángulos más recientes de tipo de enlace tienen más poder de predicción. La figura 5.9 muestra la estructura básica de un triángulo de tipo de enlace, trazado por los elementos entre el litio y el flúor. En un triángulo de tipo de enlace, la diferencia de electronegatividades entre dos átomos se determina en el eje vertical, y la electronegatividad promedio de los átomos de un compuesto se traza a lo largo de la base del triángulo, el eje horizontal.

En ambos triángulos, el vértice de la izquierda representa al enlace metálico puro entre átomos metálicos idénticos. El vértice de la derecha corresponde a un enlace covalente puro entre átomos no metálicos idénticos. Los compuestos cercanos a la punta superior del triángulo representan enlaces iónicos ideales, como en el LiF, en el que la transferencia de electrones es prácticamente total.

Los compuestos cercanos a los tres vértices son principalmente metálicos, covalentes o iónicos, respectivamente. Los que están cerca de la parte media del diagrama son los que se describen con más dificultad, en términos de cualquiera de las tres categorías de enlaces químicos. Esos compuestos tienen propiedades intermedias entre los tres tipos de enlace. El boro separa los metales y los no metales en el segundo renglón de la tabla periódica. Hay dos líneas oscuras, que se intersectan en el boro, en la figura 5.9, y dividen al triángulo en regiones metálica, iónica y covalente. *La razón principal para clasificar a las sustancias por tipo de enlace es para deducir con más exactitud las propiedades del compuesto.*

La posición de un compuesto en el interior del triángulo de tipo de enlace puede ayudar a visualizar el grado o carácter iónico, covalente o metálico del compuesto. Por ejemplo, a lo largo del lado derecho de este diagrama se encuentra la interfase entre los compuestos covalentes e iónicos. En esta frontera las sustancias tienen algunas de las características de los compuestos tanto iónicos como covalentes. Al bajar por el lado izquierdo del triángulo se encuentra uno con la

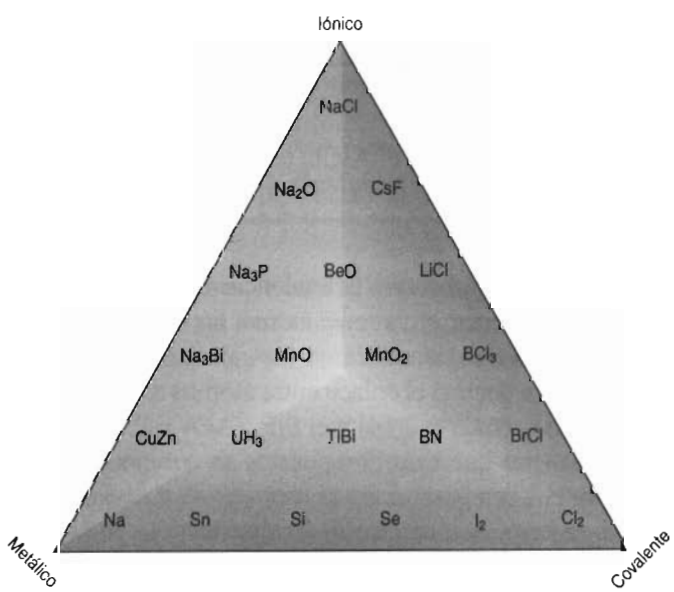



**FIGURA 5.8** Las tres formas distintas de enlace químico: iónico, covalente y metálico, forman un plano bidimensional, y no un continuo lineal.

[1] W. L. Jolly, *The Principles of Inorganic Chemistry*, McGraw–Hill, Nueva York, 1974, p. 187.
[2] L. C. Allen, *Journal of the American Chemical Society*, **114**, 1510 (1992).
[3] W. B. Jensen, *Bulletin of the History of Chemistry*, **13–14**, 47 (1992–1993).
[4] G. Suproul, *Journal of Physical Chemistry*, **98**, 13221 (1994).

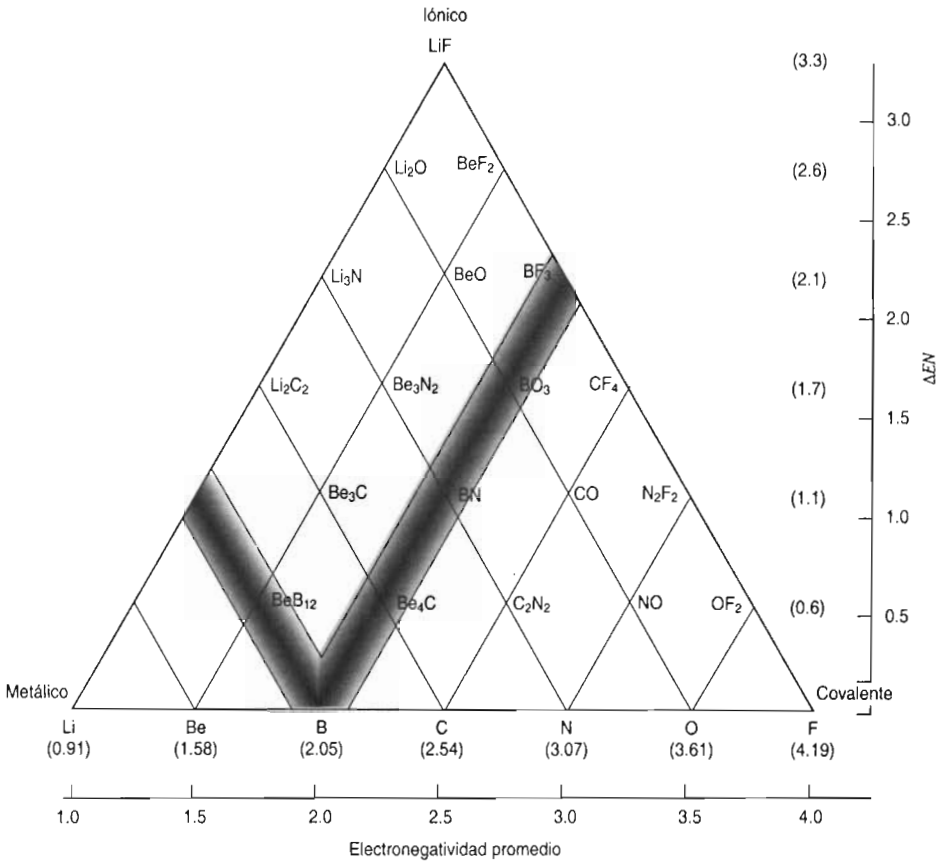



**FIGURA 5.9** Triángulo de tipo de enlaces para los elementos del segundo renglón. Se grafica la diferencia de electronegatividades en el eje vertical, y la electronegatividad promedio a lo largo de la base. El tipo de enlace varía desde iónico, en el vértice superior del triángulo, hasta covalente, abajo a la derecha. Un compuesto se puede clasificar de acuerdo con su tipo de enlace, ubicándolo dentro de un triángulo de tipos de enlace. Las líneas oscuras separan al triángulo en tres regiones: metálica, iónica y covalente.

frontera entre los compuestos iónicos y metálicos. Algunos compuestos que a primera vista parecen ser iónicos, pueden ser metálicos, en realidad. A medida que uno sube por el triángulo, desde la base hasta el vértice iónico, hay un aumento gradual en el carácter iónico.

## 5.11 TRIÁNGULOS DE TIPO DE ENLACE

Los triángulos de tipo de enlace se construyen a partir de las electronegatividades, que describen cómo se reparten los electrones entre los átomos de un enlace. Los átomos que se considera se ordenan de izquierda a derecha, a lo largo de la base del triángulo, por electronegatividad (*EN*) creciente, como vemos en la figura 5.9. A continuación, se combinan entre sí, sucesivamente, los átomos en la base, para formar **compuestos binarios** posibles (son compuestos formados por dos elementos).

El lugar vertical, en el eje *y*, de cada uno de los compuestos, se determina con la diferencia de electronegatividades de los dos elementos ($\Delta EN$). El lugar horizontal, en el eje *x*, de cada compuesto, corresponde al promedio de las electronegatividades de los dos elementos del compuesto. El fluoruro de litio tiene la máxima diferencia de electronegatividades de cualquiera de los compuestos que se ven en la figura 5.9; es el compuesto más iónico del triángulo. Por consiguiente, se coloca en la parte superior, en un lugar determinado por su *EN* promedio. Los demás compuestos se sitúan en el triángulo calculando su $\Delta EN$ y su *EN* promedio, graficando los resul-

tados en las posiciones correctas. Por ejemplo el BN se ubica arriba de la base del triángulo, en posición intermedia entre el boro y el nitrógeno. La electronegatividad en este punto de la base del triángulo es de 2.56, y es el promedio de la del boro, que es de 2.05, y la del nitrógeno, que es de 3.07. La $\Delta EN$, que define la distancia vertical desde la base, es de 1.02. El lugar de los compuestos en el triángulo da la información inmediata sobre el tipo de enlace. El CO, por ejemplo, es mucho más covalente que iónico, pero quizá no tan covalente como el NO, que está más cerca del vértice derecho del triángulo.

El triángulo de tipo de enlace de la figura 5.9 no contiene fórmulas compuestas, para combinaciones de litio con boro o con berilio. En la actualidad no se conocen compuestos binarios que contengan B o Be combinados con Li. Sin embargo, se podrían deducir las propiedades posibles de tales compuestos a partir de su posición en el triángulo.

En la figura 5.10 vemos un triángulo agrandado. Se basa en el triángulo anterior, pero se ha ampliado para que incluya muchos de los elementos más comunes y sus compuestos binarios. En esta figura, se grafican los compuestos según sus electronegatividades promedio a lo largo de la base del triángulo. De nuevo, las diferencias de electronegatividad se grafican en magnitud creciente, desde la base hasta el ápice del triángulo.

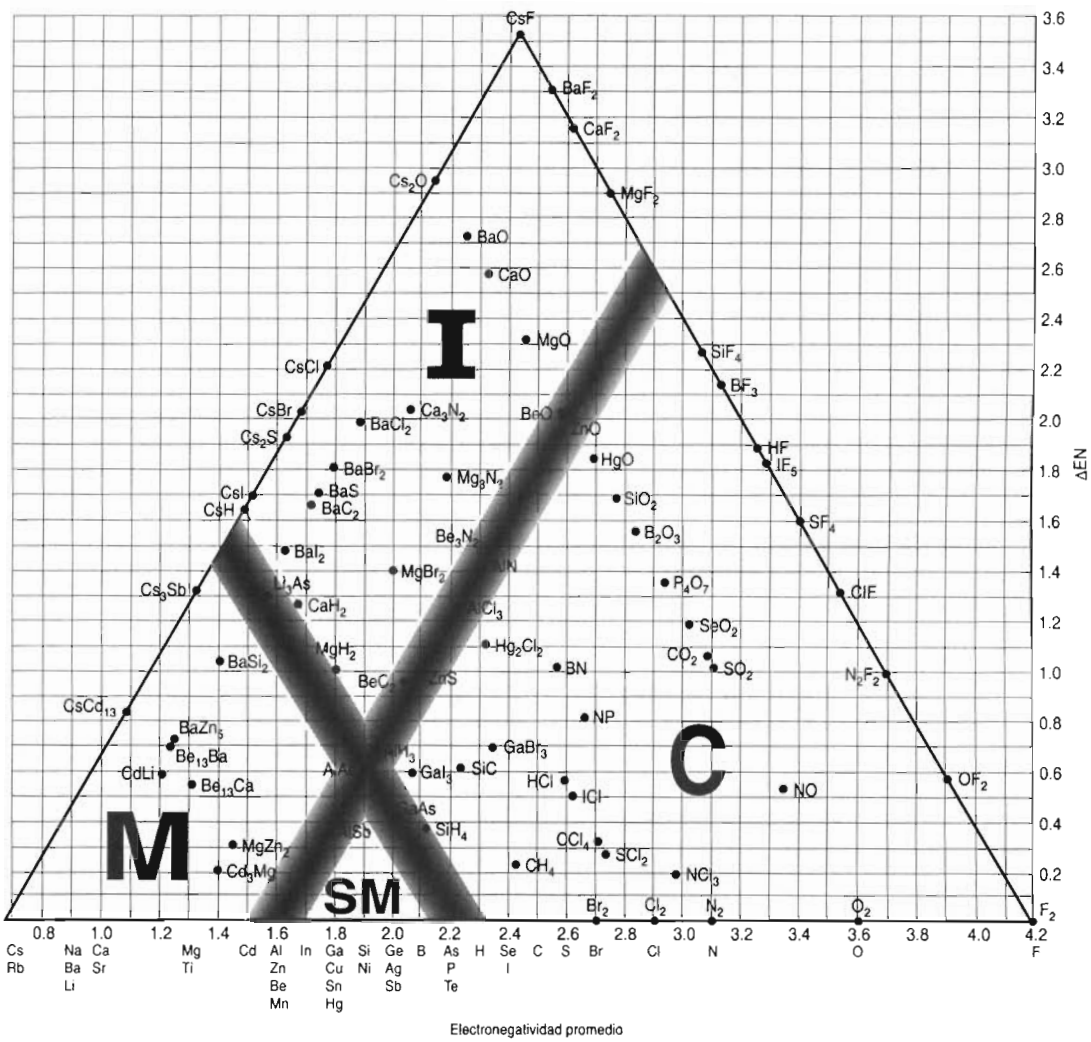



**FIGURA 5.10** Triángulo de tipos de enlace para elementos cuyas electronegatividades van desde la del Cs hasta la del F. Las bandas separan a las regiones de los compuestos iónicos (I), metálicos (M), covalentes (C) y semimetálicos (SM); se pueden determinar en forma empírica y corresponden, aproximadamente, a rayas paralelas a los lados del triángulo que pasan por Al y Te.

Al graficar más compuestos en el triángulo se podrá hacer una estimación mejor de la posición de las interfases entre los tres tipos de enlace. Sproul[4] ha clasificado más de 300 compuestos binarios, por tipo de enlace, usando este esquema.

La separación entre metales y no metales en la tabla periódica se indica por una línea escalonada diagonal. En el capítulo 3 hicimos notar que la energía promedio del electrón de valencia permite contar con una lógica para la ubicación de esa diagonal. El telurio y el arsénico, que tienen más o menos las mismas electronegatividades (o valores de energía promedio del electrón de valencia), definen el límite derecho de comportamiento metálico, en la tabla periódica, mientras que el silicio y el aluminio representan los límites izquierdos, de comportamiento no metálico. En la figura 5.10 se usan los mismos elementos que separan a los metales de los no metales en la tabla periódica, para dividir al triángulo en distintos tipos de enlaces. Las líneas gruesas paralelas a los lados del triángulo separan a los elementos arriba del Te y abajo del Al, en la figura 5.10.

Esta representación ampliada del triángulo de tipos de enlace no sólo permite clasificar una diversidad de compuestos binarios, sino también muestra con claridad que al cambiar las combinaciones de átomos pueden cambiar en forma drástica las propiedades físicas de una sustancia. Por ejemplo, a lo largo del lado derecho del triángulo, los compuestos fluorados (que contienen flúor) pasan de ser covalentes a iónicos según sean las diferencias de electronegatividades. En el lado izquierdo se puede ver que los compuestos de Cs pasan de tener enlaces metálicos a iónicos a medida que aumenta la diferencia de electronegatividades.

El área que determinan el telurio y el aluminio se llama región de metaloides o semimetales.[5] En esta zona del triángulo sucede el cambio de enlace metálico a covalente, y esos compuestos tienen propiedades intermedias entre las de los dos tipos de enlace. Muchos compuestos que están en esta región tienen conductividades eléctricas intermedias entre las de los conductores y los aislantes, y se les llama semiconductores. Otros compuestos que están fuera de esta región, pero cerca de la frontera entre iónico y covalente, también son semiconductores.

**Pregunta de repaso**

En la pregunta de repaso anterior se pidió usar sólo la $\Delta EN$ para describir el tipo de enlaces en el $AlCl_3$. Esta vez use el triángulo de tipos de enlace para describirlo.

Como se dijo en la sección 5.10, en los compuestos $BF_3$ y $SiF_4$, no basta la diferencia de electronegatividades de un par de elementos para clasificar los compuestos que forman. El triángulo de tipo de enlace nos muestra por qué el valor de $\Delta EN$ no da la información suficiente para la clasificación. Se deben tomar en cuenta tanto las electronegatividades promedio de los elementos, y las diferencias de electronegatividades también. El triángulo de tipo de enlace de la figura 5.10 muestra que el $BF_3$ y también el $SiF_4$ están dentro de la región covalente del triángulo.

Las sustancias principalmente covalentes se forman cuando se combinan átomos que tienen electronegatividades relativamente grandes, y pequeñas $\Delta EN$. Las sustancias metálicas se forman al combinar elementos con pequeñas electronegatividades y pequeña $\Delta EN$. Los compuestos iónicos se producen, como era de esperarse, cuando se combinan dos elementos con electronegatividades muy distintas (una gran $\Delta EN$).

El triángulo de tipos de enlace permite separar los enlaces interatómicos de los compuestos en tres factores que intervienen en ellos. Así, cada compuesto del triángulo se describe en función de las contribuciones relativas de los tres tipos de enlace en el enlace general.

Al avanzar de izquierda a derecha por el triángulo, los electrones enlazados cambian desde la deslocalización, en los compuestos metálicos, a ser electrones compartidos localizados en los compuestos covalentes. La electronegatividad promedio aumenta de izquierda a derecha en el

[5] L. C. Allen, *Journal of the American Chamical Society,* **114**, 1510 (1992).

triángulo, y por tanto es una medida del carácter covalente del enlace. Al bajar desde el vértice superior del triángulo, la transferencia de electrones enlazados se hace más completa. La diferencia de electronegatividades se incrementa desde la base hasta la punta del triángulo y, en consecuencia, es una medida del carácter iónico de un enlace.

Los compuestos CdLi, AlAs, SiC, NO y $OF_2$ tienen más o menos la misma diferencia de electronegatividades entre sus átomos ($\Delta EN \approx 0.6$), y por lo mismo están dentro de una banda angosta paralela a la base del triángulo, en la figura 5.10. En el triángulo se ve que esos compuestos tienen características de enlace muy distintas, y en consecuencia sus propiedades son muy distintas. El CdLi es un compuesto metálico, el AlAs está en la frontera metálico-covalente, el SiC está justo pasando esa frontera, y el NO y el $OF_3$ son compuestos principalmente covalentes. A lo largo de esta banda horizontal aumenta el carácter covalente del enlace, mientras que el carácter iónico del mismo permanece más o menos igual. Por otro lado, si se sigue una serie de compuestos, como $GaBr_3$, $Hg_2Cl_2$ y CaO, todos ellos con electronegatividades promedio aproximadamente iguales a 2.3, desde la base hasta el ápice del triángulo, el carácter covalente del enlace permanece más o menos igual, mientras que crece el carácter iónico.

A medida que se acerca uno a las interfases entre los tipos de enlace, es más difícil la clasificación en las diversas categorías. Los compuestos cercanos a esas fronteras tienen propiedades intermedias entre las de los grupos de enlaces que separa la línea divisoria, o interfase. Sin embargo, los compuestos que están en la región intermedia presentan algunas de las propiedades más interesantes y asombrosas, y son objeto de investigaciones químicas en la actualidad. Entre ellos están los semiconductores, los superconductores en alta temperatura y las cerámicas, para motores automotrices.

### Ejercicio 5.4

Use las electronegatividades de la tabla B.7 y el triángulo de tipo de enlace de la figura 5.10, para describir los siguientes compuestos:

a) $AlBr_3$ b) $SnCl_4$ c) CaS d) InNa

**Solución**

a) $EN_{Al} = 1.61$ $EN_{Br} = 2.69$ $EN$ Prom = 2.15 $\Delta EN = 1.08$

Se ubica la electronegatividad promedio del Al y el Br (2.15) en la base del triángulo, y se asciende hasta la diferencia de electronegatividades (1.08). El punto cae en la línea divisoria entre los enlaces iónico y covalente. En consecuencia, cabe esperar que el $AlBr_3$ tenga características de los enlaces iónico y covalente, al mismo tiempo.

b) $EN_{Sn} = 1.82$ $EN_{Cl} = 2.87$ $EN$ Prom = 2.35 $\Delta EN = 1.05$

Esto coloca al $SnCl_4$ en la zona del enlace principalmente covalente.

c) $EN_{Ca} = 1.03$ $EN_{S} = 2.59$ $EN$ Prom = 1.81 $\Delta EN = 1.56$

El CaS tiene enlace principalmente iónico.

d) $EN_{In} = 1.66$ $EN_{Na} = 0.87$ $EN$ Prom = 1.27 $\Delta EN = 0.79$

El InNa tiene enlace principalmente metálico.

## 5.12 LIMITACIONES DE LOS TRIÁNGULOS DE TIPOS DE ENLACE

A veces, los triángulos de tipo de enlace son incapaces de diferenciar los enlaces de compuestos formados por distintas cantidades estequiométricas de los mismos elementos. Por ejemplo, el

$TiCl_2$ y el MnO tienen muchas de las propiedades de los compuestos iónicos, y de acuerdo con el triángulo de tipo de enlace, deben tener un importante carácter iónico. Ambos son sólidos a temperatura ambiente y sus puntos de fusión son muy altos, como los de los compuestos iónicos.

| *$TiCl_2$* | *MnO* |
|---|---|
| PF = 1035°C | PF = 1785°C |

Por otro lado, el $TiCl_4$ y el $Mn_2O_7$ son líquidos a temperatura ambiente, y su punto de fusión es menor que 0 °C; sus puntos de ebullición son relativamente bajos, como es de esperarse para los compuestos covalentes.

| *$TiCl_4$* | *$Mn_2O_7$* |
|---|---|
| PF = –24.1°C | PF = –20°C |
| P. Eb. = 136.4°C | P. Eb. = 25°C |

Los triángulos de tipo de enlace no pueden pronosticar esas diferencias de carácter covalente o iónico. Se requiere un modelo más complicado de los enlaces para explicar las diferencias en el carácter covalente e iónico de los compuestos. Sin embargo, tal cosa sale del propósito de este libro.

## 5.13 NÚMEROS DE OXIDACIÓN

Con el triángulo de tipos de enlaces se pueden hacer deducciones de importancia en nuestra descripción de la estructura de los sólidos, en el capítulo 9. Por ahora, nos ayudará a comprender por qué es tan difícil hablar del ZnS como si contuviera iones $Zn^{2+}$ y $S^{2-}$, o enlaces covalentes polares en los que los átomos de cinc y de azufre comparten un par de electrones casi, pero no totalmente, por igual.

Como a veces es difícil diferenciar entre un compuesto iónico y uno covalente, se ha desarrollado el concepto de **número de oxidación**, o **estado de oxidación** que permite describir y manejar a los compuestos iónicos y covalentes con el mismo modelo. Los números de oxidación consideran que los compuestos iónicos y también los covalentes (exceptuando especies atómicas moleculares como el $O_2$, $Cl_2$, $P_4$ y $S_8$), son iónicos.

No importa si en realidad el compuesto contiene iones. El número de oxidación es la carga que tendría un átomo *si el compuesto fuera iónico*. Al átomo de estroncio en el $SrF_2$ y al átomo de carbono en el CO, por ejemplo, se les asignan los números de oxidación de +2, o se dice que están en el estado de oxidación +2, aun cuando uno de los compuestos es bastante iónico y el otro es principalmente covalente. Como veremos, los números de oxidación no son más que un método de contabilidad para rastrear el flujo de electrones en una reacción química.

Para los metales activos de los grupos IA y IIA, los números de oxidación describen muy bien la carga que tiene el metal en sus compuestos. Sin embargo, los metales de los grupos principales IIIA y IVA forman compuestos que tienen bastante carácter covalente. Aunque se asigne un número de oxidación de +3 al aluminio y de –1 al bromo, es erróneo suponer que el bromuro de aluminio contiene iones $Al^{3+}$ y $Br^-$. En realidad existe en forma de moléculas de $Al_2Br_6$.

El problema se agrava al pasar a la química de los metales de transición. Por ejemplo, el MnO es lo suficientemente iónico para poder considerarse como una sal que contiene iones $Mn^{2+}$ y $O^{2-}$. Por otro lado, el $Mn_2O_7$ es un compuesto covalente que hierve a temperatura ambiente. Por consiguiente, es más adecuado imaginar que el $Mn_2O_7$ contiene al manganeso en un estado de oxidación de +7, y no que contenga iones $Mn^{7+}$.

Durante muchos años se ha usado un conjunto de reglas generales para determinar el número de oxidación de un elemento:

- El número de oxidación es 0 en cualquier sustancia neutra que sólo contenga átomos de un elemento. El papel de aluminio, el hierro metálico y las moléculas $H_2$, $O_2$, $O_3$, $P_4$ y $S_8$ contienen átomos que tienen número de oxidación 0.
- El número de oxidación es igual a la carga del ion o iones que contienen un solo átomo. Por ejemplo, el número de oxidación del ion $Na^+$ es +1, mientras que el del ion $Cl^-$ es –1.
- El número de oxidación del hidrógeno es +1 cuando se combina con un *elemento más electronegativo*. Por tanto, el hidrógeno tiene el estado de oxidación +1 en el $CH_4$, $NH_3$, $H_2O$ y HCl.
- El número de oxidación del hidrógeno es –1 cuando se combina con un *elemento menos electronegativo*. De esta manera, su estado de oxidación es –1 en el LiH, NaH, $CaH_2$ y $LiAlH_4$.
- Los elementos de los grupos IA y IIA forman compuestos en los que los átomos de metal tienen números de oxidación de +1 y +2, respectivamente.
- El oxígeno tiene, por lo general, un número de oxidación de –2. Entre las excepciones están las moléculas y los iones poliatómicos que contienen enlaces O—O, como por ejemplo $O_2$, $O_3$, $H_2O_2$ y el ion $O_2^{2-}$.
- Los elementos del grupo VIIA tienen número de oxidación de –1 cuando el átomo se enlaza con un elemento menos electronegativo.
- La suma de los números de oxidación de los átomos en una sustancia neutra es cero.

$$H_2O \qquad (2 \text{ hidrógenos})(+1) + (1 \text{ oxígeno})(-2) = 0$$

- La suma de los números de oxidación en un ion poliatómico es igual a la carga del ion.

$$OH^- \qquad (1 \text{ oxígeno})(-2) + (1 \text{ hidrógeno})(+1) = -1$$

- Al elemento menos electronegativo se le asigna un estado de oxidación positivo. Por ejemplo, el azufre tiene un estado de oxidación positivo en el $SO_2$, porque es menos electronegativo que el oxígeno.

$$SO_2 \qquad (1 \text{ azufre})(+4) + (2 \text{ oxígenos})(-2) = 0$$

La figura 5.11 muestra los números de oxidación comunes de muchos de los elementos en la tabla periódica. Hay varias tendencias claras en los datos.

- Los elementos del mismo grupo tienen con frecuencia los mismos números de oxidación.
- El número de oxidación máximo, o el más positivo, de un átomo es con frecuencia igual al número del grupo del elemento (una excepción son los átomos del grupo VIIIB). Por ejemplo, el máximo número de oxidación del fósforo, que está en el grupo VA, es +5.
- El número de oxidación mínimo, o el más negativo, de un no metal se puede determinar con frecuencia restando 8 al número de su grupo. Por ejemplo, el estado de oxidación más negativo del fósforo es 5 – 8 = –3.

Para compuestos que tienen iones de metales de transición, como los iones $Fe^{2+}$ y $Fe^{3+}$, estas reglas son la forma más fácil de determinar los números de oxidación. En la siguiente sección presentaremos un método alternativo para calcular números de oxidación.

| Periodos | IA | IIA | IIIB | IVB | VB | VIB | VIIB | VIIIB | | | IB | IIB | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | VIIIA |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | H +1 −1 | | | | | | | | | | | | | | | | H +1 −1 | He 0 |
| 2 | Li +1 | Be +2 | | | | | | | | | | | B +3 | C −4 −2 +2 +4 | N −3 +3 +5 | O −2 | F −1 | Ne 0 |
| 3 | Na +1 | Mg +2 | | | | | | | | | | | Al +3 | Si +4 | P −3 +3 +5 | S −2 +2 +4 +6 | Cl −1 +1 +3 +5 +7 | Ar 0 |
| 4 | K +1 | Ca +2 | Sc +3 | Ti +2 −4 | V +2 +4 +5 | Cr +2 −3 +6 | Mn +2 +4 +7 | Fe +2 +3 | Co +2 +3 | Ni +2 | Cu +1 +2 | Zn +2 | Ga +3 | Ge −4 +2 +4 | As −3 +3 +5 | Se −2 +4 +6 | Br −1 +1 +5 | Kr 0 |
| 5 | Rb +1 | Sr +2 | Y +3 | Zr +4 | Nb +3 +4 +5 | Mb +2 +3 +4 +5 +6 | Tc +4 +7 | Fe +2 +3 +4 | Rh +1 +3 | Pd +2 +4 | Ag +1 | Cd +2 | In +1 +3 | Sn +2 +4 | Sb −3 +3 +5 | Te −2 +4 +6 | I −1 +1 +5 +7 | Xe 0 |
| 6 | Cs +1 | Ba +2 | La +3 | Hf +4 | Ta +3 +4 +5 | W +2 +3 +4 +5 +6 | Re +3 +4 +7 | Os +4 | Ir +3 | Pt +2 +4 | Au +1 +3 | Hg +1 +2 | Tl +1 +3 | Pb +2 +4 | Bi +3 +5 | Po +2 +4 | At −1 +1 +3 +5 +7 | Rn 0 |
| 7 | Fr +1 | Ra +2 | | | | | | | | | | | | | | | | |

**FIGURA 5.11** Números de oxidación de los elementos comunes. Todos los elementos tienen un estado de oxidación igual a cero en sustancias neutras que sólo contienen átomos de un elemento. Los distintos tonos de gris corresponden a los elementos que sólo forman estados positivos de oxidación, sólo estados negativos y los que forman a la vez estados positivos y negativos de oxidación.

## Ejercicio 5.5

Asigne números de oxidación a los átomos en los siguientes compuestos.

a) Óxido de aluminio, llamado también alúmina, que se usa en pigmentos, cerámicas y abrasivos: $Al_2O_3$.

b) Los gases nobles se caracterizan por su inercia química extrema. Durante muchos años se creyó que eran incapaces de combinarse con otros elementos para formar compuestos. En 1962 se preparó tetrafluoruro de xenón, $XeF_4$, uno de los primeros compuestos de los gases nobles.

c) El dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$, es uno de los principales ingredientes en el analizador de aliento con el que se determina si alguien ha estado bebiendo alcohol.

### Solución

a) La suma de los números de oxidación del $Al_2O_3$ debe ser cero, porque el compuesto es neutro. Si suponemos que el oxígeno está en estado de oxidación −2, el del aluminio debe ser +3.

$$Al_2O_3 \qquad 2(+3) + 3(-2) = 0$$

b) Como el número de oxidación del flúor es −1, el átomo de xenón debe tener el estado de oxidación +4:

$$XeF_4 \qquad (+4) + 4(-1) = 0$$

c) La asignación de números de oxidación en el $K_2Cr_2O_7$ se facilita al ver que es un compuesto iónico, que contiene iones $K^+$ y $Cr_2O_7^{2-}$. El estado de oxidación del potasio en el ion $K^+$ es +1. Como el número de oxidación del oxígeno suele ser –2, el estado de oxidación del cromo, en el ion $Cr_2O_7^{2-}$, debe ser +6:

$$Cr_2O_7^{2-} \qquad 2(+6) + 7(-2) = -2$$

## Ejercicio 5.6

Ordene los siguientes compuestos por estado de oxidación creciente del átomo de carbono.

a) CO, monóxido de carbono b) $CO_2$, dióxido de carbono c) $H_2CO$, formaldehído
d) $CH_3OH$, metanol e) $CH_4$, metano

**Solución**

$$\underset{-4}{CH_4} < \underset{-2}{CH_3OH} < \underset{0}{H_2CO} < \underset{+2}{CO} < \underset{+4}{CO_2}$$

## 5.14 CÁLCULO DE LOS NÚMEROS DE OXIDACIÓN

Además de aplicar las reglas de la sección anterior cuando se determinan números de oxidación de los átomos, esos números se pueden calcular con una relación basada en la siguiente ecuación, que usamos para calcular la carga parcial en el capítulo 4:

$$\delta_a = V_a - N_a - B_a\left(\frac{EN_a}{EN_a + EN_b}\right)$$

en donde $\delta_a$ es la carga parcial de un átomo en una molécula $a$; $V_a$ es la cantidad de electrones de valencia en un átomo neutro del elemento $a$; $N_a$ es la cantidad de electrones no enlazados en el átomo; $B_a$ es la cantidad de electrones enlazados en el átomo; y $EN$ es la electronegatividad del átomo. El símbolo $b$ representa al átomo al que se enlaza $a$.

La carga formal, CF, se calculó en el capítulo 4, suponiendo que todos los enlaces se comportan como covalentes, en los que los electrones se comparten por igual entre los dos átomos enlazados. En otras palabras, se manejó a los átomos como si $EN_a = EN_b$. Al calcular $B_a$, cantidad de electrones enlazados, éstos se dividen por igual entre los átomos que forman los enlaces covalentes. Como se supone que $EN_a$ y $EN_b$ son iguales, el último término de la ecuación se vuelve $EN_a/(EN_a + EN_b) = 1/2$. Esto da como resultado la siguiente ecuación para determinar la carga formal:

$$CF_a = V_a - N_a - B_a/2$$

Al calcular la carga parcial de cada átomo en un enlace se trata de estimar qué fracción de los electrones del enlace se debe asignar a cada átomo. Cuando se calcula la carga formal, se dividen los electrones enlazados por igual entre los átomos que forman los enlaces covalentes. Cuando se calculan los *números de oxidación* se maneja cada enlace como si fuera iónico, y como si los electrones del enlace se transfirieran al elemento más electronegativo del enlace. En otras palabras, se manejan los átomos como si $EN_a >> EN_b$. Después de haber transferido los electrones al átomo más electronegativo, se pueden combinar las cantidades de electrones no enlazados, $N$,

y enlazados, $B$, en la ecuación de la carga parcial en un solo término, $Y$. Éste representa la cantidad de electrones asignados a un átomo en la estructura de Lewis, *después de que se han asignado los electrones de cada enlace covalente al elemento más electronegativo.*

Por consiguiente, para calcular el número de oxidación sólo se necesitan dos datos para la ecuación de la carga parcial: 1) la cantidad de electrones de valencia del átomo neutro ($V$), y 2) la cantidad de electrones asignados al átomo en la estructura de Lewis de la molécula ($Y$) después de haber asignado los electrones de un enlace al átomo más electronegativo. A continuación se calcula el número de oxidación, $OX$, de un átomo con la siguiente ecuación simplificada:

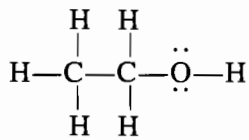
$$OX = V - N - B$$
$$OX = V - Y$$

En seguida se resume la relación entre las tres formas de describir la carga asociada con átomos en un compuesto. Se debe recordar que la carga parcial es la mejor descripción de la distribución real de la densidad electrónica en una molécula. La carga formal y los números de oxidación son métodos de conteo inventados. La carga formal, que considera a todos los enlaces como covalentes, es muy útil para determinar cuál de varias estructuras de Lewis es la más probable. Veremos que los números de oxidación, que consideran a todos los enlaces como iónicos, son útiles para describir las reacciones de oxidación–reducción.

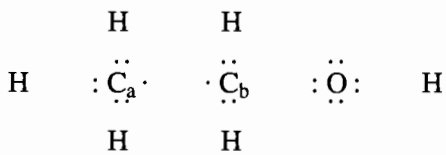
$$\delta_a = V_a - N_a - B_a\left(\frac{EN_a}{EN_a + EN_b}\right)$$

$$EN_a = EN_b \qquad\qquad EN_a >> EN_b$$
$$CF_a = V_a - N_a - (B_a/2) \qquad\qquad OX_a = V_a - N_a - B_a$$
$$OX_a = V_a - Y_a$$

La ecuación anterior para calcular números de oxidación tiene gran utilidad en las moléculas en las que un elemento tiene más de un estado de oxidación, como por ejemplo en las moléculas orgánicas, que son las que contienen principalmente C y H. Veamos el ejemplo del etanol, que es el "alcohol" de las bebidas embriagantes. El etanol tiene la siguiente estructura de Lewis:



Comenzaremos reconociendo que el O ($EN = 3.61$) es más electronegativo que el C ($EN = 2.54$), y éste a su vez es más electronegativo que el H ($EN = 2.30$). En consecuencia, asignaremos en forma arbitraria los electrones de cada enlace covalente al átomo más electronegativo. Cuando hay un enlace covalente entre un par de átomos equivalentes, se dividen los electrones de ese enlace por igual entre los átomos. En el caso del enlace entre dos átomos de carbono, se asigna un electrón a cada carbono, porque ambos átomos tienen la misma electronegatividad.



El oxígeno está en el grupo VIA de la tabla periódica, y tiene 6 electrones de valencia. Se le asignan 8 electrones en la estructura de arriba. Por tanto, el número de oxidación del átomo de oxígeno es –2:

$$OX_{\text{oxígeno}} = V - Y = 6 - 8 = -2$$

El hidrógeno, que está en el grupo IA, no tiene electrones de valencia, porque ya se asignaron los electrones de sus enlaces a los átomos de oxígeno o de carbono, que son más electronegativos. Por ello, el número de oxidación del átomo de hidrógeno es +1.

$$OX_{\text{hidrógeno}} = 1 - 0 = +1$$

Los dos átomos de carbono de la estructura del etanol tienen distintos números de oxidación. El carbono está en el grupo IVA y tiene 4 electrones de valencia. Al $C_a$ se le asignan 7 electrones en la estructura anterior, y se obtiene un número de oxidación de –3.

$$OX_{\text{carbono a}} = 4 - 7 = -3$$

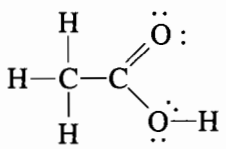
El $C_b$ sólo tiene 5 electrones asignados a él en la estructura de arriba. Por consiguiente, debe tener un número de oxidación igual a –1:

$$OX_{\text{carbono b}} = 4 - 5 = -1$$

Obsérvese que los números de oxidación suman cero en la molécula neutra de $CH_3CH_2OH$.

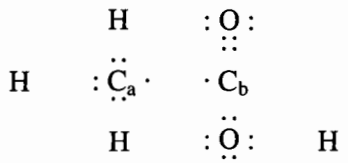
## Ejercicio 5.7

El ácido acético, $C_2H_4O_2$, es el compuesto que le da el sabor amargo al vinagre. Abajo se ve la estructura de este ácido. Aplique el método que describimos en esta sección para determinar los números de oxidación de todos los átomos en el ácido acético.



**Solución**

Primero hay que asignar los electrones de cada enlace al elemento más electronegativo.



Vemos que los 4 electrones del doble enlace carbono–oxígeno se asignan al oxígeno. En el enlace carbono–carbono se asigna un electrón a cada carbono, por tener iguales electronegatividades.

| | | |
|---|---|---|
| Oxígeno | $OX = 6 - 8 =$ | $-2$ |
| Hidrógeno | $OX = 1 - 0 =$ | $+1$ |
| $\text{Carbono}_a$ | $OX = 4 - 7 =$ | $-3$ |
| $\text{Carbono}_b$ | $OX = 4 - 1 =$ | $+3$ |

La suma de los números de oxidación de todos los átomos es cero. Si la molécula hubiera tenido una carga, esa suma debería ser igual a la carga total.

**Pregunta de repaso**
La carga parcial da la mejor descripción de la carga de los átomos en un compuesto. ¿Qué representan la carga formal y los números de oxidación?

## 5.15 REACCIONES DE OXIDACIÓN–REDUCCIÓN

Uno de los tipos más comunes e importantes de reacción química es el de **oxidación–reducción**. Esas reacciones se caracterizan por una transferencia de electrones, o de densidad electrónica, de una especie a otra. La utilidad principal de los números de oxidación es que proporciona una forma de seguir a los electrones durante una reacción de oxidación–reducción. Examinemos la reacción que sucede cuando se quema magnesio metálico en presencia de oxígeno.

$$2\ Mg(s) + O_2\ (g) \longrightarrow 2\ MgO(s).$$

Se usó originalmente el término *oxidación* para describir reacciones como ésta, cuando un elemento se combina con el oxígeno.

$$2\ Mg(s) + O_2(g) \xrightarrow{\textit{oxidación}} 2\ MgO(s)$$

El término *reducción* viene de un vocablo en latín que significa "regresar". Todo lo que hace regresar al magnesio metálico implica, en consecuencia, una reducción. La reacción entre el óxido de magnesio y el carbono, a 2000°C, para formar magnesio metálico y monóxido de carbono, es un ejemplo de reacción de reducción, en este caso a magnesio.

$$MgO(s) + C(s) \xrightarrow{\textit{reducción}} Mg(s) + CO(g)$$

Se puede describir una reacción de oxidación en función de la transferencia de electrones, por ejemplo del magnesio al oxígeno. Según esta perspectiva, la reacción entre el magnesio y el oxígeno se escribe como sigue:

$$2\ Mg + O_2 \longrightarrow 2\ [Mg]^{2+}[O]^{2-}$$

En el curso de la reacción, cada átomo de magnesio pierde dos electrones y forma un ion $Mg^{2+}$.

$$Mg \longrightarrow Mg^{2+} + 2\ e^-$$

Además, cada molécula de $O_2$ gana 4 electrones y forma un par de iones $O^{2-}$.

$$O_2 + 4e^- \longrightarrow 2\ O^{2-}$$

Como los electrones no se crean ni se destruyen en una reacción química, la oxidación y la reducción están relacionadas. Los 4 electrones que ganó el oxígeno requieren que el magnesio pierda 4 electrones, y que dos átomos de Mg formen dos iones $Mg^{2+}$. La cantidad de electrones ganados durante la reducción debe ser igual a la cantidad de electrones perdidos durante la oxidación. Es imposible tener una oxidación sin una reducción, como se ve en la figura 5.12.

$$2\ Mg + O_2 \longrightarrow 2\ [Mg^{2+}][O^{2-}]$$

*oxidación*

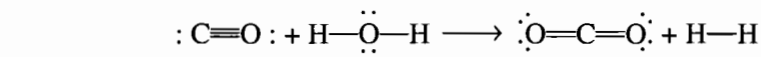
*reducción*

**FIGURA 5.12** No puede haber oxidación si no hay reducción.

Los números de oxidación son muy útiles para describir las reacciones de oxidación–reducción de moléculas covalentes, en las que sólo hay un corrimiento de densidad electrónica, y no una transferencia completa de electrones. Veamos, como ejemplo, la siguiente reacción.

$$CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$$

La cantidad total de electrones en la capa de valencia de cada átomo queda igual en la reacción.



Lo que cambia en la reacción es el estado de oxidación de los átomos. Dicho estado del carbono pasa de +2 a +4, mientras que el del hidrógeno disminuye de +1 a 0.

$$\underset{+2}{CO} + \underset{+1}{H_2O} \longrightarrow \underset{+4}{CO_2} + \underset{0}{H_2}$$

Por todo lo anterior, la oxidación y la reducción se definen mejor como sigue:

**La *oxidación* sucede cuando el número de oxidación de un átomo se hace más positivo.**
**La *reducción* sucede cuando el número de oxidación de un átomo se hace más negativo.**

Así, en la reacción del CO con el $H_2O$, el estado de oxidación del carbono se incrementa, y se dice que el CO se oxida. El estado de oxidación de los átomos de hidrógeno del agua disminuye, y se dice que el agua se reduce.

¿Qué se puede deducir cuando se sabe que el estado de oxidación del átomo de nitrógeno en el ácido nítrico es +5? Como el nitrógeno se encuentra en el grupo VA de la tabla periódica, el estado de oxidación de +5 es el máximo al que se puede oxidar. En consecuencia, se puede decir que el átomo de nitrógeno del ácido nítrico sólo se puede reducir; ya no se puede oxidar. Por tanto, es probable que el ácido nítrico reaccione con sustancias que puedan reducir su átomo de nitrógeno y pasarlo a un estado de menor oxidación. Por ejemplo, reacciona con el cobre metálico y forma iones $Cu^{2+}$ y NO o $NO_2$, dependiendo de la concentración del ácido.

**Pregunta de repaso**

Las siguientes reacciones, ¿son de oxidación–reducción?

$$H_3PO_4(ac) + NH_3(ac) \longrightarrow NH_4H_2PO_4(ac)$$

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

$$CH_3OH(l) + CO(g) \longrightarrow CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{—}OH(l)$$

## 5.16 NOMENCLATURA

Mucho antes de que los químicos conocieran las fórmulas de las sustancias químicas, inventaron un sistema de **nomenclatura** (de las palabras *nomen*, "nombre" y *calare*, "llamar", en latín) que asigna a cada compuesto un nombre único. Hoy se suelen usar fórmulas químicas, como NaCl, $C_{12}H_{22}O_{11}$ y $Co(NO)_6(ClO_4)_3$ como sinónimos de los nombres. Pero es necesario tener nombres únicos que identifiquen en forma única a cada compuesto.

### Nombres comunes

Algunos compuestos se han conocido desde hace tanto tiempo que con su nombre común, bien establecido, no puede competir una nomenclatura sistemática. Como ejemplos de compuestos para los que se usa su nombre común tenemos al agua, $H_2O$, al amoniaco, $NH_3$ y al metano, $CH_4$.

### Nomenclatura de compuestos iónicos o sales

Los nombres de los compuestos iónicos se forman con el nombre del ion positivo seguido del nombre del ion negativo.

| | |
|---|---|
| NaCl | cloruro de sodio |
| $(NH_4)_2SO_4$ | sulfato de amonio |
| $Fe_2O_3$ | óxido de hierro(III) |
| $NaHCO_3$ | carbonato de sodio e hidrógeno |
| $Al(ClO_4)_3$ | perclorato de aluminio |

De esta manera, se necesita una serie de reglas que nos permitan asignar, en forma única, los nombres de los iones positivos y negativos, antes de proceder a dar nombre a los compuestos iónicos.

### Nomenclatura de los iones positivos

Los iones positivos formados por un solo átomo tienen el nombre del elemento del que se forman.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Na^+$ | sodio | $Zn^{2+}$ | cinc |
| $Ca^{2+}$ | calcio | $H^+$ | hidrógeno |
| $K^+$ | potasio | $Sr^{2+}$ | estroncio |

Como ya vimos, algunos metales, en especial los de transición, forman iones positivos en más de un estado de oxidación. Uno de los primeros métodos de diferenciar entre esos iones fue usar los sufijos *–ico* y *–oso*, agregados al nombre del elemento en latín, para indicar respectivamente los estados de oxidación mayor y menor.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Fe^{2+}$ | ferroso | $Fe^{3+}$ | férrico |
| $Sn^{2+}$ | estanoso | $Sn^{4+}$ | estánico |
| $Cu^+$ | cuproso | $Cu^{2+}$ | cúprico |

Hoy se usa un método más simple, en el que se indica la carga del ion con un número romano entre paréntesis, inmediatamente después del nombre del elemento.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Fe^{2+}$ | hierro(II) | $Fe^{3+}$ | hierro(III) |
| $Sn^{2+}$ | estaño(II) | $Sn^{4+}$ | estaño(IV) |
| $Cu^{+}$ | cobre(I) | $Cu^{2+}$ | cobre(II) |

Hay sólo una pequeña cantidad de iones poliatómicos positivos. Con frecuencia tienen nombres comunes que terminan con el sufijo *–onio*:

$H_3O^+$ hidronio $NH_4^+$ amonio

## Nombres de los iones negativos

Los iones negativos formados por un solo átomo se nombran añadiendo el sufijo *–uro* al nombre del elemento.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $F^-$ | fluoruro | $O^{2-}$ | óxido |
| $Cl^-$ | cloruro | $S^{2-}$ | sulfuro |
| $H^-$ | hidruro | $P^{3-}$ | fosfuro |

## Reglas de los nombres de iones poliatómicos negativos

En la tabla 1.5 se muestran los nombres de los iones poliatómicos negativos comunes. A primera vista, la nomenclatura de estos iones parece incomprensible. Sin embargo, existen varias reglas que proporcionan cierto orden a este aparente caos.

- El nombre del ion suele terminar en *–ito* o en *–ato*.
- Hay varios iones poliatómicos, en los que un átomo se combina con el oxígeno cuando menos en dos cantidades estequiométricas distintas.
- La terminación *–ato* indica el ion poliatómico en el que el átomo central tiene el estado de oxidación más alto, es decir, se enlaza con la mayor cantidad de oxígenos. Por ejemplo, el ion $NO_3^-$ tiene 3 oxígenos fijos al átomo de nitrógeno central, y es el ion nitrato.
- La terminación *–ito* indica un estado menor de oxidación del átomo central; es decir, hay menos oxígenos fijos al átomo central. Así, el ion $NO_2^-$, en el que hay dos oxígenos unidos al átomo central de nitrógeno, es el ion nitrito.
- Cuando existen más de dos iones poliatómicos en los que se fijan distintas cantidades de oxígeno al mismo átomo central, se usa el prefijo *per–*, y el prefijo *hipo–* para indicar la máxima y la mínima cantidad de oxígeno. Veamos, por ejemplo los iones $ClO^-$, $ClO_2^-$, $ClO_3^-$ y $ClO_4^-$, en los que hay 1, 2, 3 y 4 átomos de oxígeno. A los iones con cantidades intermedias de oxígeno (2 y 3) se les llama ion clorito, $ClO_2^-$ y clorato, $ClO_3^-$, respectivamente. El ion con la cantidad máxima (4) de oxígenos es el ion perclorato, $ClO_4^-$, y el que tiene la cantidad mínima de oxígenos es el ion hipoclorito, $ClO^-$.

Hay algunas excepciones a lo anterior. Por ejemplo, están los nombres de los iones cianuro ($CN^-$) y peróxido ($O_2^{2-}$), que tienen la terminación *–uro* porque alguna vez se creyó que eran iones monoatómicos. Además, está el ion hidróxido, $OH^-$, que no se apega a los nombres anteriores.

## Ejercicio 5.8

Nombre los siguientes compuestos iónicos:

a) $FePO_4$, que se usa en la industria automotriz, como formador de película anticorrosiva para mejorar la adherencia de la pintura al metal.

b) $SrCO_3$, que se usa como absorbente de rayos X en la pantalla de vidrio de los cinescopios de TV.
c) $Ca(ClO)_2$, usado en el blanqueo y en aplicaciones sanitarias. Es el blanqueador sólido de marca Clorox 2.

**Solución**

a) Los iones de hierro pueden existir con dos cargas, $Fe^{2+}$ y $Fe^{3+}$. Como el fosfato tiene carga –3, el compuesto $FePO_4$ contiene al ion $Fe^{3+}$. En consecuencia, el compuesto es fosfato de hierro(III).
b) Como el estroncio siempre tiene carga +2 en sus compuestos, el $SrCO_3$ se llama carbonato de estroncio.
c) El compuesto $Ca(ClO)_2$ contiene iones $Ca^{2+}$ y $ClO^-$. En vista de que el metal sólo forma iones +2, el compuesto se llama hipoclorito de calcio.

## Nomenclatura de compuestos covalentes simples

Una de las tareas más difíciles que se encaran al determinar el nombre de un compuesto es la decisión de nombrarlo como compuesto iónico o como covalente. Se puede usar un triángulo de tipos de enlace, para determinar el tipo predominante de enlaces en los compuestos binarios. Por regla general, los no metales enlazados entre sí se consideran como compuestos covalentes.

En las fórmulas, se escribe primero el elemento menos electronegativo, y después el o los más electronegativos. En los nombres, se cita primero el más electronegativo, seguido de la terminación *–uro*, y la palabra "de", y después el nombre del elemento menos electronegativo. Si el más electronegativo es oxígeno, el nombre de la sustancia comienza con *óxido de*.

| | |
|---|---|
| HCl | cloruro de hidrógeno |
| NO | óxido de nitrógeno |

La cantidad de átomos de un elemento en los compuestos covalentes sencillos se indica agregando uno de los siguientes prefijos griegos al nombre del elemento:

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

Casi nunca se usa el prefijo *mono–*, por ser redundante. La excepción principal a esta regla está en el monóxido de carbono, CO.

## Ejercicio 5.9

Nombre los siguientes compuestos:

a) $NO_2$, ingrediente de una serie de reacciones que originan smog, como el de la Ciudad de México.
b) $SF_4$, un gas tóxico, muy reactivo e incoloro.

**Solución**

a) Dióxido de nitrógeno b) Tetrafluoruro de azufre

## Nomenclatura de los ácidos

Con frecuencia, los compuestos covalentes simples que contienen hidrógeno, como el HCl, HBr y HCN, se disuelven en agua y producen ácidos. Las soluciones se nombran agregando el sufijo *–hídrico* al nombre del otro elemento o ion. Por ejemplo, el cloruro de hidrógeno, HCl, se disuelve en agua y forma el ácido clorhídrico, el bromuro de hidrógeno, HBr, forma el ácido bromhídrico, y el cianuro de hidrógeno, HCN, forma el ácido cianhídrico.

Muchos de los iones negativos poliatómicos, ricos en oxígeno, de la tabla 1.5, forman ácidos cuyo nombre se construye remplazando el sufijo *–ato* por el sufijo *–ico* y el sufijo *–ito* por el *–oso*.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $CH_3CO_2^-$ | acetato | $CH_3CO_2H$ | ácido acético |
| $CO_3^{2-}$ | carbonato | $H_2CO_3$ | ácido carbónico |
| $BO_3^{3-}$ | borato | $H_3BO_3$ | ácido bórico |
| $NO_3^-$ | nitrato | $HNO_3$ | ácido nítrico |
| $NO_2^-$ | nitrito | $HNO_2$ | ácido nitroso |
| $SO_4^{2-}$ | sulfato | $H_2SO_4$ | ácido sulfúrico |
| $SO_3^{2-}$ | sulfito | $H_2SO_3$ | ácido sulfuroso |
| $ClO_4^-$ | perclorato | $HClO_4$ | ácido perclórico |
| $ClO_3^-$ | clorato | $HClO_3$ | ácido clórico |
| $ClO_2^-$ | clorito | $HClO_2$ | ácido cloroso |
| $ClO^-$ | hipoclorito | $HClO$ | ácido hipocloroso |
| $PO_4^{3-}$ | fosfato | $H_3PO_4$ | ácido fosfórico |
| $MnO_4^-$ | permanganato | $HMnO_4$ | ácido permangánico |
| $CrO_4^{2-}$ | cromato | $H_2CrO_4$ | ácido crómico |

Las sales que contienen aniones con hidrógenos ácidos se nombran indicando la cantidad de hidrógeno ácido, como sigue:

$NaHCO_3$ hidrogencarbonato de sodio (también llamado bicarbonato de sodio)
$NaHSO_3$ hidrogensulfito de sodio (llamado también bisulfito de sodio)
$KH_2PO_4$ dihidrogenfosfato de potasio

### Ejercicio 5.10

Nombre los siguientes compuestos:
a) $NaClO_3$ b) $Al_2(SO_4)_3$ c) $P_4S_3$ d) $SCl_4$

**Solución**
La clave en la asignación de estos nombres es reconocer que los primeros dos son compuestos iónicos y los dos últimos son covalentes.
a) clorato de sodio b) sulfato de aluminio c) trisulfuro de tretrafósforo
d) tetracloruro de azufre

## TÉRMINOS BÁSICOS

| | | |
|---|---|---|
| Banda de conducción | Covalente polar | Deslocalizado |
| Bromuro | Cúbica centrada en el cuerpo | Electronegatividad |
| Celda unitaria | Cúbica centrada en las caras | Electrostático |
| Cloruro | Cúbica simple | Elemento de grupo principal |

Enlace covalente
Enlace iónico
Enlace metálico
Fluoruro
Fosfuro
Halógeno
Halogenuro
Hidruro
Localizado
Metal activo
Metal alcalino
Metal de transición
Nitruro
Nomenclatura
Número de oxidación
Reducción
Oxidación
Óxido de Coulomb
Punto de red
Reactivo
Sulfuro
Triángulo de tipos de enlace
Yoduro

## PROBLEMAS

### Los metales activos (reactivos)

1. Haga una lista de los elementos del tercer renglón de la tabla periódica por carácter metálico decreciente. Haga otra lista de esos elementos por carácter no metálico creciente. Explique las semejanzas de las tendencias. Identifique a cada elemento como metal, no metal o semimetal.
2. Haga una lista de los elementos del grupo VA de la tabla periódica por carácter metálico creciente. Identifique a cada elemento del grupo como metal, no metal o semimetal.
3. ¿Cuál de los siguientes conjuntos de elementos está ordenado por carácter no metálico creciente?
   a) Sr < Al < Ga < N  b) K < Mg < Rb < Si  c) Ge < P < As < N
   d) Al < B < N < F
4. Describa las tendencias generales en la actividad, o reactividad, de los metales de los grupos principales.
5. ¿Qué se quiere dar a entender al decir que el sodio es más metálico que el litio?
6. ¿Cuál es el elemento más activo de cada uno de los siguientes pares de metales?
   a) Mg o Ca  b) Na o Mg  c) K o Mg  d) Mg o Al
7. ¿Cuál metal de cada par cree usted que reaccione con más rapidez con el agua?
   a) Na o K  b) Na o Mg  c) Mg o Ca  d) Ca o Al

### Grupo IA: los metales alcalinos

8. Defina los términos *metal alcalino, halogenuro, hidruro, sulfuro, nitruro, fosfuro, óxido, peróxido* y *superóxido.* Escriba cuando menos un ejemplo de cada uno.
9. Escriba las fórmulas del bromuro, hidruro, sulfuro, nitruro, fosfuro, óxido y peróxido de rubidio.
10. Describa la diferencia entre los átomos de hidrógeno en hidruros metálicos como el LiH, y los hidruros no metálicos como el $CH_4$ y el $H_2O$.
11. El fósforo blanco estalla en llamas, en forma espontánea, en presencia del aire, por lo que se debe almacenar bajo agua. El cesio metálico también puede estallar en llamas en presencia del aire, pero no se puede guardar bajo el agua. ¿Por qué no?
12. El cesio metálico es tan activo que reacciona en forma explosiva con el agua fría, y hasta con el hielo, a temperaturas tan bajas como –116 °C. Explique por qué el cesio es más activo que el sodio.

### Grupo IIA: los metales alcalinotérreos

13. Escriba las fórmulas del fluoruro, hidruro, sulfuro, nitruro, fosfuro, óxido y peróxido de bario.

14. Explique por qué el calcio reacciona con el agua a temperatura ambiente, pero el magnesio sólo reacciona con el vapor de agua a altas temperaturas.
15. Explique por qué el $BaO_2$ debe ser un peróxido, $[Ba^{2+}][O_2^{2-}]$ y no un óxido, $[Ba^{4+}][O^{2-}]_2$.

**Formación de iones**

16. Así como hay una diferencia entre una naranja y su cáscara, hay una entre el Fe metálico y los iones $Fe^{3+}$. Si le dijeran que su dieta está escasa de hierro, calcio o cinc, ¿qué tomaría, trozos de los metales, o sales de sus iones?
17. Calcule la carga de los iones positivos formados por los siguientes elementos:
    a) Mg b) Al c) Si d) Cs e) Ba
18. Calcule la carga de los iones negativos formados por los siguientes elementos:
    a) C b) P c) S d) I

**Identificación de metales de los grupos principales a partir de los productos de sus reacciones**

19. ¿Cuál de los siguientes elementos forma un óxido de fórmula *X*O, con más probabilidad, y también un hidruro de fórmula $XH_2$?
    a) Na b) Mg c) Al d) Si e) P
20. Un metal de los grupos principales reacciona con el hidrógeno y el oxígeno formando compuestos de fórmulas $XH_4$ y $XO_2$. ¿A qué grupo de la tabla periódica pertenece el elemento?
21. ¿En qué columna de la tabla periódica se encuentran metales de los grupos principales que forman sulfuros con fórmula $M_2S_3$, y reaccionan con los ácidos para formar iones $M^{3+}$ y $H_2$ gaseoso?

**Predicción de los productos de las reacciones entre metales de los grupos principales y elementos no metálicos**

22. Explique por qué el sodio reacciona con el cloro y forma NaCl, y no $NaCl_2$ ni $NaCl_3$.
23. Explique por qué el magnesio reacciona con el cloro y forma $MgCl_2$ y no $MgCl_3$.
24. Describa por qué el litio reacciona con el nitrógeno y forma $Li_3N$, y no un compuesto que tenga otra fórmula.
25. Describa los factores más importantes que determinan la fórmula de un compuesto iónico como el NaCl o el $MgCl_2$.
26. Deduzca cuál será el producto de la reacción entre el aluminio y el nitrógeno.
27. Deduzca cuál será el producto de la reacción entre el estroncio metálico y el fósforo.
28. Los exposímetros de las cámaras automáticas se basan en la sensibilidad del arseniuro de galio a la luz. Deduzca la fórmula del arseniuro de galio.
29. Escriba ecuaciones balanceadas de las reacciones del sodio metálico con cada uno de los siguientes elementos:
    a) $F_2$ b) $O_2$ c) $H_2$ d) $S_8$ e) $P_4$
30. Escriba ecuaciones balanceadas de las reacciones del calcio metálico con cada uno de los siguientes elementos:
    a) $H_2$ b) $O_2$ c) $S_8$ d) $F_2$ e) $N_2$ f) $P_4$
31. Deduzca el producto de las reacciones de F2 con cada uno de los siguientes metales:
    a) Zn b) Al c) Sn d) Mg e) Bi

**Celdas unitarias**

32. Defina el término *celda unitaria*. Describa las propiedades comunes a todas las celdas unitarias.

33. Describa la diferencia entre las celdas unitarias cúbica simple, cúbica centrada en el cuerpo y cúbica centrada en las caras.
34. El hidruro de sodio cristaliza con celdas unitarias cúbicas centradas en las caras, de iones $H^-$ con los iones $Na^+$ en el centro de la celda, y en el centro de cada arista de la celda. ¿Cuántos iones $Na^+$ son vecinos de cada ion $H^-$? ¿Cuántos iones $H^-$ son vecinos de cada ion $Na^+$?

**Enlazace iónico, covalente y metálico**

35. A veces, los principiantes en química suponen que la diferencia entre los compuestos iónicos y covalentes es como del negro al blanco. Explique por qué se cree que los dos extremos de un continuo de diferencias de enlace entre dos átomos son los iónicos y los covalentes.
36. Deduzca si los siguientes compuestos son iónicos o covalentes, mediante la regla general que los metales se combinan con los no metales para formar compuestos iónicos, y también mediante un triángulo de tipo de enlace.
    a) $OF_2$ b) $CS_2$ c) MgO d) ZnS
37. Deduzca si los siguientes compuestos son iónicos o covalentes, aplicando la regla general que los metales se combinan con los no metales formando compuestos iónicos, y también con un triángulo de tipo de enlace.
    a) $IF_3$ b) $SiCl_4$ c) $BF_3$ d) $Na_2S$
38. ¿Cuál de los siguientes elementos forma enlaces con el flúor, que sean más covalentes?
    a) P b) Ca c) Al d) O e) Se
39. ¿Cuál de los siguientes elementos forma el enlace más covalente con el oxígeno?
    a) Sr b) In c) Sb d) Te e) Se
40. ¿Cuáles de los siguientes compuestos se describen mejor como covalentes polares?
    a) CO b) $H_2O$ c) $BeF_2$ d) $MgBr_2$ e) $AlI_3$ f) ZnS g) CdLi
41. ¿Cuáles de los compuestos siguientes se describen mejor como covalentes polares?
    a) $CaH_2$ b) $BrF_3$ c) $NF_3$ d) $SiCl_4$ e) $AsH_3$ f) $MgZn_2$
42. Describa lo que sucede con las propiedades físicas de un metal cuando se combina con otro metal formando una aleación.
43. Describa lo que sucede con las propiedades físicas de un no metal al combinarse con otro no metal y formar un compuesto covalente.
44. Describa lo que sucede con las propiedades físicas de un metal y de un no metal cuando se combinan y forman un compuesto iónico, o sal.
45. Describa las diferencias entre las propiedades físicas de compuestos covalentes, como el $CO_2$, los compuestos iónicos como el NaCl, y los compuestos metálicos como el GaAs.
46. ¿Cuáles de los siguientes compuestos deben ser iónicos?
    a) ZnS b) $AlCl_3$ c) $SnF_2$ d) $BH_3$ e) $H_2S$
47. ¿Cuáles de los siguientes compuestos deben ser covalentes?
    a) $CH_4$ b) $CO_2$ c) $SrCl_2$ d) NaH e) $SF_4$
48. ¿Cuáles de los siguientes pares de elementos se deben combinar produciendo compuestos iónicos?
    a) $Mg + O_2$ b) $S_8 + F_2$ c) Na + Hg d) $K + I_2$
49. ¿Cuáles de los siguientes pares de elementos se deben combinar para formar compuestos metálicos?
    a) $N_2 + O_2$ b) $Cl_2 + F_2$ c) $Cl_2 + Cs$ d) $S_8 + Na$ e) Cu + Sn
50. Muchos compuestos covalentes tienen olores muy característicos, como el $H_2S$ que desprenden los huevos podridos, y el $CH_3CO_2H$ del vinagre. Los compuestos iónicos como el NaCl y el $Al_2O_3$ no tienen olor. ¿Cuál es la diferencia entre las propiedades físicas de los compuestos iónicos y covalentes, a la que se puede deber el olor?

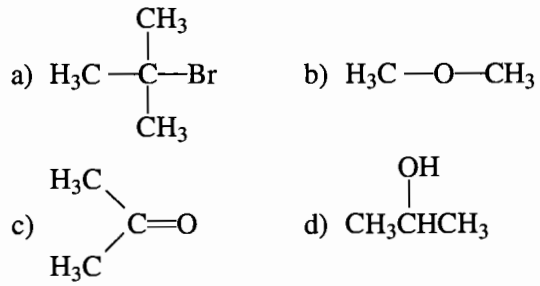
**Triángulos de tipos de enlace**

51. Forme un triángulo de tipos de enlace para los elementos del tercer periodo, del Na al Cl. Las electronegatividades están en la figura 4.8. Primero trace una recta horizontal, la base, que comience con la electronegatividad del Na y termine con la del Cl. Ponga los demás elementos del periodo en una posición, de acuerdo con su electronegatividad, en la línea. Localice el punto medio de esa línea. A cierta distancia sobre el punto medio anterior, que corresponda a la $\Delta EN$ del Na y el Cl, trace los dos lados iguales del triángulo. Determine la fórmula química de los compuestos binarios formados por tantos pares de elementos como pueda. Localice los puntos de los compuestos en el triángulo, con electronegatividad promedio y diferencia de electronegatividades, $\Delta EN$, para los elementos en cada compuesto binario. ¿Cómo clasificaría cada compuesto?
52. Use la figura 5.10 para determinar si hay una diferencia de electronegatividades, $\Delta EN$, arriba de la cual se pueda decir siempre que un compuesto es iónico.
53. Use la figura 5.10 para determinar si hay una diferencia de electronegatividades, $\Delta EN$, abajo de la cual se pueda decir siempre que un compuesto binario es covalente.
54. Para cada una de las siguientes características, seleccione tres compuestos binarios de la figura 5.10 que la tengan.
    a) $\Delta EN$ es más o menos igual para los tres compuestos, pero el tipo de enlace cambia de metálico a covalente, pasando por semimetálico.
    b) $\Delta EN$ va desde más o menos 3 hasta más o menos 1, pero todos los compuestos son iónicos.
    c) El promedio *EN* de los átomos en los compuestos permanece igual, pero aumenta el carácter iónico.
    d) La $\Delta EN$ de los átomos en los compuestos permanece igual, pero el carácter covalente aumenta.
    e) $\Delta EN$ es más o menos la misma, pero el tipo de enlace cambia de metálico a covalente, pasando por iónico.
55. Clasifique los siguientes compuestos por tipo de enlace:
    a) HgS b) GaSb c) $Li_3N$ d) NaBr e) $SnBr_4$ f) $Na_3P$
    g) InP h) InN i) $TeO_2$
56. Para cada una de las siguientes propiedades, escriba un compuesto binario sólido que la presente:
    a) conduce la electricidad en estado sólido
    b) es un aislante
    c) es un semiconductor
    d) tiene un punto de fusión muy alto
    e) tiene un punto de fusión bajo
    f) los electrones entre los átomos del compuesto están compartidos en forma desigual
57. ¿Por qué se requieren dos variables, $\Delta EN$ y *EN* promedio, para clasificar a un compuesto de acuerdo con su tipo de enlace?
58. Haga una gráfica de $\Delta EN$ en función de la electronegatividad mínima, para los compuestos de la figura 5.9. Agregue algunos de los compuestos de la figura 5.10 a esa gráfica e interprete los resultados.
59. Haga una gráfica de la electronegatividad máxima en función de la electronegatividad mínima para los elementos de la figura 5.9. Agréguele algunos de los compuestos de la figura 5.10 e interprete los resultados.

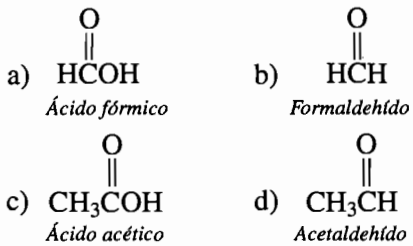
## Números de oxidación

60. En años recientes, un área de intensas investigaciones es la de compuestos como $Re_2Cl_8^{2-}$, $Cr_2Cl_9^{3-}$ y $Mo_2Cl_8^{4-}$, que contienen enlaces entre los átomos metálicos. Calcule el número de oxidación del átomo metálico en cada compuesto.
61. Determine el estado de oxidación del fósforo en los siguientes iones y compuestos:
    a) $K_3P$ b) $AlPO_4$ c) $PO_3^{3-}$ d) $P_2Cl_4$
62. Calcule el número de oxidación del átomo de aluminio en los siguientes iones y compuestos:
    a) $LiAlH_4$ b) $Al(H_2O)_6^{3+}$ c) $Al(OH)_4^-$
63. El ingrediente activo en unas tabletas antiácidas tiene la fórmula $NaAl(OH)_2CO_3$. Calcule el estado de oxidación del átomo de aluminio en esta sustancia.
64. ¿Cuáles de los siguientes compuestos contienen hidrógeno en un estado de oxidación negativo?
    a) $H_2S$ b) $H_2O$ c) $NH_3$ d) $H_3PO_4$ e) $LiAlH_4$ f) HF
    g) $CaH_2$ h) $CH_4$
65. Calcule el número de oxidación del átomo de cloro en los siguientes compuestos:
    a) $Cl_2$ b) $Cl^-$ c) $ClO^-$ d) $ClO_2^-$ e) $ClO_3^-$ f) $ClO_4^-$
66. Calcule el número de oxidación del átomo de yodo en los siguientes compuestos. Agrupe todos los compuestos en los que el yodo tenga el mismo número de oxidación.
    a) HI b) KI c) $I_2$ d) HOI e) $KIO_3$ f) $I_2O_5$
    g) $KIO_4$ h) $H_5IO_6$
67. Los gases nobles casi nunca forman compuestos. En consecuencia, su número de oxidación más común es cero. Sin embargo, el Xe forma algunos compuestos. Calcule el número de oxidación del átomo de xenón en las siguientes sustancias, y describa las tendencias que haya en los estados de oxidación.
    a) $XeF_2$ b) $XeF_4$ c) $XeOF_2$ d) $XeF_6$ e) $XeOF_4$ f) $XeO_3$
    g) $XeO_4$ h) $XeO_6^{4-}$
68. Calcule el número de oxidación del bario en el $BaO_2$. ¿Tiene sentido su respuesta? Si no lo tiene, determine la consecuencia de suponer que el bario está en su estado acostumbrado de oxidación en el compuesto.
69. El carbono puede tener cualquier número de oxidación entre –4 y +4. Calcule el número de oxidación del carbono en los siguientes compuestos. Agrupe los compuestos que lo tengan en el mismo número de oxidación, y describa las tendencias.
    a) $CCl_4$ b) $COCl_2$ c) CO d) $CO_2$ e) $CS_2$ f) $CH_3Li$
    g) $CH_4$ h) $H_2CO$ i) $Na_2CO_3$ j) $HCO_2H$
70. El azufre puede tener cualquier número de oxidación entre +6 y –2. Calcule el número de oxidación del azufre en los siguientes compuestos. Agrupe los compuestos que lo tengan con el mismo número de oxidación y describa cualquier tendencia.
    a) $S_8$ b) $H_2S$ c) ZnS d) $SF_4$ e) $SF_6$ f) $SO_2$
    g) $SO_3$ h) $SO_3^{2-}$ i) $SO_4^{2-}$ j) $H_2SO_3$ k) $H_2SO_4$
71. Calcule el número de oxidación del manganeso en los siguientes compuestos. Agrupe los compuestos que lo tengan con el mismo número de oxidación y describa cualquier tendencia.
    a) MnO b) $Mn_2O_3$ c) $MnO_2$ d) $MnO_3$ e) $Mn_2O_7$ f) $Mn(OH)_2$
    g) $Mn(OH)_3$ h) $H_2MnO_4$ i) $HMnO_4$ j) $CaMnO_3$ k) $MnSO_4$
72. Calcule el número de oxidación del titanio en los siguientes compuestos. Agrupe los compuestos con el mismo número de oxidación y describa cualquier tendencia.
    a) TiO b) $TiO_2$ c) $Ti_2O_3$ d) $Ti_3O_7$ e) $TiCl_3$ f) $TiCl_4$
    g) $K_2TiO_3$ h) $H_2TiCl_6$ i) $Ti(SO_4)_2$

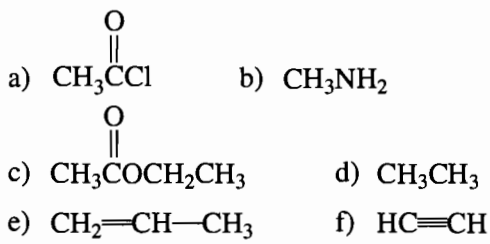
73. El azul de Prusia es un pigmento cuya fórmula es $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. Si contiene el ion $Fe(CN)_6^{4-}$, ¿cuál es el estado de oxidación de los otros cuatro átomos de hierro? El azul de Turnbull es otro pigmento, y su fórmula es $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$. Si el compuesto contiene el ion $Fe(CN)_6^{3-}$, ¿cuál es el estado de oxidación de los otros tres átomos de hierro?
74. Determine el estado de oxidación de cada átomo en las siguientes moléculas orgánicas:




75. Determine el número de oxidación de cada átomo en las siguientes moléculas orgánicas:




76. Determine el número de oxidación de cada átomo en las siguientes moléculas orgánicas:




## Reacciones de oxidación–reducción

77. Diga si hay oxidación–reducción en cada una de las reacciones siguientes. Si las hay, diga qué se oxida y qué se reduce.
    a) $CO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2CO_3(ac)$
    b) $Fe_2O_3(s) + 3\ CO(g) \rightarrow 2\ Fe(s) + 3\ CO_2(g)$
    c) $CO_2(g) + H_2(g) \rightarrow CO(g) + H_2O(g)$
    d) $CO(g) + 2\ H_2(g) \rightarrow CH_3OH(l)$
78. Diga si hay oxidación–reducción en cada una de las siguientes reacciones. Si las hay, diga qué se oxida y qué se reduce.
    a) $Mg(s) + 2HCl(g) \rightarrow MgCl_2(s) + H_2(g)$
    b) $I_2(s) + 3\ Cl_2(g) \rightarrow 2\ ICl_3(s)$
    c) $NaOH(ac) + HCl(ac) \rightarrow NaCl(ac) + H_2O(ac)$
    d) $2\ Na(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ NaOH(ac) + H_2(g)$
79. Diga si hay oxidación–reducción en cada una de las siguientes reacciones. Si las hay, diga qué se oxida y qué se reduce.
    a) $P_4O_{10}(g) + 10C(s) \rightarrow 10CO(g) + P_4(g)$
    b) $P_4(s) + 5\ O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(s)$

80. ¿Cuál es el cambio en los estados de oxidación del C y el S en la siguiente reacción? ¿Cuál se oxida y cuál se reduce?

$$4\ C(s) + S_8(l) \longrightarrow 4\ CS_2(l)$$

81. El $Ag_2S$ que se forma cuando se empaña la plata se puede quitar puliéndola con una fuente de ion cianuro, o envolviéndola en hoja de aluminio y sumergiéndola en agua salada.

$$Ag_2S(s) + 4\ CN^-\ (ac) \longrightarrow 2\ Ag(CN)_2^-\ (ac) + S^{2-}\ (ac)$$
$$3\ Ag_2S(s) + 2\ Al(s) \longrightarrow 6\ Ag(s) + Al_2S_3(s)$$

¿En cuál de las reacciones hay una oxidación–reducción?

## Nomenclatura

82. Describa el error en los nombres comunes de los siguientes compuestos, y escriba un nombre mejor para cada uno.
    a) pentóxido de fósforo, $P_2O_5$ b) óxido de hierro, $Fe_2O_3$
    c) monóxido de cloro, $Cl_2O$ d) bromuro de cobre, $CuBr_2$
83. Explique por qué bromuro de calcio es un nombre satisfactorio del $CaBr_2$, pero el $FeBr_2$ se debe llamar bromuro de hierro(II).
84. Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos:
    a) trisulfuro de tetrafósforo b) dióxido de silicio
    c) disulfuro de carbono d) tetracloruro de carbono
    e) pentafluoruro de fósforo
85. Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos:
    a) tetrafluoruro de silicio b) hexafluoruro de azufre
    c) difluoruro de oxígeno d) heptóxido de dicloro
    e) trifluoruro de cloro
86. Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos:
    a) cloruro de estaño(II) b) nitrato de mercurio(II)
    c) sulfuro de estaño(IV) d) óxido de cromo(III)
    e) fosfuro de hierro(II)
87. Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos:
    a) fluoruro de berilio b) nitruro de magnesio
    c) carburo de calcio d) peróxido de bario
    e) carbonato de potasio
88. Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos:
    a) nitrato de cobalto(III) b) sulfato de hierro(III)
    c) cloruro de oro(III) d) óxido de manganeso(IV)
    e) cloruro de tungsteno(VI)
89. Escriba los nombres de los siguientes compuestos:
    a) $KNO_3$ b) $Li_2CO_3$ c) $BaSO_4$ d) $PbI_2$
90. Escriba los nombres de los siguientes compuestos:
    a) $AlCl_3$ b) $Na_3N$ c) $Ca_3P_2$ d) $Li_2S$ e) $MgO$
91. Escriba el nombre de los siguientes compuestos:
    a) $NH_4OH$ b) $H_2O_2$ c) $Mg(OH)_2$ d) $Ca(ClO)_2$ e) $NaCN$
92. Escriba el nombre de los siguientes compuestos:
    a) $Sb_2S_3$ b) $SnCl_2$ c) $SF_4$ d) $SrBr_2$ e) $SiCl_4$

93. Escriba las fórmulas de los siguientes ácidos comunes:
    a) ácido acético b) ácido clorhídrico
    c) ácido sulfúrico d) ácido fosfórico
    e) ácido nítrico
94. Escriba las fórmulas de los siguientes ácidos, menos comunes:
    a) ácido carbónico b) ácido cianhídrico
    c) ácido bórico d) ácido fosforoso
    e) ácido nitroso
95. Si el carbonato de sodio es $Na_2CO_3$, y el hidrogencarbonato de sodio es $NaHCO_3$, ¿cuáles son las fórmulas del sulfito de sodio y del hidrogensulfito de sodio?
96. El prefijo *tio–* indica a los compuestos en los que el azufre remplaza al oxígeno. Por ejemplo, en el cianato, $OCN^-$ y el tiocianato, $SCN^-$. Si el ion sulfato es $SO_4^{2-}$, ¿cuál es la fórmula del ion tiosulfato?
97. Escriba el nombre del compuesto que forma los siguientes minerales:
    a) fluorita, $CaF_2$ b) galena, PbS
    c) cuarzo, $SiO_2$ d) rutilo, $TiO_2$
    e) hematita, $Fe_2O_3$
98. Escriba el nombre del compuesto que forman los siguientes minerales:
    a) calcita, $CaCO_3$ b) barita, $BaSO_4$

## Problemas integrados

99. Los átomos que forman los compuestos $SeO_2$, $CaH_2$ y $Cs_3Sb$ tienen más o menos la misma $\Delta EN$, diferencia de electronegatividades. Sin embargo, sólo uno de ellos conduce la electricidad en estado sólido, sólo uno tiene un punto de fusión alto y se disuelve en agua produciendo una solución que conduce la electricidad, y sólo uno tiene un punto de fusión relativamente bajo. Identifique cada uno de los compuestos y explique cómo lo identificó.
100. Los números de oxidación comunes del hierro son +2 y +3. El hierro reacciona con el $O_2(g)$ y el $Cl_2(g)$ formando dos óxidos distintos y dos cloruros distintos, respectivamente. ¿Cuál sería la fórmula de los dos compuestos que se forman? Clasifique los compuestos por su tipo de enlace, y explique su respuesta.
101. Diga cuáles son las semejanzas y cuáles las diferencias en la distribución de electrones de los enlaces covalentes, iónicos y metálicos.
102. La carga parcial, la carga formal y el número de oxidación se usan para describir el arreglo de electrones, o la carga asociada con los átomos en un compuesto. Determine la carga formal, la parcial y el número de oxidación en los dos átomos del IBr. Describa, en forma breve, qué información expresa cada uno de los tres valores calculados. ¿Cuál de los tres cálculos describe con mayor fidelidad la distribución de cargas entre el I y el Br? ¿Qué utilidad tienen los dos cálculos que no describieron tan bien esa distribución?
103. Describa lo que sucede con la *distribución de electrones* en un enlace entre dos elementos, al avanzar de izquierda a derecha en un triángulo de tipos de enlace. Describa lo que sucede con la *distribución de electrones* en un enlace entre dos elementos, al ir de abajo a arriba por un triángulo de tipos de enlace.
104. Describa los tipos de enlace en el $Ba(NO_3)_2$. ¿Qué diferencia hay en el enlace del nitrato de bario, al compararlo con otros compuestos que describimos en este capítulo? Trace una estructura de Lewis del compuesto.

CAPÍTULO

# 6

# GASES


6.1 Temperatura
6.2 Temperatura como propiedad de la materia
6.3 Los estados de la materia
6.4 Elementos o compuestos gaseosos a temperatura ambiente
6.5 Las propiedades de los gases
6.6 Diferencia entre presión y fuerza
6.7 Presión atmosférica
6.8 La ley de Boyle
6.9 La ley de Amontons
6.10 La ley de Charles
6.11 La ley de Gay-Lussac
6.12 Hipótesis de Avogadro
6.13 La ecuación del gas ideal
6.14 Cálculos con la ley de gas ideal: parte I
6.15 Cálculos con la ley de gas ideal: parte II
6.16 Ley de Dalton de las presiones parciales
6.17 La teoría cinético-molecular
6.18 Explicación de las leyes de los gases con la teoría cinético-molecular


Richard Feynman, físico laureado con el Premio Nobel, preguntó cierta vez: "si, en algún cataclismo, se destruyera todo el conocimiento científico y sólo se salvara una sola frase a las siguientes generaciones, ¿qué afirmación contendría el máximo de información en la menor cantidad de palabras?"[1] Y procedió a contestarla: "creo que es la hipótesis atómica, que todo está formado por átomos: pequeñas partículas que están en movimiento perpetuo, atrayéndose cuando están cercanas, pero repeliéndose cuando se aprietan entre sí." Es, como observó Feynman, una afirmación de inmenso poder. Hasta ahora hemos explicado la idea de que todas las co-

[1] *The Feynman Lectures on Physics*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, 1963.

sas están formadas por átomos, pero todavía no hemos descrito las demás partes de la afirmación de Feynman, que los átomos se mueven perpetuamente, y que las partículas se repelen entre sí.

Los átomos nunca están en reposo. Aun los que están enlazados formando moléculas se mueven entre sí. Los iones sodio y cloruro vibran, aun cuando están asegurados en una estructura tridimensional ordenada. Las moléculas gaseosas, como las del oxígeno en la atmósfera, se mueven con rapidez por un recinto, a varios cientos de kilómetros por hora. ¿Cuál es el origen de ese movimiento perpetuo?

## 6.1 TEMPERATURA

No necesitan decirnos que la temperatura está a 35°C en un mediodía de verano para saber que hace calor. Ni nos necesitan decir que está a –5°C en una noche de invierno para darnos cuenta que hace frío. En la mayor parte de los casos podemos confiar en nuestros sentidos para distinguir entre lo frío y lo caliente.

Pero hay veces que nuestros sentidos se engañan. Imagínese el lector saliendo de la cama en una noche fría de invierno, y caminando sobre un piso "frío" y después en la alfombra. Sus sentidos le dicen que la alfombra está más caliente que el piso. En este caso sus sentidos lo engañan; el piso no está más frío que la alfombra. Ambos objetos están a la misma temperatura que el aire de la recámara. Cuando va a la nevera, las bandejas metálicas de hielo se sienten más frías que las de plástico. Pero no puede ser: todas las bandejas del congelador están igualmente frías. Entonces, ¿por qué se sienten distintas?

Así como algunos materiales conducen la electricidad mejor que otros, hay materiales que conducen el calor mejor que otros. Los metales son buenos conductores de calor. Un mar de electrones conservan en su lugar a los átomos de un metal, y los electrones pueden moverse con libertad a través de éste. Al calentar el metal, sus átomos vibran con mayor rapidez, y los electrones transportan calor de una parte a otra en el metal. Los materiales cuyos electrones están enlazados con más fuerza no conducen el calor tan bien, ni en la misma forma, que los metales. Los compuestos covalentes e iónicos conducen el calor haciéndolo pasar a través de hileras de átomos e iones en vibración, en vez de mediante electrones. Dos sustancias distintas en contacto mutuo transfieren calor sólo cuando los átomos de una sustancia adquieren el calor suficiente para vibrar con tal intensidad que chocan con átomos vecinos de la otra sustancia, y los hacen vibrar más. Los buenos conductores térmicos se sienten más fríos a temperatura ambiente que los malos conductores a la misma temperatura, porque los primeros transfieren más calor alejándolo de la mano, y ésta entonces se siente fría.

Como nuestros sentidos nos pueden engañar, necesitamos contar con una medida fiable del grado de calor o frío de un objeto. Esa medida se llama **temperatura** de un objeto.

## 6.2 TEMPERATURA COMO PROPIEDAD DE LA MATERIA

La temperatura no es más que una medida cuantitativa del grado en el que un objeto está "caliente" o "frío". Se puede medir en escalas relativas o absolutas (Fig. 6.1). Las escalas Celsius (°C) o centígrada, y Fahrenheit (°F) miden temperaturas *relativas*. Comparan la temperatura de un sistema con patrones arbitrarios, como por ejemplo el agua hirviendo y un baño de agua con hielo. La escala Kelvin (K) mide temperaturas *absolutas*. Un objeto que tiene una temperatura de 0°C, tiene una temperatura de 32°F y una de 273 K.

La escala Kelvin de temperatura tiene una interpretación interesante. A una temperatura muy baja, llamada cero absoluto de esa escala (–273.15°C), las unidades que forman una sustancia: átomos, moléculas o iones, están a la mínima distancia entre sí, y su movimiento es mínimo.

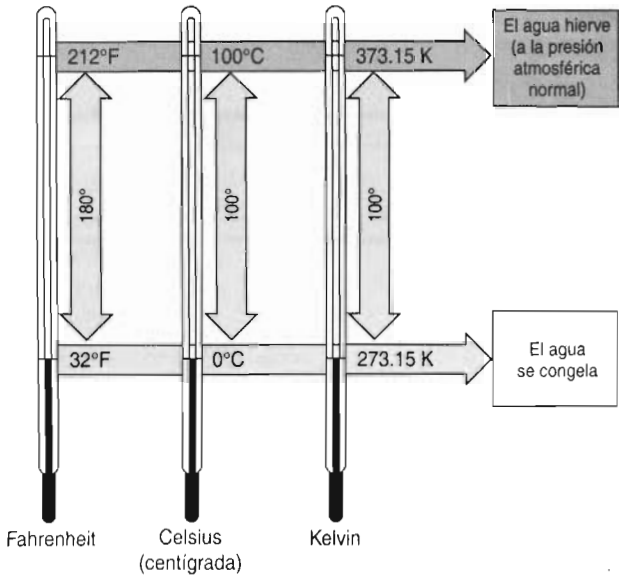



**FIGURA 6.1** Las tres escalas comunes de temperatura: nótese que el agua hierve a 212°F, 100°C o 373.15 K, y que se congela a 32°F, 0°C o 273.15 K.

¿Qué sucede cuando se calienta una sustancia en el cero absoluto? Los átomos, moléculas e iones que la forman comienzan a moverse, a vibrar con más vigor. Mientras más calentamos la sustancia, sus componentes se agitan más. Un ejemplo conocido es la fusión del hielo.

El hielo se funde al calentarlo porque aumenta el movimiento promedio de las moléculas de agua, al incrementarse la temperatura. Las moléculas se pueden mover en tres formas: 1) vibración, 2) rotación y 3) traslación (Fig. 6.2). Las moléculas de agua *vibran* cuando los enlaces H—O se estiran o se doblan. La *rotación* es el movimiento de una molécula en torno a su centro de gravedad. La *traslación* es, literalmente, el paso de un lugar a otro, y describe el movimiento de las moléculas a través del espacio.

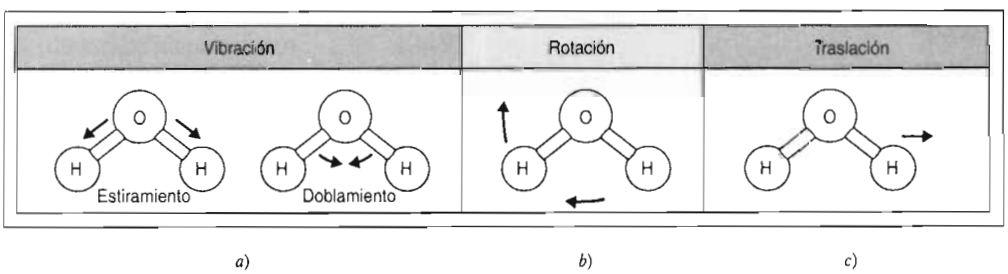



**FIGURA 6.2** Una molécula de agua se puede mover en tres formas: *a*) Hay vibración cuando los enlaces O—H se estiran, encogen o doblan. *b*) La rotación es un movimiento en torno al centro de gravedad de la molécula. *c*) Hay traslación cuando una molécula de agua se mueve a través del espacio.

Al calentarse el sistema, el movimiento de las moléculas de agua se vuelve demasiado grande como para que puedan permanecer en la estructura rígida del hielo. En este punto, el sólido se funde y forma un líquido. Al final, la energía cinética de las moléculas se hace tan grande y su movimiento tan rápido, que el líquido hierve y forma un gas, en el que cada partícula se mueve en forma aleatoria en el espacio. La energía asociada con el movimiento de las moléculas se llama energía cinética. Todo lo anterior nos conduce a una nueva definición de la temperatura:

**La temperatura es una medida de la energía cinética promedio de los átomos, moléculas o iones que forman una sustancia.**

---

**Pregunta de repaso**
Si el agua líquida y el agua gaseosa están ambas a 100°C, ¿cómo se comparan las energías cinéticas promedio de sus moléculas en el líquido y en el gas?

---

## 6.3 LOS ESTADOS DE LA MATERIA

La materia puede estar en tres **estados:** gaseoso, líquido y sólido. Comenzaremos nuestra descripción de ellos con los gases. Hay dos razones para estudiar los gases antes que los líquidos y los sólidos. En primer lugar, es más fácil describir el comportamiento de los gases, porque la mayor parte de sus propiedades no dependen de la identidad del gas. En consecuencia, se puede desarrollar un modelo de gas sin tomar en cuenta si es $O_2$, $N_2$, $H_2$ o una mezcla de gases. En segundo lugar, se dispone de un modelo bastante sencillo, aunque poderoso, llamado *teoría cinético-molecular*, que explica la mayor parte del comportamiento de los gases.

El término *gas* se deriva de la palabra griega que indica caos, porque los gases son un conjunto caótico de partículas en movimiento aleatorio y constante. En nuestra descripción de los gases presentaremos las bases para contestar las siguientes preguntas:

- ¿Por qué las rosetas de maíz "florean" al calentarlas?
- ¿Por qué sube un globo al calentar el aire de su interior?
- ¿Por qué sube un globo lleno de helio? ¿Por qué baja un globo lleno de $CO_2$?
- A 25°C y 1 atmósfera de presión, ¿qué pesa más: el aire seco o el aire saturado con vapor de agua?
- El volumen de $O_2$ del recinto donde está el lector, ¿es igual al volumen del $N_2$? ¿Es igual la presión del $O_2$ a la del $N_2$?

## 6.4 ELEMENTOS O COMPUESTOS GASEOSOS A TEMPERATURA AMBIENTE

Antes de examinar las propiedades químicas y físicas de los gases, conviene preguntar: ¿qué tipos de elementos o compuestos son gaseosos a temperatura ambiente? Para ayudar a contestarla, en la tabla 6.1 aparece una lista de compuestos gaseosos a temperatura ambiente.

En los datos de la tabla 6.1 se ven ciertas pautas:

- Entre los gases comunes a temperatura ambiente hay tanto elementos (como $H_2$ y $O_2$) como compuestos ($CO_2$ y $NH_3$).
- Los elementos gaseosos a temperatura ambiente son *no metales* todos (como el He, Ar, $N_2$ y $O_2$).
- Los compuestos gaseosos a temperatura ambiente son todos *compuestos covalentes* (como el $CO_2$, $SO_2$ y $NH_3$) que contienen dos o más no metales.
- Con raras excepciones, los gases tienen, relativamente, masas atómicas o moleculares pequeñas.

Por regla general, los elementos y compuestos formados por moléculas covalentes y relativamente ligeras tienen mayor probabilidad de ser gaseosos a temperatura ambiente.

**TABLA 6.1 Gases comunes a temperatura ambiente**

| *Elemento o compuesto* | *Masa molecular (g/mol)* |
|---|---|
| $H_2$ (hidrógeno) | 2.02 |
| He (helio) | 4.00 |
| $CH_4$ (metano) | 16.04 |
| $NH_3$ (amoniaco) | 17.03 |
| Ne (neón) | 20.18 |
| HCN (cianuro de hidrógeno) | 27.03 |
| CO (monóxido de carbono) | 28.01 |
| $N_2$ (nitrógeno) | 28.01 |
| NO (óxido de nitrógeno) | 30.01 |
| $C_2H_6$ (etano) | 30.07 |
| $O_2$ (Oxígeno) | 32.00 |
| $PH_3$ (fosfina) | 34.00 |
| $H_2S$ (sulfuro de hidrógeno) | 34.08 |
| HCl (cloruro de hidrógeno) | 36.46 |
| $F_2$ (flúor) | 38.00 |
| Ar (argón) | 39.95 |
| $CO_2$ (dióxido de carbono) | 44.01 |
| $N_2O$ (óxido de dinitrógeno) | 44.01 |
| $C_3H_8$ (propano) | 44.10 |
| $NO_2$ (dióxido de nitrógeno) | 46.01 |
| $O_3$ (ozono) | 48.00 |
| $C_4H_{10}$ (butano) | 58.12 |
| $SO_2$ (dióxido de azufre) | 64.07 |
| $BF_3$ (trifluoruro de boro) | 67.81 |
| $Cl_2$ (cloro) | 70.91 |
| Kr (kriptón) | 83.80 |
| $CF_2Cl_2$ (diclorodifluorometano) | 120.92 |
| $SF_6$ (hexafluoruro de azufre) | 146.05 |
| Xe (xenón) | 131.29 |

## 6.5 LAS PROPIEDADES DE LOS GASES

Los gases tienen tres propiedades características: 1) son fáciles de comprimir, 2) se expanden para llenar sus recipientes, y 3) ocupan mucho más espacio que masas equivalentes de líquidos o sólidos, bajo condiciones atmosféricas normales.

### Compresibilidad

El motor de combustión interna de la mayor parte de los coches es un buen ejemplo de la facilidad con que se pueden comprimir los gases. En un motor normal de cuatro tiempos, se tira primero del pistón para tratar de sacarlo del cilindro, creando un vacío parcial que a su vez succiona una mezcla de vapor de gasolina y aire al cilindro (Fig. 6.3). A continuación, se empuja el pistón hacia adentro del cilindro, comprimiendo la mezcla gasolina-aire hasta determinada fracción de su volumen original.

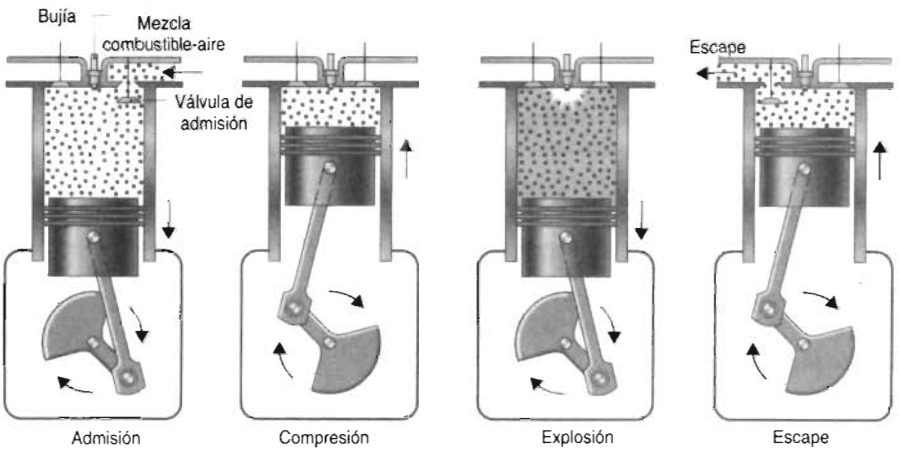



**FIGURA 6.3** El funcionamiento de un motor de automóvil se puede dividir en cuatro tiempos: admisión, compresión, explosión y escape.

La relación del volumen del gas en el cilindro al final del tiempo de admisión, entre el volumen al final del tiempo de compresión se llama *relación de compresión* del motor. Los automóviles modernos trabajan con relaciones de compresión aproximadas de 9:1, que quiere decir que la mezcla gasolina-aire en el cilindro se comprime en un factor de 9 en el segundo tiempo. Después de comprimida, una bujía en el extremo del cilindro la enciende, y la explosión que resulta empuja al pistón, tratando de sacarlo del cilindro, en el tiempo de explosión. Por último, el pistón es empujado de regreso al interior del cilindro en el cuarto tiempo, de escape, para expulsar los gases de combustión.

Es mucho más difícil comprimir a los líquidos que a los gases. Se comprimen con tanta dificultad, que los sistemas hidráulicos de frenos de la mayor parte de los coches funcionan suponiendo que no hay cambio en el volumen del fluido hidráulico cuando se le aplica presión. La mayor parte de los sólidos son todavía más difíciles de comprimir. Las únicas excepciones pertenecen a una clase exclusiva de compuestos, que abarca a los hules natural y sintético. La mayor parte de las pelotas de hule que parecen fáciles de comprimir, como las de tenis, están llenas de aire que se comprime cuando se les golpea.

## Facilidad de expansión

Quienquiera que haya entrado en una cocina al estarse tostando un pan es testigo de que los gases se expanden y llenan sus recipientes, por ejemplo, cuando los apetitosos olores se esparcen por el aire de la cocina. Desafortunadamente, sucede lo mismo cuando alguien abre un huevo podrido, y se difunde con rapidez el olor característico del sulfuro de hidrógeno ($H_2S$) por el recinto. Como los gases se expanden y llenan sus recipientes, el volumen de un gas debe ser igual al volumen de su recipiente.

## Volúmenes de los gases en comparación con los de los líquidos o los sólidos

La diferencia entre el volumen de un gas y el del líquido o sólido del cual se forma, se puede ejemplificar con los siguientes casos. Un gramo de oxígeno líquido en su punto de ebullición tiene un volumen de 0.894 mL. La misma cantidad de $O_2$ gaseoso a –183°C y presión atmosférica ocupa un volumen de más de 200 mL. Se observan cosas parecidas cuando se comparan los volúmenes de sólidos y de gases. Un gramo de $CO_2$ sólido a –79°C tiene un volumen de 0.641 mL. A esa temperatura y a presión atmosférica, la misma cantidad de $CO_2$ gaseoso tiene un volumen de más de 300 mL.

Las consecuencias del inmenso cambio de volumen que se observa cuando un líquido o un sólido se transforma en un gas se pueden aprovechar para efectuar trabajo. La máquina de vapor, causante de la revolución industrial, se basa en que el agua hierve y forma un gas, el vapor, cuyo volumen es mucho mayor. En consecuencia, el gas sale del recipiente donde fue generado, y se puede hacer que ese vapor que escapa efectúe el trabajo. Al mismo principio se debe que se puedan volar rocas con dinamita. Alfredo Nobel, químico sueco, descubrió en 1867 que un fluido extremadamente peligroso, llamado nitroglicerina, se puede absorber en caolín o en aserrín formando un sólido mucho más estable, y en consecuencia, de uso más seguro. Cuando detona la dinamita, su nitroglicerina se descompone y produce una mezcla de $CO_2$, $H_2O$, $N_2$ y $O_2$ gaseosos:

$$4\ C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow 12\ CO_2(g) + 10\ H_2O(g) + 6\ N_2(g) + O_2(g)$$

En vista de que por cada 4 moles de líquido que se descompone se producen 29 moles de gases, y que cada mol de gas ocupa un volumen varios cientos de veces mayor que el de la mol de líquido, la reacción produce una onda de choque que destruye todo lo que hay en su cercanía.

Las rosetas de maíz "florean" debido a la enorme diferencia entre los volúmenes de los líquidos dentro de la semilla, y el de los gases que producen esos líquidos al hervir.

El mismo fenómeno es el que se observa, en escala mucho menor, cuando florean las rosetas de maíz. Cuando se calientan en aceite, los líquidos en el interior de la semilla se vuelven gases. La presión que se acumula dentro de la semilla es enorme, y al final hace que la semilla explote.

## 6.6 DIFERENCIA ENTRE PRESIÓN Y FUERZA

El volumen de un gas es una de sus propiedades características. Otra es la **presión** que ejerce sobre lo que le rodea. Muchos de nosotros sentimos por primera vez la presión de un gas cuando fuimos a que nos inflaran los neumáticos de nuestras bicicletas. Según la bicicleta, "echamos" aire a las llantas hasta que el manómetro indicaba entre 30 y 70 "libras" (libras por pulgada cuadrada o psi). De este ejemplo se pueden deducir dos propiedades importantes de la presión.

- La presión de un gas crece al agregar más gas al recipiente (siempre que el volumen se mantenga constante y la temperatura no cambie).

- La presión se mide en unidades, como por ejemplo libras por pulgada cuadrada, que indican la **fuerza** que ejerce el gas, dividida entre el **área** sobre la que se distribuye esa fuerza.[2]

La primera conclusión se puede condensar en la siguiente relación, en la que $P$ es la presión del gas y $n$ es la cantidad de moles del gas en el recipiente:

$$P \propto n \qquad (T \text{ y } V \text{ constantes})$$

El símbolo $\propto$ quiere decir "proporcional a", y la relación se lee como sigue: "la presión es proporcional a la cantidad de moles de gas". Como la presión aumenta al agregar gas al recipiente de volumen fijo, a determinada temperatura, $P$ es directamente proporcional a $n$.

La segunda conclusión describe la relación entre presión y fuerza. Se define a la presión como la fuerza ejercida sobre un objeto, dividida entre el área sobre la cual se distribuye esa fuerza.

$$\text{Presión} = \frac{\text{Fuerza}}{\text{Área}}$$

Se puede ilustrar la diferencia entre presión y fuerza con una analogía entre un clavo de 5 cm, un martillo y un trozo de madera (Fig. 6.4). Al recargar el clavo sobre su punta, y golpear su cabeza con el martillo, lo podemos introducir en la madera. Pero ¿qué pasa si volteamos el clavo dejándolo descansar sobre su cabeza? Si lo golpeamos con la misma fuerza no podremos hacer que penetre en la madera.

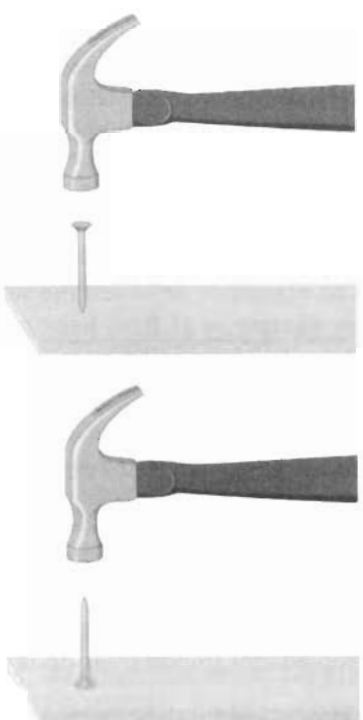


**FIGURA 6.4** La *fuerza* ejercida por un martillo que golpea un clavo es la misma independientemente de si el martillo golpea al clavo en la cabeza o en la punta. Pero la *presión* ejercida en la madera es muy distinta.

[2] La unidad SI de presión es el pascal (Pa), que se define como una fuerza de 1 newton repartida en un área de 1 $m^2$.

Al golpear el clavo en su cabeza, la fuerza del golpe se aplica en el área de la madera, pequeñísima, que está en contacto con la punta, y el clavo se desliza con facilidad en la madera. Pero al voltear el clavo y golpearlo en la punta, la misma fuerza se distribuye en un área mucho mayor. Ahora abarca la superficie de la madera que toca cualquier parte de la cabeza del clavo. El resultado es que la presión aplicada a la madera es mucho menor, y el clavo tan sólo rebota y no entra a la madera.

**Pregunta de repaso**
La presión que ejerce una persona sobre el piso, cuando usa tacones de punta, ¿es mayor, menor o igual que la que ejerce la misma persona cuando usa sandalias? ¿Por qué?

## Ejercicio 6.1

a) Calcule la presión que ejercen los zapatos de una persona que pesa 200 lb y usa zapatos talla 10, si cada zapato toca al piso en un área de 20 pulgadas cuadradas.
b) Calcule la presión que ejerce cada tacón de una mujer que pesa 100 lb, que usa tacón alto, si el área bajo el tacón de cada zapato es de 0.25 pulgadas cuadradas.

**Solución**

a) La presión se calcula dividiendo la fuerza entre el área sobre la que se distribuye. En vista de que la mitad del peso del señor se aplica en cada zapato, en este caso la presión es de 5 lb/pulg$^2$:

$$\text{Presión} = \frac{\text{fuerza}}{\text{área}} = \frac{100 \text{ lb}}{20 \text{ pulg}^2} = 5.0 \text{ lb/pulg}^2$$

b) Podemos suponer que en cada tacón de la mujer se aplica la cuarta parte de su peso, si éste se reparte uniformemente entre el tacón y la suela de cada zapato:

$$\text{Presión} = \frac{\text{fuerza}}{\text{área}} = \frac{25 \text{ lb}}{0.25 \text{ pulg}^2} = 1.0 \times 10^2 \text{ lb/pulg}^2$$

La presión que ejercen los tacones de la mujer que pesa 100 libras es 20 veces mayor que la que ejerce el hombre, aun cuando pese el doble que la mujer.

## 6.7 PRESIÓN ATMOSFÉRICA

¿Qué sucedería si dobláramos un tubo de vidrio largo en forma de la letra U, y a continuación llenáramos uno de sus lados con agua y el otro con alcohol etílico? La mayoría de las personas esperan que sean iguales las alturas de las columnas de líquido en ambos brazos de la U. Pero al hacer el experimento, se obtiene el resultado que se ve en la figura 6.5. Una columna de agua de 100 cm de altura equilibra a una de 127 cm de altura de alcohol etílico, independientemente del diámetro del tubo de vidrio.

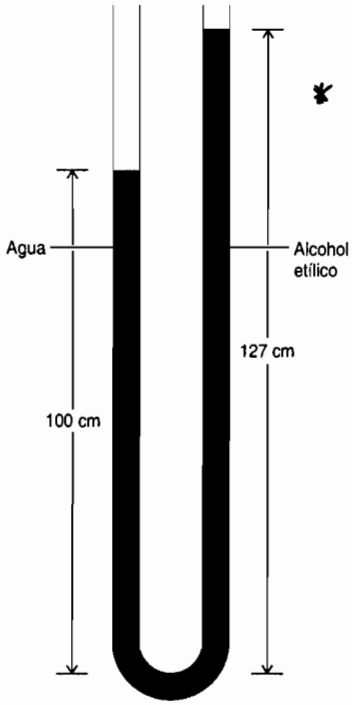



**FIGURA 6.5** Debido a la diferencia de densidades entre el agua y el alcohol etílico, el peso de una columna de agua de 100 cm de longitud equilibra al de una columna de alcohol etílico de 127 cm de longitud en el otro extremo de un tubo en forma de U.

Podemos explicar esta observación si comparamos la densidad del agua, 1.00 g/cm$^3$, con la del alcohol etílico, 0.789 g/cm$^3$. Una columna de agua de 100 cm de altura ejerce una presión proporcional a 100 g/cm$^2$.[3]

$$100\ \cancel{\text{cm}} \times \frac{1.00\ \text{g}}{1\ \cancel{\text{cm}^3}} = 100\ \text{g/cm}^2$$

Una columna de alcohol etílico de 125 cm de altura ejerce la misma presión.

$$127\ \cancel{\text{cm}} \times \frac{0.789\ \text{g}}{1\ \cancel{\text{cm}^3}} = 100\ \text{g/cm}^2$$

Como la presión del agua que tiende a bajar en un brazo del tubo en U es igual a la del alcohol que tiende a bajar en el otro lado, el sistema está en equilibrio. Esta demostración es la base para comprender cómo un barómetro de mercurio mide la presión atmosférica.

## La invención del barómetro

A principios del siglo XVII, Galileo dijo que las bombas de succión pueden sacar agua de un pozo debido a la "fuerza del vacío" que hay en el interior de la bomba. Después de morir Galileo, Evangelista Torricelli, físico y matemático italiano, propuso otra explicación. Sugirió que el aire de la atmósfera pesa, y que la fuerza hacia abajo que ejerce la atmósfera sobre una superficie del agua impulsa al agua hacia la bomba de succión, cuando se hace el vacío en ella.

Torricelli describió en 1646 un experimento en el que un tubo de vidrio de más o menos 1 metro de longitud estaba cerrado en un extremo. Lo llenó de mercurio por el otro y lo volteó en un

[3] La presión se define como fuerza/área. La fuerza es igual a la masa por la aceleración de la gravedad (m × a). Por consiguiente, la presión real es 100 g/cm$^2$ × 980 cm/seg$^2$.

recipiente lleno de mercurio, como se ve en la figura 6.6. Algo del mercurio, pero no todo, salió del tubo de vidrio al recipiente. Torricelli explicó lo anterior suponiendo que el mercurio sale del tubo de vidrio hasta que la presión de la columna, que tiende a bajar por el *interior* del tubo, equilibra exactamente la presión de la atmósfera que oprime la superficie del líquido *fuera* del tubo.

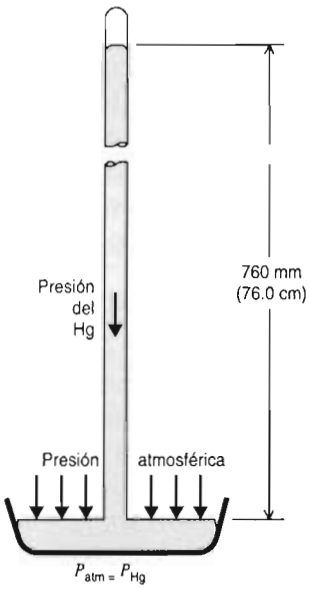



**FIGURA 6.6** En un día soleado y al nivel del mar, la presión de una columna de mercurio de 760 mm de altura, en el interior de un tubo de vidrio, equilibra a la presión de la atmósfera, que empuja hacia abajo la superficie del mercurio que rodea al tubo. En consecuencia, se dice que la presión de la atmósfera equivale a 760 mmHg.

Torricelli pronosticó que la altura de la columna de mercurio debe cambiar de un día para otro, a medida que cambie la presión de la atmósfera. Hoy se conoce a este aparato como *barómetro*, de *baros* que significa "peso" en griego; mide literalmente el peso de la atmósfera. En muchos experimentos se demostró que la presión promedio de la atmósfera, al nivel del mar, es igual a la presión de una columna de mercurio de 760 mm de alto. En consecuencia, se definió una unidad patrón de presión, llamada *atmósfera*, que se define como sigue:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} \qquad \text{(exactamente)}$$

En reconocimiento de las contribuciones de Torricelli, algunas veces se expresa la presión en unidades de torr, que se definen como sigue:

$$1 \text{ torr} = 1 \text{ mmHg}$$

## Ejercicio 6.2

Calcule la presión, en atmósferas, que hay en un día en que el barómetro indica 745.8 mmHg.

**Solución**

La conversión entre mmHg y atmósferas se basa en la siguiente definición:

$$1 \text{ atm} = 760.0 \text{ mmHg}$$

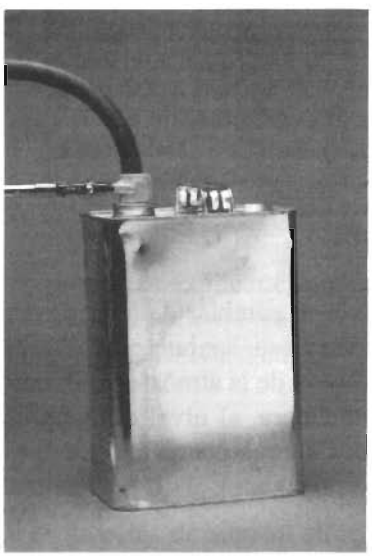
Mediante esta igualdad se genera un factor unitario adecuado, con el que se obtiene el siguiente resultado:

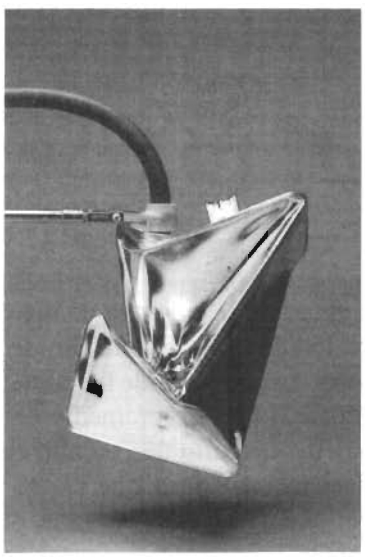
$$745.8 \cancel{\text{mmHg}} \times \frac{1 \text{ atm}}{760.0 \cancel{\text{mmHg}}} = 0.9813 \text{ atm}$$

Aunque en química se siguen usando las unidades de atm o de mmHg, ninguna de ellas se acepta en el sistema SI (vea el apéndice, página A-3). La unidad en el SI para la presión es el pascal, Pa. La relación entre una presión atmosférica patrón y el pascal se define como sigue:

$$1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa} = 101.325 \text{ kPa} = 0.101325 \text{ MPa} = 14.7 \text{ lb/pulg}^2$$

La presión de la atmósfera se puede visualizar conectando una lata de 1 galón a una bomba de vacío. En condiciones normales, la presión en el interior de la lata equilibra la presión de la atmósfera, que empuja hacia adentro las caras de la lata. Sin embargo, cuando trabaja la bomba de vacío, la lata se aplasta rápidamente, a medida que sale el aire de su interior. El área de una lata de 1 galón es, aproximadamente, de 1610 $cm^2$. A 1.033 $kg/cm^2$, lo anterior equivale a una fuerza total, sobre la superficie de la lata, de 1610 kg. Como punto de referencia diremos que cada una de las 18 ruedas de un camión de 32 toneladas sólo carga unos 1800 kg.





Se puede hacer una demostración de la presión atmosférica conectando una lata vacía de tíner con una bomba de vacío. A los pocos segundos de hacer el vacío, la lata se aplasta.

### Diferencia entre la presión de un gas y la presión debida al peso

Hay una diferencia importante entre la presión de un gas y los demás ejemplos de presión que describimos en esta sección. La presión que ejerce un camión de 32 toneladas tiene dirección. El camión ejerce toda su presión sobre la superficie bajo sus ruedas. En contraste, la presión del gas es igual en todas direcciones. Para demostrarlo, se puede llenar con agua un vaso de vidrio y colocar una placa de vidrio sobre su boca. Al voltear el vaso la placa no cae al piso, porque la presión del aire fuera del vaso empuja hacia arriba la placa, y es mayor que la presión que ejerce el agua tratando de hacer bajar la placa. Se necesitaría una columna de agua de 10 metros de altura para producir la misma presión que la de los gases de la atmósfera.

## 6.8 LEY DE BOYLE

El trabajo de Torricelli con el barómetro de mercurio atrajo la atención de Robert Boyle, un científico inglés. Los experimentos más famosos de Boyle fueron hechos en un aparato de tubo en forma de J, parecido al de la figura 6.7. Al agregar mercurio al extremo abierto del tubo, quedaba atrapado un pequeño volumen de aire en el extremo cerrado.

$TiCl_2$ y el MnO tienen muchas de las propiedades de los compuestos iónicos, y de acuerdo con el triángulo de tipo de enlace, deben tener un importante carácter iónico. Ambos son sólidos a temperatura ambiente y sus puntos de fusión son muy altos, como los de los compuestos iónicos.

| *$TiCl_2$* | *MnO* |
|---|---|
| PF = 1035°C | PF = 1785°C |

Por otro lado, el $TiCl_4$ y el $Mn_2O_7$ son líquidos a temperatura ambiente, y su punto de fusión es menor que 0 °C; sus puntos de ebullición son relativamente bajos, como es de esperarse para los compuestos covalentes.

| *$TiCl_4$* | *$Mn_2O_7$* |
|---|---|
| PF = –24.1°C | PF = –20°C |
| P. Eb. = 136.4°C | P. Eb. = 25°C |

Los triángulos de tipo de enlace no pueden pronosticar esas diferencias de carácter covalente o iónico. Se requiere un modelo más complicado de los enlaces para explicar las diferencias en el carácter covalente e iónico de los compuestos. Sin embargo, tal cosa sale del propósito de este libro.

## 5.13 NÚMEROS DE OXIDACIÓN

Con el triángulo de tipos de enlaces se pueden hacer deducciones de importancia en nuestra descripción de la estructura de los sólidos, en el capítulo 9. Por ahora, nos ayudará a comprender por qué es tan difícil hablar del ZnS como si contuviera iones $Zn^{2+}$ y $S^{2-}$, o enlaces covalentes polares en los que los átomos de cinc y de azufre comparten un par de electrones casi, pero no totalmente, por igual.

Como a veces es difícil diferenciar entre un compuesto iónico y uno covalente, se ha desarrollado el concepto de **número de oxidación**, o **estado de oxidación** que permite describir y manejar a los compuestos iónicos y covalentes con el mismo modelo. Los números de oxidación consideran que los compuestos iónicos y también los covalentes (exceptuando especies atómicas moleculares como el $O_2$, $Cl_2$, $P_4$ y $S_8$), son iónicos.

No importa si en realidad el compuesto contiene iones. El número de oxidación es la carga que tendría un átomo *si el compuesto fuera iónico*. Al átomo de estroncio en el $SrF_2$ y al átomo de carbono en el CO, por ejemplo, se les asignan los números de oxidación de +2, o se dice que están en el estado de oxidación +2, aun cuando uno de los compuestos es bastante iónico y el otro es principalmente covalente. Como veremos, los números de oxidación no son más que un método de contabilidad para rastrear el flujo de electrones en una reacción química.

Para los metales activos de los grupos IA y IIA, los números de oxidación describen muy bien la carga que tiene el metal en sus compuestos. Sin embargo, los metales de los grupos principales IIIA y IVA forman compuestos que tienen bastante carácter covalente. Aunque se asigne un número de oxidación de +3 al aluminio y de –1 al bromo, es erróneo suponer que el bromuro de aluminio contiene iones $Al^{3+}$ y $Br^-$. En realidad existe en forma de moléculas de $Al_2Br_6$.

El problema se agrava al pasar a la química de los metales de transición. Por ejemplo, el MnO es lo suficientemente iónico para poder considerarse como una sal que contiene iones $Mn^{2+}$ y $O^{2-}$. Por otro lado, el $Mn_2O_7$ es un compuesto covalente que hierve a temperatura ambiente. Por consiguiente, es más adecuado imaginar que el $Mn_2O_7$ contiene al manganeso en un estado de oxidación de +7, y no que contenga iones $Mn^{7+}$.

Durante muchos años se ha usado un conjunto de reglas generales para determinar el número de oxidación de un elemento:

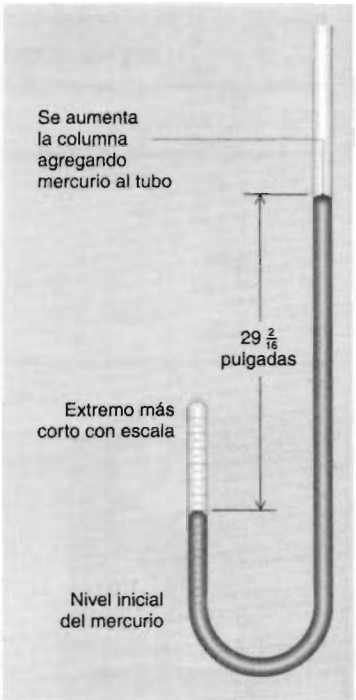



**FIGURA 6.7** La ley de Boyle se basa en los datos obtenidos en un tubo en forma de J. La temperatura y la cantidad de moles del gas son constantes. El volumen está en unidades arbitrarias, y la altura en pulgadas.

A Boyle le interesaba un fenómeno que llamó "resorte de aire." Sus experimentos se basaron en que los gases son *elásticos*: regresan a su tamaño y forma originales después de comprimirlos o estirarlos. Cuando agregaba más mercurio al extremo abierto del tubo en forma de J, observó que el aire en el extremo cerrado se comprimía y su volumen era menor.

La tabla 6.2 muestra algunos de los datos experimentales que mencionó en su libro *Nuevos experimentos físicomecánicos acerca del resorte de aire y sus efectos. . .*, publicado en 1662. La primera columna de esa tabla muestra el volumen del gas en el extremo sellado del tubo en forma de J, en unidades arbitrarias. La segunda columna señala las diferencias de alturas del mercurio en los brazos cerrado y abierto del tubo en forma de J, con aproximación de ±1/16 de pulgada. La tercera columna es el producto del volumen del gas, $V$, por la presión $P$, calculado para los datos de Boyle. La cantidad de moles de gas, y la temperatura, se mantuvieron constantes en los experimentos.

El producto de la presión por el volumen, en cualquier medición de la tabla, es igual al producto de la presión por el volumen en cualquier otra medición:

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

Esta ecuación, o su equivalente,

$$P \propto 1/V \qquad (T \text{ y } n \text{ constantes})$$

se llama hoy **ley de Boyle**.

**Pregunta de repaso**

El diámetro del tubo que usó Boyle en sus experimentos, ¿afectó los resultados que obtuvo?

**TABLA 6.2 Datos de Boyle sobre la dependencia entre el volumen y la presión de un gas**

| *Volumen* | *Presión* | $P \times V$ |
|---|---|---|
| 48 | $29\frac{2}{16}$ | $1.4 \times 10^3$ |
| 46 | $30\frac{9}{16}$ | $1.4 \times 10^3$ |
| 44 | $31\frac{15}{16}$ | $1.4 \times 10^3$ |
| 42 | $33\frac{8}{16}$ | $1.4 \times 10^3$ |
| 40 | $35\frac{5}{16}$ | $1.4 \times 10^3$ |
| 38 | 37 | $1.4 \times 10^3$ |
| 36 | $39\frac{4}{16}$ | $1.4 \times 10^3$ |
| 34 | $41\frac{10}{16}$ | $1.4 \times 10^3$ |
| 32 | $44\frac{3}{16}$ | $1.4 \times 10^3$ |
| 30 | $47\frac{1}{16}$ | $1.4 \times 10^3$ |
| ⋮ | ⋮ | ⋮ |

## 6.9 LEY DE AMONTONS

Hacia el final del siglo XVII, Gillaume Amontons, físico francés, construyó un termómetro basado en que la presión de un gas es directamente proporcional a su temperatura. Por consiguiente, la relación entre la presión y la temperatura de un gas se llama hoy **ley de Amontons**:

$$P \propto T \qquad (V \text{ y } n \text{ constantes})$$

La ley de Amontons explica por qué se recomienda ajustar la presión de los neumáticos antes de emprender un viaje. Las flexiones del neumático, al conducir, elevan en forma inevitable la temperatura del aire en el interior del neumático. Cuando esto sucede, aumenta la presión del gas en ese neumático.

Se puede demostrar la ley de Amontons con el aparato de la figura 6.8. Los datos obtenidos con ese aparato, a diversas temperaturas, se ven en la tabla 6.3.

La relación entre la temperatura y la presión de un gas permitió contar con la primera definición de cero absoluto en la escala de temperaturas. Joseph Lambert definió, en 1779, al **cero absoluto** como la temperatura a la que la presión de un gas se vuelve cero. Cuando se grafican los datos de la tabla 6.3, la presión de un gas tiende a cero cuando la temperatura aproximadamente es de –270°C, como se ve en la figura 6.9. Cuando las mediciones se hacen con más exactitud, la presión de un gas se extrapola a cero a la temperatura de –273.15°C. En consecuencia, el cero absoluto en escala centígrada es de –273.15°C.

**TABLA 6.3 Dependencia entre la presión y la temperatura de un gas**

| *Temperatura (°C)* | *Presión (lb/pulg²)* |
|---|---|
| 100 | 18.1 |
| 74 | 16.7 |
| 24 | 14.5 |
| 0 | 13.2 |
| –47 | 10.8 |

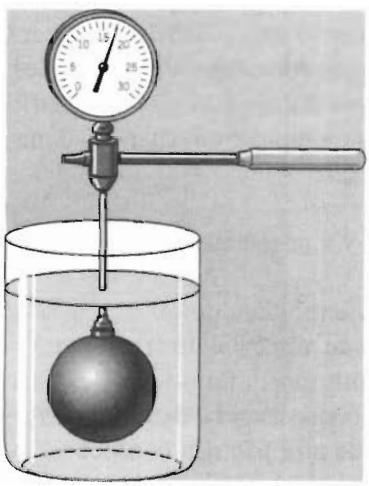


**FIGURA 6.8** El aparato para demostrar la ley de Amontons consiste en un barómetro conectado a una esfera metálica de volumen constante, que se sumerge en agua a distintas temperaturas.

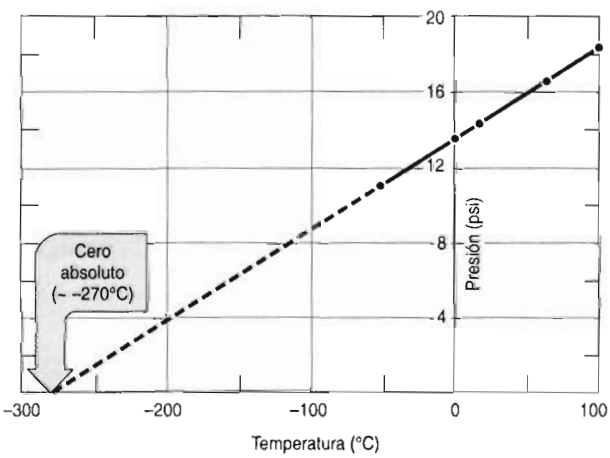



**FIGURA 6.9** Cuando se extrapolan los datos obtenidos con el aparato de la figura 6.8, para demostrar la ley de Amontons, la presión del gas tiende a cero cuando su temperatura aproximada es de –270°C.

La relación entre los datos de temperaturas y presiones de la tabla 6.3 se puede simplificar convirtiendo las temperaturas centígradas a temperaturas en la escala Kelvin:

$$T_K = T_{°C} + 273.15$$

Al hacerlo, una gráfica de temperatura en función de la presión de un gas es una recta que pasa por el origen. Dos puntos cualesquiera de esa recta se apegan, por consiguiente, a la siguiente ecuación:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Es importante recordar que esta ecuación sólo es válida cuando las temperaturas se pasan de la escala centígrada, o Celsius, a la escala Kelvin, antes de hacer los cálculos, y que el volumen del gas y su cantidad de moles deben permanecer constantes.

**Pregunta de repaso**
Si se combinan las leyes de Boyle y de Amontons, ¿cuál es la relación que resulta?

## 6.10 LEY DE CHARLES

Joseph y Etienne Montgolfier inflaron, mediante el fuego, un globo esférico de unos 10 metros de diámetro, el 5 de junio de 1783; el globo recorrió casi 2.5 km y tocó tierra. Por toda Francia se difundió la noticia del notable logro, y Jacques-Alexandre-César Charles trató de inmediato de reproducir el fenómeno. Como resultado de su trabajo con globos, Charles notó que el volumen de un gas es directamente proporcional a su temperatura, cuando se mantienen fijas la presión y la cantidad de moles del gas.

$$V \propto T \qquad (P \text{ y } n \text{ constantes})$$

Se puede usar esta relación entre temperatura y volumen de un gas, a la que se llamó **ley de Charles**, para explicar cómo funciona un globo de aire caliente. Ya desde 3 siglos antes de Cristo se sabía que un objeto flota cuando pesa menos que el fluido que desplaza. Si un gas se dilata al calentarlo, entonces determinada masa (en consecuencia, determinado peso) de aire caliente ocupa un volumen mayor que la misma masa de aire frío. En consecuencia, el aire caliente es menos denso que el aire frío. Una vez que el aire en el interior del globo se calienta lo suficiente, el peso neto del globo, más el del aire caliente en su interior, es menor que el peso de un volumen igual de aire frío, y el globo comienza a subir. Cuando se deja enfriar al aire del interior del globo, éste regresa al suelo.

Se puede demostrar la ley de Charles con el aparato de la figura 6.10. Una jeringa de 30 mL y un termómetro se introducen, a través de un tapón de hule, a un matraz que ha sido enfriado a 0°C. A continuación el matraz se saca del baño de hielo y se sumerge en uno de agua tibia. El gas del matraz se dilata al calentarse y empuja gradualmente hacia afuera al émbolo de la jeringa. El volumen total del gas en el sistema es igual al volumen del matraz más el de la jeringa. La tabla 6.4 muestra datos característicos de los que se obtienen con este aparato.

**TABLA 6.4 Dependencia entre el volumen y la temperatura de un gas**

| *Temperatura (°C)* | *Volumen (mL)* |
|---|---|
| 0 | 107.9 |
| 5 | 109.7 |
| 10 | 111.7 |
| 15 | 113.6 |
| 20 | 115.5 |
| 25 | 117.5 |
| 30 | 119.4 |
| 35 | 121.3 |
| 40 | 123.2 |

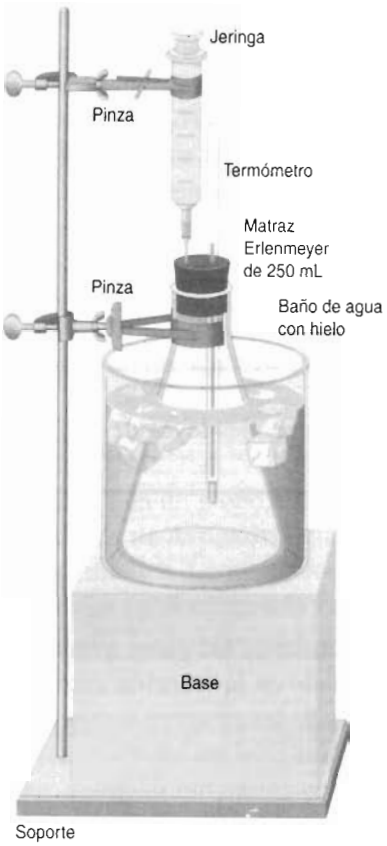



**FIGURA 6.10** La ley de Charles se puede demostrar con un aparato sencillo. Cuando se saca el matraz del baño de hielo, y se coloca en uno de agua tibia, el gas que contiene se expande y empuja hacia arriba, lentamente, el émbolo de la jeringa.

Los datos de la tabla 6.4 se grafican en la figura 6.11. Esa gráfica permite contar con otro modo de definir el cero absoluto de la escala de temperaturas. La temperatura a la cual el volumen de un gas es cero, cuando se extrapola la gráfica de volumen de un gas en función de su temperatura. Como era de esperarse, el valor del cero absoluto, obtenido extrapolando los datos de la tabla 6.4, es esencialmente igual al obtenido de la gráfica de presión en función de la temperatura, en la sección anterior. De esta manera, se puede definir con más exactitud al cero absoluto como la temperatura a la cual se extrapolan a cero la presión y el volumen de un gas.

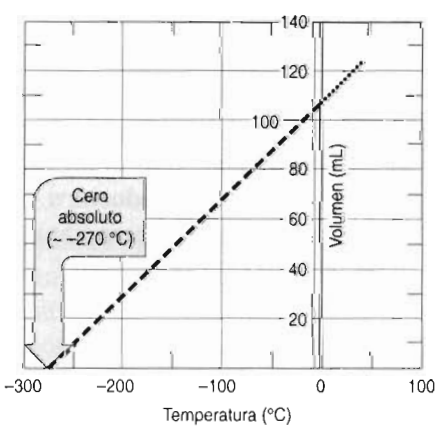



**FIGURA 6.11** Al extrapolar los datos obtenidos con el aparato de la figura 6.10, para comprobar la ley de Charles, el volumen del gas tiende a cero cuando su temperatura aproximada es de −270°C.

Cuando se convierten las temperaturas de la tabla 6.4 de Celsius a Kelvin, una gráfica del volumen de un gas en función de su temperatura es una recta que pasa por el origen. Dos puntos cualesquiera en la recta se pueden usar, por consiguiente, para deducir la siguiente ecuación, que se llama ley de Charles:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Antes de usarla, es importante no olvidar convertir las temperaturas a kelvins.

**Pregunta de repaso**
¿Podría haberse deducido la ley de Charles a partir de las leyes de Boyle o de Amontons, o es independiente de esas leyes?

## 6.11 LEY DE GAY-LUSSAC

Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) estudió el volumen de los gases que se consumen o producen en una reacción química, porque estaba interesado en la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno para formar agua. Sostenía que las mediciones de los *pesos* de hidrógeno y oxígeno consumidos en la reacción podrían estar influidos por la humedad presente en el recipiente de reacción, pero que esa humedad no afectaría los *volúmenes* de hidrógeno y oxígeno gaseosos consumidos en la reacción.

Gay-Lussac se sorprendió mucho al encontrar que se consumían 199.89 partes de hidrógeno, en volumen, por cada 100 partes de oxígeno, también en volumen. Así, parecía que el hidrógeno y el oxígeno se combinan en una relación volumétrica sencilla, de 2:1.

$$\underset{2\ \textit{volúmenes}}{\text{hidrógeno}} + \underset{1\ \textit{volumen}}{\text{oxígeno}} \longrightarrow \text{agua}$$

Gay-Lussac determinó relaciones parecidas entre números enteros, con reacciones entre otros pares de gases. También obtuvo resultados parecidos al analizar los gases emitidos al descomponer ciertas sustancias. Por ejemplo, el amoniaco se descompone y produce un volumen de hidrógeno triple que el de nitrógeno.

$$\text{amoniaco} \longrightarrow \underset{1\ \textit{volumen}}{\text{nitrógeno}} + \underset{3\ \textit{volúmenes}}{\text{hidrógeno}}$$

Gay-Lussac anunció sus resultados el 31 de diciembre de 1808, en una reunión de la Societé Philomatique de París, como la **ley de volúmenes de combinación**. Enunció esa ley como sigue: los gases se combinan entre sí en proporciones muy simples. Hoy el enunciado de la ley de Gay-Lussac es el siguiente: la relación de los volúmenes de gases consumidos o producidos en una reacción química es igual a la relación de números enteros simples, cuando la temperatura y la presión son constantes.

## 6.12 HIPÓTESIS DE AVOGADRO

La ley de Gay-Lussac de volúmenes de combinación fue anunciada sólo unos cuantos años después que John Dalton propusiera su teoría atómica. La relación entre los dos conceptos fue reconocida por primera vez, tres años después, en 1811, por Amadeo Avogadro, físico italiano.

Avogadro decía que se puede explicar la ley de Gay-Lussac de los volúmenes de combinación, suponiendo que volúmenes iguales de gases diferentes, obtenidos bajo condiciones semejantes, contienen la misma cantidad de partículas.

Por ejemplo, el HCl y el $NH_3$ se combinan en una relación de volúmenes 1:1, porque se consume una molécula de HCl por cada molécula de $NH_3$ en la reacción, y los volúmenes iguales de los gases contienen la misma cantidad de moléculas.

$$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$$

Quienquiera que haya inflado un globo no tendrá dificultad en aceptar que el volumen de un gas es proporcional a la cantidad de sus partículas.

$$V \propto n \qquad (T \text{ y } P \text{ constantes})$$

Cuanto más aire se sopla en un globo, éste crece más. Desafortunadamente con este ejemplo no se demuestra la **hipótesis de Avogadro**, que volúmenes iguales de *gases diferentes* contienen la misma cantidad de partículas. La mejor forma de demostrar la validez de la hipótesis es medir la cantidad de moléculas en determinado volumen de gases distintos, que se puede hacer con el aparato de la figura 6.12. La temperatura y la presión se mantienen constantes.

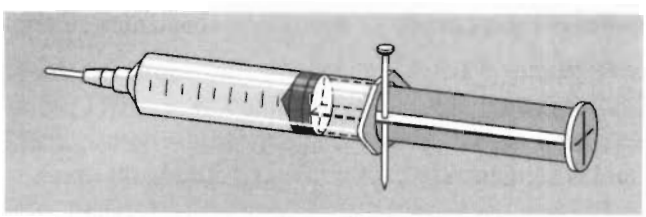


**FIGURA 6.12** Aparato para demostrar la hipótesis de Avogadro.

Se perfora un pequeño agujero a través del émbolo de una jeringa de plástico de 50 mL. Se mete el émbolo en la jeringa, y ésta se sella con una tapa. A continuación se saca de la jeringa, hasta que indica que el volumen es 50 mL, y se introduce un alfiler o clavo por el agujero del émbolo, para que no regrese al fondo de la jeringa. A continuación se pesa la jeringa "vacía", se llena con 50 mL de un gas y se vuelve a pesar. La diferencia entre las mediciones es la masa de 50 mL del gas.

En la tabla 6.5 se ven los resultados de experimentos con 6 gases. La cantidad de moléculas en una muestra de 50 mL de cualquiera de los gases se puede calcular a partir de la masa de la muestra, la masa molecular del gas y la cantidad de moléculas en una mol. Por ejemplo, veamos el siguiente cálculo de la cantidad de moléculas de $H_2$ en 50 mL de hidrógeno gaseoso:

$$0.005\ \cancel{g\ H_2} \times \frac{1\ \cancel{mol}\ H_2}{2.02\ \cancel{g\ H_2}} \times \frac{6.02 \times 10^{23}\ \text{moléculas}}{1\ \cancel{mol}} = 1 \times 10^{21}\ H_2\ \text{moléculas}$$

En la última columna de la tabla 6.5 están los resultados obtenidos al repetir los cálculos con cada gas. La cantidad de cifras significativas en el resultado cambia de uno a otro cálculo, pero la cantidad de moléculas en cada muestra es la misma, dentro del error experimental. Por tanto, la conclusión es que volúmenes iguales de gases diferentes, medidos bajo las mismas condiciones de temperatura y presión, sí contienen la misma cantidad de partículas.

**TABLA 6.5 Datos experimentales de la masa de muestras de 50 mL de gases distintos. (*T* y *P* son constantes)**

| *Compuesto* | *Masa de 50 mL de gas (g)* | *Masa molecular del gas (g/mol)* | *Cantidad de moléculas en 50 mL del gas* |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | 0.005 | 2.02 | $1 \times 10^{21}$ |
| $N_2$ | 0.055 | 28.01 | $1.2 \times 10^{21}$ |
| $O_2$ | 0.061 | 32.00 | $1.1 \times 10^{21}$ |
| $CO_2$ | 0.088 | 44.01 | $1.2 \times 10^{21}$ |
| $C_4H_{10}$ | 0.111 | 58.12 | $1.15 \times 10^{21}$ |
| $CCl_2F_2$ | 0.228 | 120.91 | $1.14 \times 10^{21}$ |

## 6.13 LA ECUACIÓN DEL GAS IDEAL

Hasta ahora hemos descrito a los gases en función de cuatro variables: presión, $P$, volumen, $V$, temperatura, $T$ y cantidad de moles, $n$. En este capítulo hemos descrito 5 relaciones entre pares de esas variables. En cada caso se dejaron cambiar dos de las variables, manteniendo constantes las otras dos. Por ejemplo, en el neumático de bicicleta se demostró que la presión de un gas es directamente proporcional a la cantidad de moles del gas cuando se mantienen constantes su temperatura y volumen:

$$P \propto n \qquad (T \text{ y } V \text{ constantes})$$

Otras relaciones entre pares de variables son las siguientes:

| | | |
|---|---|---|
| Ley de Boyle: | $P \propto 1/V$ | ($T$ y $n$ constantes) |
| Ley de Amontons | $P \propto T$ | ($V$ y $n$ constantes) |
| Ley de Charles: | $V \propto T$ | ($P$ y $n$ constantes) |
| Hipótesis de Avogadro | $V \propto n$ | ($P$ y $T$ constantes) |

Cada una de estas relaciones es un caso especial de una relación más general, llamada **ecuación del gas ideal**.

$$PV = nRT$$

En esta ecuación $R$ es una constante de proporcionalidad llamada **constante del gas ideal**, y $T$ es la temperatura absoluta. El valor de $R$ depende de las unidades con las que se expresan las cuatro variables, $P$, $V$, $n$ y $T$. Por convención, se suele usar el siguiente conjunto de unidades:

| | |
|---|---|
| $P$ en atmósferas | $T$ en kelvins |
| $V$ en litros | $n$ en moles |

De acuerdo con la ley del gas ideal, el producto de la presión por el volumen de un gas, dividido entre el producto de la cantidad del gas por la temperatura absoluta, es una constante:

$$\frac{PV}{nT} = R$$

Se puede calcular el valor de $R$ a partir de datos experimentales parecidos a los que presentamos en la tabla 6.4. En los experimentos se mantienen constantes la cantidad de moles del gas y su

presión. Se ve que, para exactamente 1 mol de gas a 1.0000 atm y 0°C (condiciones **normales** de temperatura y presión), el volumen es de 22.414 L. En consecuencia, $R$ se calcula con la siguiente ecuación:

$$\frac{(1.0000 \text{ atm})(22.414 \text{ L})}{(1.0000 \text{ mol})(273.15 \text{ K})} = \mathbf{0.082057 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K}}$$

Para la mayor parte de los cálculos de gas ideal bastan 4 cifras significativas. Por tanto, el valor de la constante del gas ideal es de 0.08206 L · atm/mol · K.

## 6.14 CÁLCULOS CON LA LEY DEL GAS IDEAL: PARTE I

Con la ley del gas ideal se puede calcular el valor de cualquiera de las variables que describen a un gas, a partir de valores conocidos de las otras tres.

### Ejercicio 6.3

Muchos gases que se usan en el laboratorio se manejan en cilindros de gas comprimido, donde se almacenan a grandes presiones. Calcule la masa de $O_2$ que se puede guardar a 21°C y 170 atm en un cilindro de 60.0 L de volumen.

**Solución**

Para este problema se conocen 3 de las 4 variables en la ecuación del gas ideal. Se conoce la presión, 170 atm, el volumen, 60.0 L y la temperatura, 21°C del gas, como se ve en la figura 6.13. Esto parece indicar que la ecuación del gas ideal desempeña un papel importante en la solución de este problema.

$$PV = nRT$$

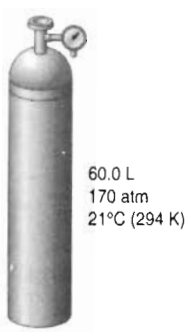



**FIGURA 6.13** Un cilindro de gas comprimido.

Para poder usar esta ecuación hay que convertir la temperatura, de°C a K:

$$T_K = T_{°C} + 273 = 294 \text{ K}$$

A continuación sustituimos los datos en la ecuación del gas ideal:

$$(170 \text{ atm})(60.0 \text{ L}) = (n)(0.08206 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K})(294 \text{ K})$$

para despejar de ella la cantidad de moles de gas en el cilindro:

$$n = \frac{(170 \cancel{\text{atm}})(60.0 \cancel{\text{L}})}{(0.08206 \cancel{\text{L} \cdot \text{atm}}/\text{mol} \cdot \cancel{\text{K}})(294 \cancel{\text{K}})} = 423 \text{ mol}$$

A continuación, con la masa de una mol de $O_2$ se calcula la cantidad de gramos de oxígeno que se pueden guardar en el cilindro:

$$423\ \cancel{\text{mol } O_2} \times \frac{32.00\ \text{g } O_2}{1\ \cancel{\text{mol } O_2}} = \mathbf{1.35 \times 10^4\ g\ O_2}$$

Según estos cálculos, en un cilindro de 60.0 L de gas comprimido a 21°C y 170 atm, se pueden guardar 13.5 kilogramos de $O_2$.

La clave para resolver los problemas de gas ideal está, con frecuencia, en reconocer lo que se conoce, y en decidir cómo se usará la información.

## Ejercicio 6.4

Calcule la masa del aire en un globo de aire caliente de $4.00 \times 10^5$ L, cuando la temperatura del gas es de 30°C, y su presión de 748 mmHg. Suponga que el aire de la atmósfera es una mezcla de unos 78% de $N_2$ (28.0 g/mol), 21% de $O_2$ (32.0 g/mol) y 1% de Ar (39.9 g/mol) en volumen y que, en consecuencia, tiene una masa molecular promedio aproximada de 29.0 g/mol.

**Solución**

Se conocen la presión, 748 mmHg, el volumen, $4.00 \times 10^5$ L, y la temperatura, 30°C del gas, como se ve en la figura 6.14. Por consiguiente se puede proponer el uso de la ecuación del gas ideal, para calcular la cantidad de moles de gas en el interior del globo.

$$PV = nRT$$

**FIGURA 6.14** Globo de aire caliente.

Sin embargo, antes hay que expresar la presión en atmósferas:

$$748\ \cancel{\text{mmHg}} \times \frac{1\ \text{atm}}{760\ \cancel{\text{mmHg}}} = 0.984\ \text{atm}$$

y la temperatura en kelvins:

$$T_K = T_{°C} + 273 = 303\ \text{K}$$

A continuación podemos sustituir la información en la ecuación del gas ideal, y despejar la variable que desconocemos:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0.984\ \cancel{\text{atm}})(4.00 \times 10^5\ \cancel{\text{L}})}{(0.08206\ \cancel{\text{L}\cdot\text{atm}}/\text{mol}\cdot\cancel{\text{K}})(303\ \cancel{\text{K}})} = 1.58 \times 10^4\ \text{mol}$$

Entonces podemos regresar y replantear el problema para ver si hemos avanzado algo en su solución.

En el problema se pide la masa de aire dentro del globo, que se puede calcular con la cantidad de moles del gas y la masa molecular promedio de ese gas.

$$1.58 \times 10^4\ \cancel{\text{mol}} \times \frac{29.0\ \text{g}}{1\ \cancel{\text{mol}}} = \mathbf{4.58 \times 10^5\ g}$$

De esta manera, el globo contiene un poco más de 450 kg de aire.

La ecuación del gas ideal se puede aplicar hasta en problemas donde no parece solicitarse una de las variables de esa ecuación.

## Ejercicio 6.5

Calcule la masa molecular del butano, si 0.5813 g del gas llena un balón de 250.0 mL a 24.4°C de temperatura y 742.6 mmHg de presión.

**Solución**

Se conocen la presión (742.6 mmHg), el volumen (250.0 mL) y la temperatura (24.4°C) de un gas, como se ve en la figura 6.15. Por tanto, podríamos comenzar calculando la cantidad de moles de gas en la muestra. Para hacerlo necesitamos convertir la presión, el volumen y la temperatura a las unidades adecuadas.

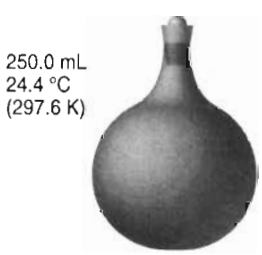



**FIGURA 6.15** Balón lleno de butano, con un tapón.

$$742.6\ \cancel{\text{mmHg}} \times \frac{1\ \text{atm}}{760.0\ \cancel{\text{mmHg}}} = 0.9771\ \text{atm}$$

$$250.0\ \cancel{\text{mL}} \times \frac{1\ \text{L}}{1000\ \cancel{\text{mL}}} = 0.2500\ \text{L}$$

$$T_K = T_{°C} + 273.15 = 297.6\ \text{K}$$

Al despejar la cantidad de moles del gas y sustituir los valores conocidos de presión, volumen y temperatura en la ecuación, se obtiene el siguiente resultado:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0.9771\ \cancel{\text{atm}})(0.2500\ \cancel{\text{L}})}{(0.08206\ \cancel{\text{L}\cdot\text{atm}}/\text{mol}\cdot\cancel{\text{K}})(297.6\ \cancel{\text{K}})} = \mathbf{0.01000\ mol}$$

En el problema se pide la masa molecular del gas. En este punto se conocen su masa y la cantidad de moles en la muestra. Por consiguiente, la masa molecular del butano se puede calcular dividiendo la masa de la muestra entre la cantidad de moles de gas en ella:

$$\frac{0.5813 \text{ g}}{0.01000 \text{ mol}} = \mathbf{58.13\ g/mol}$$

La masa molecular del butano es, en consecuencia, de 58.13 g/mol.

La ecuación del gas ideal hasta se puede usar en problemas que parecen no tener datos suficientes.

## Ejercicio 6.6

Calcule la densidad del $O_2$ gaseoso, en gramos por litro, a 0°C y 1.00 atm.

**Solución**

Esta vez sólo contamos con datos sobre dos de las variables en la ecuación del gas ideal:

$$P = 1.00 \text{ atm} \qquad T = 0°\text{C}$$

¿Qué se puede calcular a partir de esta información? Una forma de contestar esta pregunta es reordenar la ecuación del gas ideal, poniendo los datos en un lado, y las incógnitas en el otro:

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

Ahora, se tiene suficiente información para calcular la cantidad de moles de gas por litro:

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = \frac{(1.00\ \cancel{\text{atm}})}{(0.08206\ \text{L} \cdot \cancel{\text{atm}}/\text{mol} \cdot \cancel{\text{K}})(273\ \cancel{\text{K}})} = \mathbf{0.0446\ mol\ O_2/L}$$

En el problema se pide la densidad, en gramos por litro. Como ya conocemos la cantidad de moles de $O_2$ por litro, se puede usar la masa molecular del $O_2$ para calcular la cantidad de gramos por litro.

$$\frac{0.0446\ \cancel{\text{mol O}_2}}{1\ \text{L}} \times \frac{32.00\ \text{g O}_2}{1\ \cancel{\text{mol O}_2}} = \mathbf{1.43\ g\ O_2/L}$$

La densidad del $O_2$ gaseoso, a 0°C y 1.00 atm es, en consecuencia, de 1.43 g/L.

## Ejercicio 6.7

Explique por qué suben los globos llenos de helio, a temperatura ambiente (21°C) y a 1.00 atm, mientras que los llenos con $CO_2$ en las mismas condiciones bajan.

**Solución**

La hipótesis de Avogadro parece indicar que volúmenes iguales de gases diferentes, a la misma temperatura y presión, contienen la misma cantidad de partículas de gas. Pero esta hipótesis no es más que un caso especial de la ley del gas ideal, según la cual la cantidad de moles de gas, por litro, a temperatura ambiente (21°C) y 1 atm, no depende de la identidad del gas.

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = \frac{(1.00\ \cancel{\text{atm}})}{(0.08206\ \text{L} \cdot \cancel{\text{atm}}/\text{mol} \cdot \cancel{\text{K}})(294\ \cancel{\text{K}})} = \mathbf{0.0414\ mol/L}$$

Sin embargo, la cantidad de gramos por litro sí depende de la masa de una mol de cada gas. El helio es menos denso que el aire, mientras que el $CO_2$ es más denso:

$$d_{\text{He}} = \frac{0.0414\ \cancel{\text{mol}}}{1\ \text{L}} \times \frac{4.00\ \text{g He}}{1\ \cancel{\text{mol}}} = \mathbf{0.166\ g\ He/L}$$

$$d_{\text{aire}} = \frac{0.0414\ \cancel{\text{mol}}}{1\ \text{L}} \times \frac{29.0\ \text{g aire}}{1\ \cancel{\text{mol}}} = \mathbf{1.20\ g\ aire/L}$$

$$d_{CO_2} = \frac{0.0414\ \cancel{\text{mol}}}{1\ \text{L}} \times \frac{44.0\ \text{g}\ CO_2}{1\ \cancel{\text{mol}}} = \mathbf{1.82\ g\ CO_2/L}$$

Por todo lo anterior, un globo lleno de helio pesa bastante menos que el aire que desplaza, y sube. Por otra parte, un globo lleno de $CO_2$, pesa más que el aire que desplaza y en consecuencia baja.

**Pregunta de repaso**

Use la diferencia entre las masas moleculares promedio del aire (29.0 g/mol) y el agua (18.0 g/mol) para explicar por qué 1 L de aire seco pesa más que 1 L de aire saturado con vapor de agua.

## 6.15 CÁLCULOS CON LA LEY DEL GAS IDEAL: PARTE II

Con frecuencia, en los problemas de ley del gas ideal, se pide deducir lo que sucede cuando se hacen uno o más cambios en las variables que describen al gas. El método más poderoso para resolver esos problemas se basa en el hecho de que la constante del gas ideal es, en efecto, una constante.

Comenzaremos despejando esa constante de la ecuación del gas ideal:

$$R = \frac{PV}{nT}$$

Así, la relación $PV/nT$, bajo cualquier conjunto de condiciones, debe ser igual a la relación bajo cualquier otro conjunto de condiciones.

$$\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2}$$

En consecuencia, se sustituyen los valores conocidos de presión, temperatura, volumen y cantidad de gas en la ecuación, y se despeja la incógnita correspondiente.

## Ejercicio 6.8

Una muestra de $NH_3$ gaseoso llena un recipiente de 27.0 L a –15°C y 2.58 atm. Calcule el volumen del gas a 21°C y 751 mmHg.

**Solución**

Podemos comenzar haciendo una lista de lo que se conoce y lo que no se conoce en el sistema:

| *Condiciones iniciales* | *Condiciones finales* |
|---|---|
| $P_1 = 2.58$ atm | $P_2 = 751$ mmHg |
| $V_1 = 27.0$ L | $V_2 = ?$ |
| $T_1 = -15°C$ | $T_2 = 21°C$ |
| $n_1 = ?$ | $n_2 = ?$ |

Pasamos los datos a un conjunto consistente de unidades, para aplicar la ecuación del gas ideal:

| *Condiciones iniciales* | *Condiciones finales* |
|---|---|
| $P_1 = 2.58$ atm | $P_2 = 0.988$ atm |
| $V_1 = 27.0$ L | $V_2 = ?$ |
| $T_1 = 258$ K | $T_2 = 294$ K |
| $n_1 = ?$ | $n_2 = ?$ |

Entonces podremos sustituir los datos en la siguiente ecuación:

$$\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2}$$

Al hacerlo, llegamos a una ecuación con tres incógnitas: $n_1$, $n_2$ y $V_2$.

$$\frac{(2.58 \text{ atm})(27.0 \text{ L})}{(n_1)(258 \text{ K})} = \frac{(0.988 \text{ atm})(V_2)}{(n_2)(294 \text{ K})}$$

Es imposible resolver una ecuación con tres incógnitas. Pero si repasamos con cuidado el problema veremos que la cantidad de moles de $NH_3$ es igual antes y después del cambio de temperatura y de presión:

$$n_1 = n_2$$

Al sustituir esta igualdad en la ecuación anterior se obtiene lo siguiente:

$$\frac{(2.58 \text{ atm})(27.0 \text{ L})}{(n_1)(258 \text{ K})} = \frac{(0.988 \text{ atm})(V_2)}{(n_2)(294 \text{ K})}$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación por $n_1$ se obtiene una ecuación con una incógnita.

$$\frac{(2.58 \text{ atm})(27.0 \text{ L})}{(258 \text{ K})} = \frac{(0.988 \text{ atm})(V_2)}{(294 \text{ K})}$$

Por consiguiente, despejamos la única incógnita que quedaba:

$$V_2 = \frac{(2.58 \cancel{\text{atm}})(27.0 \text{ L})(294 \cancel{\text{K}})}{(258 \cancel{\text{K}})(0.988 \cancel{\text{atm}})} = \mathbf{80.3 \text{ L}}$$

Según estos cálculos, el volumen de gas aumenta de 27.0 L a –15°C y 2.58 atm a 80.3 L a 21°C y 751 mmHg.

## 6.16 LEY DE DALTON DE LAS PRESIONES PARCIALES

En el libro *CRC Handbook of Chemistry and Physics* se dice que la atmósfera tiene 78.084% de $N_2$, 20.946% de $O_2$, 0.934% de Ar y 0.033% de $CO_2$ en volumen, después de haberle eliminado el vapor de agua. ¿Qué lo hace pensar esto?; ¿cree que sólo el 20.946% del espacio donde está contiene $O_2$?; ¿o cree que la atmósfera en su habitación es una mezcla de gases más o menos homogénea?

En la sección 6.5 dijimos que los gases se expanden y llenan sus recipientes. Por tanto, el volumen de $O_2$ en su cuarto es igual al del $N_2$. Ambos gases se expanden y llenan la habitación.

¿Y qué hay de la presión de los distintos gases en un lugar. La presión del $O_2$ en la atmósfera, ¿es la misma que la del $N_2$? Podemos contestar esto reordenando como sigue la ecuación del gas ideal:

$$P = n \times \frac{RT}{V}$$

Según la ecuación, la presión de un gas es proporcional a la cantidad de moles del mismo, si se mantienen constantes su temperatura y volumen. Como la temperatura y el volumen del $O_2$ y el $N_2$ de la atmósfera son iguales, la presión de cada gas es proporcional a la cantidad de moles del mismo. En vista de que en la atmósfera hay más $N_2$ que $O_2$, la contribución del $N_2$ a la presión total de la atmósfera es mayor que la del $O_2$.

John Dalton fue quien primero se dio cuenta que la presión total de una mezcla de gases es igual a la suma de las contribuciones de los componentes de la mezcla. La parte de la presión total de una mezcla que se debe a un componente se llama **presión parcial** del componente. La **ley de Dalton de las presiones parciales** dice que la presión total ($P_T$) de una mezcla de gases es la suma de las presiones parciales de sus componentes:

$$P_T = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots$$

### Ejercicio 6.9

Calcule la presión total de una mezcla que contiene 1.00 g de $H_2$ y 1.00 g de He en un recipiente de 5.00 L, a 21°C.

**Solución**

Como siempre, comenzamos haciendo una lista de lo que se conoce del problema:

$$V = 5.00 \text{ L} \qquad T = 21°\text{C}$$

Sin embargo, también conocemos las masas del $H_2$ y el He en el recipiente, por lo que podemos calcular la cantidad de moles de cada gas:

$$1.00 \text{ g } H_2 \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2.016 \text{ g } H_2} = 0.496 \text{ mol } H_2$$

$$1.00 \text{ g He} \times \frac{1 \text{ mol He}}{4.003 \text{ g He}} = 0.250 \text{ mol He}$$

Como ya conocemos el volumen, la temperatura y la cantidad de moles de cada componente de la mezcla, podemos calcular las presiones parciales del $H_2$ y del He. Comenzaremos por reordenar como sigue la ecuación del gas ideal:

$$P = \frac{nRT}{V}$$

A continuación aplicamos esa ecuación para calcular la presión parcial de cada gas:

$$P_{hidrógeno} = \frac{(0.496\ \cancel{mol}\ H_2)(0.08206\ \cancel{L} \cdot atm/\cancel{mol \cdot K})(294\ \cancel{K})}{(5.00\ \cancel{L})} = \mathbf{2.39\ atm}$$

$$P_{helio} = \frac{(0.250\ \cancel{mol}\ He)(0.08206\ \cancel{L} \cdot atm/\cancel{mol \cdot K})(294\ \cancel{K})}{(5.00\ \cancel{L})} = \mathbf{1.21\ atm}$$

La presión total de la mezcla es la suma de las presiones parciales de los dos componentes:

$$P_T = P_{hidrógeno} + P_{helio} = \mathbf{3.60\ atm}$$

Dalton dedujo la ley de las presiones parciales partiendo de sus trabajos sobre la cantidad de vapor de agua que puede absorber el aire a distintas temperaturas. Por consiguiente, es lógico que esta ley se use con más frecuencia para hacer correcciones por la cantidad de agua que contiene un gas cuando se recolecta desplazando el agua de un recipiente. Supongamos, por ejemplo, que se desea recolectar una muestra de $O_2$ preparada calentando el clorato de potasio hasta su descomposición:

$$2\ KClO_3(s) \longrightarrow 2\ KCl(s) + 3\ O_2(g)$$

El gas que se desprende de la reacción se puede recolectar llenando un matraz con agua, invirtiéndolo en un recipiente con agua y dejando que el gas burbujee en su interior.

Como algo del agua en el matraz se evaporará durante el experimento, el gas que se junta en el matraz será una mezcla de $O_2$ y de vapor de agua. La presión total del gas es la suma de las presiones parciales de los dos componentes:

$$P_T = P_{oxígeno} + P_{agua}$$

La presión total de la mezcla debe ser igual a la presión atmosférica. Si fuera mayor, el gas empujaría al agua, sacándola del recipiente. Si fuera menor, succionaría al agua, que entraría al recipiente. Si tuviéramos algún método para estimar la presión parcial del agua en el sistema, con él podríamos calcular la presión parcial del oxígeno gaseoso.

La presión parcial de un líquido en el gas que se recolecta en un recipiente cerrado, sobre ese líquido, se llama **presión de vapor** del líquido. La tabla B.3 en el apéndice muestra la presión de vapor del agua a diversas temperaturas. Si conociéramos la temperatura a la que se recolecta el gas por desplazamiento de agua, y si suponemos que el gas está saturado con vapor de agua a esa temperatura, podremos calcular la presión parcial del gas restando la presión parcial del agua de la presión total de la mezcla de gases recolectada en el experimento.

## Ejercicio 6.10

Calcule la cantidad de gramos de $O_2$ que se puede recolectar desplazando agua de una botella de 250 mL, a 21°C y 746.2 mmHg.

**Solución**

Con frecuencia conviene desarrollar un problema desde el final hasta el principio. En este caso, la finalidad es la masa del $O_2$ en la botella. Para llegar a ella se necesita calcular la cantidad de moles de $O_2$ en la muestra. A su vez, para hacerlo, se necesita conocer la presión, el volumen y la temperatura del $O_2$. Ya conocemos algo de los datos, como se ve en la figura 6.16. Conocemos el volumen del $O_2$, porque un gas se expande y llena su recipiente; también conocemos la temperatura del $O_2$, pero no conocemos su presión:

$$V_{\text{oxígeno}} = 250 \text{ mL} \qquad T_{\text{oxígeno}} = 21°\text{C} \qquad P_{\text{oxígeno}} = ?$$

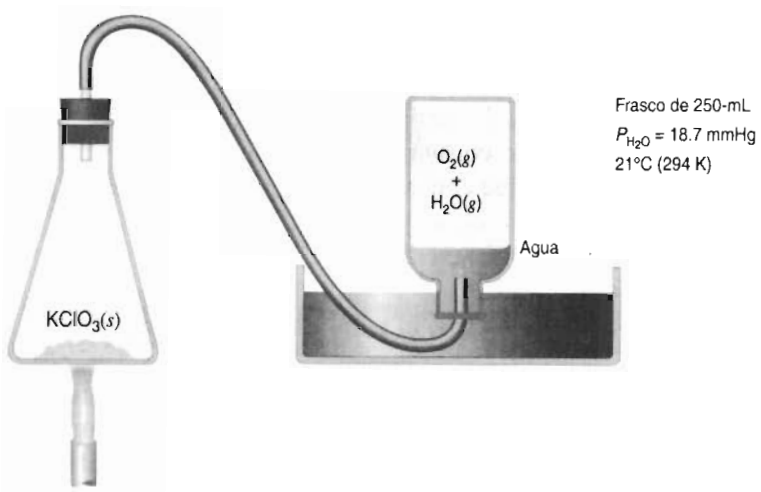



**FIGURA 6.16** Los gases como el $O_2$, que no son muy solubles en agua, se pueden recolectar desplazando el agua del interior de un recipiente.

Todo lo que conocemos es la *presión total* del oxígeno y del vapor de agua que se juntan en el interior de la botella.

$$P_T = P_{\text{oxígeno}} + P_{\text{agua}} = 746.2 \text{ mmHg}$$

En la tabla B.3 se ve que la presión de vapor de agua a 21°C es de 18.7 mmHg. Si suponemos que el gas recolectado en el experimento está saturado con vapor de agua, podremos escribir lo siguiente:

$$P_T = P_{\text{oxígeno}} + P_{\text{agua}}$$
$$746.2 \text{ mmHg} = P_{\text{oxígeno}} + 18.7 \text{ mmHg}$$

En otras palabras, la presión parcial del $O_2$ debe ser 18.7 mmHg menor que la presión total en la botella:

$$P_{\text{oxígeno}} = 746.2 \text{ mmHg} - 18.7 \text{ mmHg} = 727.5 \text{ mmHg}$$

Ya conocemos la presión, 727.5 mmHg, el volumen, 250 mL y la temperatura, 21°C, del $O_2$ recolectado en el experimento. Una vez pasadas las mediciones a las unidades adecuadas podremos aplicar la ecuación del gas ideal para calcular la cantidad de moles de $O_2$ recolectadas:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0.9572\ \cancel{\text{atm}})(0.250\ \cancel{\text{L}})}{(0.08206\ \cancel{\text{L}}\cdot\cancel{\text{atm}}/\text{mol}\cdot\cancel{\text{K}})(294\ \cancel{\text{K}})} = 0.00992 \text{ mol } O_2$$

Tenemos ahora la información suficiente para calcular la cantidad de gramos de $O_2$ recolectados:

$$0.00992 \text{ mol } O_2 \times \frac{32.00 \text{ g } O_2}{1 \text{ mol}} = 0.317 \text{ g } O_2$$

## 6.17 LA TEORÍA CINÉTICO-MOLECULAR

Las observaciones experimentales sobre el comportamiento de los gases, que hemos descrito hasta ahora, se pueden explicar con un modelo teórico llamado **teoría cinético-molecular**, o **teoría cinética de los gases**. Esta teoría se basa en los siguientes postulados o hipótesis:

1. Los gases están formados por una gran cantidad de partículas, que se comportan como objetos esféricos duros, en un estado de movimiento constante y aleatorio.
2. Las partículas se mueven en línea recta hasta que chocan con otras partículas o con las paredes del recipiente.
3. Las partículas son mucho más pequeñas que las distancias entre ellas. La mayor parte del volumen de un gas es, en consecuencia, espacio vacío.
4. No hay fuerza de atracción entre las partículas de gas, ni entre esas partículas y las paredes del recipiente.
5. Los choques o colisiones entre las partículas de gas o entre ellas y las paredes del recipiente son perfectamente elásticas. Se puede transferir energía de una a otra partícula durante un choque, pero la energía cinética total de las partículas después de la colisión es igual que antes de ella.
6. La energía cinética promedio de un conjunto de partículas de gas depende de la temperatura del gas, y de nada más.

Las hipótesis anteriores se pueden ilustrar con el aparato que se ve en la figura 6.17, formado por una placa de vidrio rodeada por paredes, y montada sobre un motor vibratorio. Sobre la placa se coloca un puñado de balines de acero, que representan a las partículas de gas.

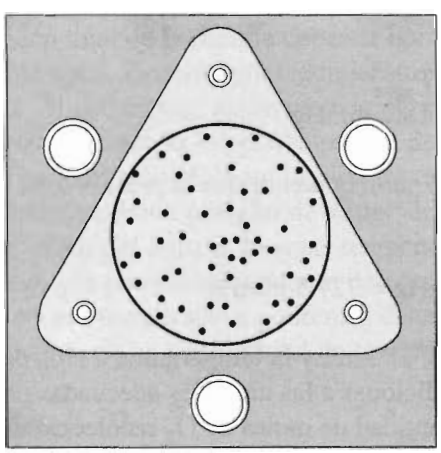


**FIGURA 6.17** Se pueden ilustrar los 6 postulados de la teoría cinético-molecular con un simulador de dinámica molecular.

Cuando se enciende el motor, la placa de vidrio vibra y hace que los balines tengan un movimiento constante y aleatorio (postulado 1). Cada balín se mueve en línea recta, hasta chocar con otro o con las paredes del recipiente (postulado 2). Aunque los choques son frecuentes, la distancia promedio entre los balines es mucho mayor que el diámetro de ellos (postulado 3). No

hay fuerza de atracción entre los balines individuales, ni entre ellos y las paredes del recipiente (postulado 4).

Los choques que suceden en el aparato son muy distintos a los que hay cuando una pelota de hule se deja caer sobre el piso. Esos choques son *inelásticos*, como se ve en la figura 6.18. Cada vez que la pelota golpea al piso se pierde una parte de su energía, hasta que al final rueda y se detiene. Sin embargo, en nuestro aparato los choques son perfectamente *elásticos*. Los balines tienen la misma energía cinética, en promedio, después de una colisión que antes que ella (postulado 5).

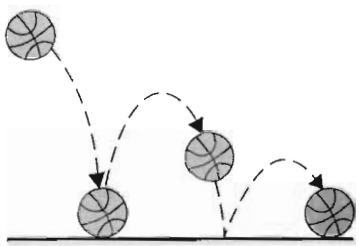


**FIGURA 6.18** La mayor parte de los choques comunes son inelásticos. Por ejemplo, se transfiere algo de energía cada vez que una pelota choca contra el suelo.

Todo objeto en movimiento tiene una **energía cinética**, que se define como la mitad del producto de su masa por el cuadrado de su velocidad:

$$EC = \tfrac{1}{2}mv^2$$

Siempre, algunos de los balines del aparato se mueven con más rapidez que otros, pero se puede describir al sistema mediante una *energía cinética promedio*. Al incrementar la "temperatura" del sistema, aumentando las vibraciones del motor, vemos que se eleva la energía cinética de los balines (postulado 6).

**Pregunta de repaso**

En la teoría cinética se supone que la temperatura de un gas, a escala macroscópica, es directamente proporcional a la energía cinética promedio de las partículas, a escala atómica. Use esta hipótesis para explicar lo que sucede a las partículas de un gas cuando aumenta la temperatura de éste.

Hemos descrito a los sistemas gaseosos en función de una energía cinética "promedio". Al usar el término "promedio" queremos decir que no todas las partículas se mueven con la misma energía cinética. Hay algunas que se deben mover con menor energía cinética, y otras con más rapidez que el promedio. En otras palabras, hay una distribución de energías cinéticas entre las partículas. Los choques de partículas rápidas con otras más lentas dan siempre como resultado una transferencia de energía de la partícula rápida a la lenta. En un volumen de 1 mililitro de gas a 1 atm de presión y a temperatura ambiente suceden unas $10^{27}$ colisiones por segundo. Esto asegura que hay un intercambio continuo, tanto de energías cinéticas como de velocidades, entre las partículas de un gas. En todo momento hay algunas partículas que se mueven con mucha lentitud, hay algunas que se mueven con mucha rapidez, y el grueso de todas tienen velocidades, y en consecuencia energías cinéticas, entre los dos extremos.

En la figura 6.19 se ve una gráfica de la cantidad relativa de partículas que poseen determinada energía cinética, en el eje $y$, en función de dicha energía cinética, en el eje $x$. Cuando aumenta la temperatura, también lo hace la cantidad de partículas que tienen mayor energía

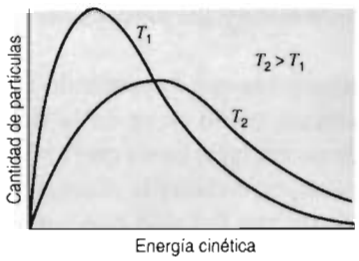



**FIGURA 6.19** De acuerdo con la teoría cinético-molecular, la energía cinética promedio de un gas es proporcional a su temperatura, y a nada más. Sin embargo, a determinada temperatura, algunas de las partículas del gas se mueven con más rapidez que otras.

cinética, como se ve en esa figura, por el desplazamiento de la curva de distribución hacia la derecha. La distribución de energías cinéticas tiene una influencia apreciable sobre varias de las propiedades que interesan a los químicos. Por ejemplo, como veremos más adelante, se pueden considerar a los líquidos en el modelo cinético, y se puede describir la evaporación de los líquidos para formar gases, en términos similares a los que se usan para describir a los gases. Se puede racionalizar el efecto de la temperatura sobre las propiedades químicas y físicas en función de partículas que tienen una distribución de energías cinéticas.

## 6.18 EXPLICACIÓN DE LAS LEYES DE LOS GASES CON LA TEORÍA CINÉTICO-MOLECULAR

Se puede aplicar la teoría cinético-molecular para explicar cada una de las leyes de los gases, determinada experimentalmente. La presión de un gas es el resultado de los choques entre las partículas del gas y las paredes de su recipiente. Cada vez que una partícula de gas choca con la pared, ejerce sobre ella una fuerza. La frecuencia de los choques con las paredes, y la energía cinética del gas, determinan la magnitud de la fuerza. Como la presión es fuerza por unidad de área, un cambio en la fuerza o en el área da como resultado un cambio en la presión.

### Relación entre $P$ y $n$ ($T$ y $V$ constantes)

Si la temperatura se mantiene constante, la energía cinética promedio de las partículas de gas permanece invariable. Si el volumen se mantiene constante, el área permanece igual. Cualquier incremento en la cantidad de partículas de gas en el recipiente hace aumentar la frecuencia de colisiones con las paredes, y en consecuencia, la presión del gas.

### Ley de Amontons ($P \propto T$; $n$ y $V$ constantes)

El último postulado de la teoría cinético-molecular dice que la energía cinética promedio de una partícula sólo depende de la temperatura del gas. Así, la energía cinética promedio de las partículas del gas se eleva a medida que se calienta el gas. Como la masa de las partículas es constante, su energía cinética sólo puede incrementarse si aumenta la velocidad media de las partículas. Mientras las partículas se muevan con más rapidez al chocar con la pared, la fuerza que ejercen sobre ella será mayor, y también lo será la frecuencia de esos choques. En vista de que el volumen se mantiene constante, el área es constante. Como la fuerza por choque y la cantidad de choques se incrementan a medida que aumenta la temperatura, también debe elevarse la presión del gas.

### Ley de Boyle ($P \propto 1/V$; $T$ y $n$ constantes)

Los gases se pueden comprimir porque la mayor parte de su volumen es espacio vacío. Si comprimimos un gas sin cambiar su temperatura, la energía cinética promedio de sus partículas per-

manece invariable. No hay cambio en la velocidad con la que se mueven las partículas, pero la superficie del recipiente es menor. De esta manera, las partículas van de uno a otro lado del recipiente en menor tiempo. Esto quiere decir que chocan con más frecuencia con las paredes. Todo aumento en la frecuencia de choques con las paredes debe originar un aumento de la presión del gas. Así, la presión del gas crece a medida que su volumen disminuye.

### Ley de Charles ($V \propto T$; $P$ y $n$ constantes)

La energía cinética promedio de las partículas de un gas es proporcional a la temperatura del mismo. Como la masa de las partículas es constante, se deben mover con mayor rapidez a medida que el gas se calienta. Si se mueven con más rapidez, ejercerán mayor fuerza sobre el recipiente cada vez que choquen con sus paredes, y ello produce un aumento en la presión del gas. Si las paredes del recipiente son flexibles se ensancharán hasta que de nuevo la presión del gas sea igual a la presión atmosférica. En consecuencia, el volumen de un gas en un recipiente flexible, como en un globo, aumenta, a medida que hace lo propio la temperatura del gas.

### Hipótesis de Avogadro ($V \propto n$; $T$ y $P$ constantes)

Al elevarse la cantidad de partículas de gas, debe aumentar la frecuencia de los choques con las paredes del recipiente. Esto, a su vez, origina un incremento en la presión del gas. Los recipientes flexibles, como por ejemplo los globos, se inflarán hasta que la presión del gas en el interior del globo vuelva a ser igual a la presión del gas en su exterior. Así, el volumen del gas es proporcional a la cantidad de sus partículas.

### Ley de Dalton de las presiones parciales ($P_T = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots$; $V$ y $T$ constantes)

Imagine lo que sucedería si 6 balines de diferentes tamaños se pusieran con los demás balines que ya hay en el aparato de la figura 6.17. La presión total aumentaría, porque habrían más colisiones con las paredes del recipiente. Pero la presión ocasionada por los choques entre los balines originales y las paredes del recipiente permanecería igual. Hay tanto espacio vacío en el recipiente, que cada tipo de balín choca con las paredes del recipiente con la misma frecuencia en la mezcla que la que habría si sólo hubiera una clase de balines sobre la placa de vidrio. La cantidad total de colisiones con la pared, en la mezcla, es, por tanto, igual a la suma de las colisiones que sucederían cuando hubiera cada especie de balín por separado. En otras palabras, la presión total de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones parciales de los gases individuales.

## TÉRMINOS IMPORTANTES

Cero absoluto
Compresibilidad
Condiciones normales
Constante del gas ideal
Energía cinética
Estados
Facilidad de dilatación
Fuerza
Hipótesis de Avogadro
Ley de Amontons
Ley de Boyle
Ley de Charles
Ley de Dalton de las presiones parciales
Ley de Gay-Lussac
Ley de los volúmenes de combinación
Ley del gas ideal
Presión
Presión de vapor
Presión parcial
Teoría cinético-molecular

## PROBLEMAS

### Gases a temperatura ambiente

1. ¿Cuáles de los siguientes elementos y compuestos serán gases, con mayor probabilidad, a temperatura ambiente?
   a) Ar b) CO c) $CH_4$ d) $C_{10}H_{22}$ e) $Cl_2$ f) $Fe_2O_3$
   g) Na h) NaCl i) Pt j) $S_8$

### Propiedades de los gases

2. Describa en forma detallada cómo mediría las siguientes propiedades de un gas. En cada caso, describa el equipo que usaría, y los pasos que debería dar para hacer las mediciones.
   a) volumen b) masa c) presión d) densidad
3. ¿Cuáles son las tres propiedades características de los gases, que los hacen diferentes de los sólidos y los líquidos?
4. Imagine que hay dos matraces idénticos a la misma temperatura. Uno contiene 2 g de $H_2$ y el otro, 28 g de $N_2$. ¿Cuál de las siguientes propiedades son iguales en los dos matraces?
   a) presión b) energía cinética promedio c) densidad
   d) cantidad de moléculas en el interior del matraz
5. Explique por qué la diferencia entre el radio de un átomo de helio y el de uno de xenón no tiene efecto alguno sobre el volumen de una mol de esos gases.
6. Aproveche que la presión de un gas es igual en todas direcciones para deducir lo que sucederá con el peso de un cilindro metálico vacío, al llenarlo con helio gaseoso. Ese peso, ¿aumentará, disminuirá o permanecerá igual?

### Diferencia entre presión y fuerza

7. Calcule la fuerza sobre el fondo de una columna de mercurio, en un barómetro, cuando la presión atmosférica es de 1.00 atm. Suponga que el diámetro del tubo es de 1.00 cm, y que la densidad del mercurio es de 13.6 g/cm$^3$. Calcule la presión en libras por pulgada cuadrada y en Pa (newtons por metro cuadrado).

### Presión atmosférica

8. ¿Cuál es la presión, en atmósferas, cuando un barómetro indica 745.8 mmHg? ¿Cuál es esa presión, en pascales?
9. Una atmósfera de presión sostiene una columna de mercurio de 760 milímetros de altura, en el interior de un barómetro cuyo tubo tiene 1.00 cm de diámetro. ¿Cuál sería la altura de la columna de mercurio si el diámetro fuera el doble?
10. En Estados Unidos se maneja la presión atmosférica, en los reportes climatológicos, en pulgadas de mercurio. ¿Cuántas pulgadas de mercurio ejercen una presión de 1.00 atm? En Canadá, la presión atmosférica se maneja en pascales. ¿Cuánto es 1.00 atm en pascales?
11. Si las instrucciones de su automóvil dicen que infle sus neumáticos a 200 kPa de presión, y cuenta con un manómetro calibrado en libras por pulgada cuadrada (psi), ¿qué presión usará en psi?
12. La presión de vapor del mercurio gaseoso que hay en la parte superior del tubo del barómetro es de $2 \times 10^{-3}$ mmHg. Calcule esa presión de vapor en atmósferas.
13. Calcule la fuerza que ejerce la atmósfera sobre la Tierra, si la presión atmosférica es de 14.7 lb/pulg$^2$, y la superficie del planeta es de $5.1 \times 10^8$ km$^2$.

### Ley de Boyle

14. Se recolectaron 425 mL de $O_2$ gaseoso a 742.3 mmHg. ¿Cuál sería la presión, en mmHg, si se dejara expandir el gas a 975 mL, a temperatura constante?
15. ¿Qué sucedería con el volumen de un globo lleno con 0.357 L de $H_2$ gaseoso recolectado a 741.3 mmHg, si la presión atmosférica aumentara a 758.1 mmHg?
16. ¿Cuál es el volumen de un tanque de buceo si caben en él 2000 L de aire, medidos a 1 atm, y la presión en su interior es de 150 atm?
17. Calcule el volumen de un globo que se puede llenar, a 1.00 atm, con el helio de un cilindro de gas comprimido, de 2.50 L de capacidad, dentro del cual la presión es de 200 atm a 25°C.

### Ley de Amontons

18. Una lata de líquido para encendedor de butano, se llena con $C_4H_{10}$ a 21°C y a 5.00 atm. Calcule la presión en la lata, cuando se almacena en una bodega, en un caluroso día veraniego, cuando la temperatura sube a 38°C.
19. Un neumático de camión se infló a una presión de 32 lb/pulg$^2$ a 21°C. ¿A qué temperatura llegaría la presión a 60 psi?
20. A 25°C, las cuatro quintas partes de la presión atmosférica se deben al $N_2$, y la quinta parte se debe al $O_2$. A 100°C, ¿qué fracción de la presión se deben al $N_2$?

### Ley de Charles

21. Calcule el cambio porcentual de volumen de un globo de juguete, cuando el gas en su interior se calienta de 22°C a 75°C en un baño de agua caliente.
22. Se recolectó una muestra de oxígeno gaseoso, de 0.357 litros de volumen a 21°C. Calcule el volumen del gas cuando se enfría a 0°C si la presión permanece constante.
23. Explique por qué un globo lleno de $O_2$ a temperatura ambiente se aplasta al enfriarlo en nitrógeno líquido, mientras que uno lleno con He no lo hace.

### Ley de Gay-Lussac

24. Calcule la relación de los volúmenes de dióxido de azufre y oxígeno producidos cuando se descompone el ácido sulfúrico. La temperatura y la presión son constantes.

$$2\ H_2SO_4(ac) \longrightarrow 2\ SO_2(g) + O_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

25. Calcule el volumen de $H_2$ y $N_2$ gaseosos que se forman cuando se descompone 1.38 L de $NH_3$ a temperatura y presión constantes:

$$2\ NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3\ H_2(g)$$

26. El amoniaco arde en presencia de oxígeno y forma óxido de nitrógeno y agua.

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

¿Qué volumen de NO se puede preparar cuando 15.0 L de amoniaco reaccionan con un exceso de oxígeno, si todas las mediciones se hacen a la misma temperatura y presión?

27. El acetileno se quema en oxígeno formando $CO_2$ y $H_2O$:

$$2\ C_2H_2(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ CO_2(g) + 2\ H_2O\ (g)$$

Calcule el volumen total de los productos que se forman cuando se queman 15.0 L de $C_2H_2$ en presencia de 15.0 L de $O_2$, si todas las mediciones se hacen a la misma temperatura y presión.

28. El metano reacciona con el vapor de agua formando hidrógeno y monóxido de carbono:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3\ H_2(g)$$

También puede reaccionar con el vapor y formar dióxido de carbono:

$$CH_4(g) + 2\ H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + 4\ H_2(g)$$

¿Cuáles son los productos de una reacción si en un experimento se determina que 1.50 L de metano reacciona con 1.50 L de vapor de agua?

## Hipótesis de Avogadro

29. ¿Qué pesa más: aire seco a 25°C y 1 atm, o aire a esa temperatura y presión, pero saturado con vapor de agua? Suponga que la masa molecular promedio del aire es de 29.0 g/mol.
30. ¿Cuál de las siguientes muestras tiene el mayor volumen a 25°C y 750 mmHg?
    a) 100 g de $CO_2$ b) 100 g de $CH_4$ c) 100 g de NO d) 100 g de $SO_2$
31. El óxido nitroso se descompone formando nitrógeno y oxígeno. Aplique la hipótesis de Avogadro para determinar la fórmula del óxido nitroso, si 2.36 L de la sustancia se descomponen para formar 2.36 L de $N_2$ y 1.18 L de $O_2$.
32. ¿Por qué se eleva un globo lleno de neón? Un globo lleno de $NH_3$, ¿baja? Suponga que el peso molecular promedio del aire es de 29.0 g/mol.

## La ecuación del gas ideal

33. Deduzca la forma de las siguientes gráficas, para un gas ideal; suponga que las demás variables se mantienen constantes:
    a) presión en función del volumen b) presión en función de la temperatura
    c) volumen en función de la temperatura d) energía cinética en función de la temperatura
    e) presión en función de la cantidad de moles de gas.
34. ¿Cuáles de las siguientes gráficas para un gas ideal no pueden ser línea recta?
    a) $V$ en función de $T$ b) $T$ en función de $P$ c) $P$ en función de $1/V$
    d) $n$ en función de $1/T$ e) $n$ en función de $1/P$
35. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones siempre se cumple para un gas ideal?
    a) Si la temperatura y el volumen de un gas aumentan a la vez, a presión constante, la cantidad del gas también debe hacerlo.
    b) Si la presión aumenta y la temperatura disminuye, para una cantidad constante de gas, el volumen debe reducirse.
    c) Si el volumen y la cantidad de gas decrecen a la vez, a temperatura constante, la presión debe reducirse.
36. Calcule el valor de la constante del gas ideal, en las unidades mL·psi/mol·K, si 1.00 mol de gas ideal a 0°C ocupa un volumen de 22,400 mL a la presión de 14.7 lb/pulg$^2$.

## Cálculos del gas ideal: parte I

37. El nitrógeno gaseoso se vende, más o menos, a 50 centavos de dólar por 100 pies cúbicos a 0°C y 1 atm. ¿Cuál es el precio por gramo de nitrógeno?
38. Calcule la presión, en atmósferas, de 80 g de $CO_2$ en un recipiente de 30 L, a 23°C.

39. Calcule la temperatura a la cual 1.5 g de $O_2$ en un recipiente de 1 L tiene una presión de 740 mmHg.
40. Calcule la cantidad de kilogramos de $O_2$ gaseoso que se puede almacenar en un cilindro de gas comprimido de 40 L de volumen, cuando ese recipiente se llena a 150 atm y 21°C.
41. Calcule la presión en un recipiente evacuado de 250 mL, a 0°C, cuando el $O_2$ de 1.00 $cm^3$ de oxígeno líquido se evapora. Suponga que el oxígeno líquido tiene una densidad de 1.118 $g/cm^3$.
42. Suponga que se hizo el vacío en un matraz de 1.00 L y que después se agregaron 5.0 g de amoniaco líquido, tapando y sellando el matraz. Cuando el $NH_3$ se calienta a 21°C, ¿saldrá despedido el tapón de la boca del matraz?

**Cálculos del gas ideal: parte II**

43. ¿Cuál es el volumen del gas en un globo a −195°C, si se ha llenado hasta un volumen de 5.0 L a 25°C?
44. Se recolectó $CO_2$ gaseoso, con un volumen de 25.0 L, a 25°C y 0.982 atm. Calcule la presión del gas si se comprime hasta un volumen de 0.150 L y a la vez se calienta a 350°C.
45. Calcule la presión de 4.80 g de ozono, $O_3$, en un matraz de 2.45 L a 25°C. Suponga que el ozono se descompone por completo y forma oxígeno molecular:

$$2\ O_3(g) \longrightarrow 3\ O_2(g)$$

Calcule la presión dentro del matraz al completarse la reacción.
46. Una mol de gas ideal ocupa un volumen de 22.4 L a 0°C y 1.00 atm. ¿Cuál sería el volumen de una mol de gas ideal a 22°C y 748.8 mmHg?
47. Suponga que se recolectaron 10.0 L de $O_2$ gaseoso a 120°C y 749.3 mmHg. Calcule el volumen del gas cuando se enfría a 0°C y se guarda en un recipiente a 1.00 atm.
48. Suponga que se recolectaron 5.0 L de $CO_2$ gaseoso a 25°C y 2.5 atm. ¿A qué temperatura habría que guardar el gas para llenar un recipiente de 10.0 L a 0.978 atm?
49. Suponga que se recolectaron dos muestras de 10 L de $O_2$, a 120°C y 749.3 mmHg, que se combinaron y se guardaron en un recipiente de 1.25 L a 27°C. Calcule la presión del gas.

**Cálculos de gas ideal donde interviene la densidad**

50. Calcule la densidad de $CH_2Cl_2$ en fase gaseosa a 40°C y 1.00 atm. Compárela con la densidad del $CH_2CL_2$ líquido, que es 1.336 $g/cm^3$.
51. Calcule la densidad del metano gaseoso, $CH_4$, en kilogramos por metro cúbico a 25°C y 956 mmHg.
52. Calcule la densidad del helio a 0°C y 1.00 atm, y compárela con la densidad del aire a 0°C y 1.00 atm, que es de 1.29 $g/cm^3$. Explique por qué 1.00 pie cúbico de helio en esas condiciones puede elevar un peso de 34.5 gramos.
53. Calcule la relación de las densidades de $H_2$ y $O_2$ a 0°C y 100°C.
54. ¿Cuál de los gases del grupo VIIIA de la tabla periódica tiene una densidad de 3.7493 g/L a 0°C y 1.00 atm?
55. Calcule el peso molecular promedio del aire, suponiendo que una muestra de aire pesa 1.700 veces lo que pesa un volumen equivalente de amoniaco, $NH_3$.

**Ley de Dalton de las presiones parciales ($P_T = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots$)**

56. Calcule la presión parcial del propano en una mezcla que contiene pesos iguales de propano, $C_3H_8$, y butano, $C_4H_{10}$, a 20°C y 746 mmHg.

57. Calcule la presión parcial del helio en un recipiente de 1.00 L que contiene cantidades iguales de moles de $N_2$, $O_2$ y He a una presión total de 7.5 atm.
58. Calcule la presión total en un recipiente de 10.0 L, a 27°C, con una mezcla de 6.0 g de $H_2$, 15.2 g de $N_2$ y 16.8 g de He.
59. Se llena un matraz de 1 L con monóxido de carbono a 27°C, hasta que la presión es de 0.200 atm. Calcule la presión total después de agregar 0.450 g de dióxido de carbono.
60. Se agregaron unos cuantos mililitros de agua a un matraz de 1 L, a 25°C, y se midió que la presión del agua evaporada era de 23.8 mmHg a esa temperatura. ¿Cuál sería la presión del agua, si el experimento se repitiera en un matraz de 2 L?
61. Calcule el volumen del hidrógeno obtenido cuando se elimina el vapor de agua de 289 mL de $H_2$ gaseoso, recolectado desplazando agua de un frasco, a 15°C y 0.988 atm.

## La teoría cinético molecular

62. ¿Qué le sucedería a un globo si las colisiones entre las moléculas del gas no fueran perfectamente elásticas?
63. ¿Qué le sucedería a un globo si las moléculas de gas estuvieran en un estado de movimiento constante, pero el movimiento no fuera aleatorio?
64. Explique por qué la presión de un gas es una demostración de la hipótesis de que las partículas de un gas están en un estado de movimiento aleatorio constante.
65. Use la teoría cinético-molecular para explicar por qué la presión de un gas es proporcional a la cantidad de partículas de gas y a su temperatura, pero es inversamente proporcional a su volumen.
66. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones explica que un globo con aire caliente suba?
    a) La energía cinética promedio de las moléculas aumenta, y los choques entre las moléculas y las paredes del globo lo hacen subir.
    b) La presión del gas aumenta en el interior del globo, empujándolo hacia arriba.
    c) El gas se expande haciendo que algo de él se escape por la boca del globo, y la disminución de densidad hace subir al globo.
    d) El globo se expande y es lo que lo hace subir.
    e) El aire caliente que sube dentro del globo produce la fuerza suficiente para elevarlo.

## Problemas combinados de estequiometría y ley del gas ideal

67. Volúmenes iguales de oxígeno y de un gas desconocido están a la misma temperatura y presión; pesan 3.00 g y 7.50 g, respectivamente. ¿Cuál de los siguientes es el gas desconocido?
    a) CO b) $CO_2$ c) NO d) $NO_2$ e) $SO_2$ f) $SO_3$
68. ¿Cuál es la masa molecular de la acetona, si 0.520 g de esa sustancia ocupan un volumen de 275.5 mL a 100°C y 756 mmHg?
69. El boro forma varios compuestos con el hidrógeno, como el $B_2H_6$, $B_4H_{10}$, $B_5H_9$, $B_5H_{11}$ y $B_6H_{10}$. Una muestra de 1.00 g de uno de esos compuestos ocupa un volumen de 390 $cm^3$ a 25°C y 0.993 atm, ¿cuál es ese compuesto?
70. El ciclopropano es un anestésico formado por 85.63% de carbono y 14.37% de hidrógeno, en masa. ¿Cuál es la fórmula molecular del ciclopropano, si 0.45 L de él reaccionan con exceso de oxígeno a 120°C y 0.72 atm, para formar 1.35 L de dióxido de carbono y 1.35 L de vapor de agua?
71. Calcule la fórmula molecular del diazometano, suponiendo que el compuesto tiene 28.6% de C, 4.8% de H y 66.6% de N, en masa, y que la densidad del gas es de 1.72 g/L a 25°C y 1.00 atm.
72. ¿Cuáles son las fórmulas moleculares de la fosfina, $PH_x$ y la difosfina, $P_2H_y$, si las densidades respectivas de los gases son de 1.517 y 2.944 g/L, a 0°C y 1.00 atm?

73. Calcule el peso de magnesio que se necesita para generar 500 mL de hidrógeno gaseoso a 0°C y 1.00 atm, con la reacción

$$Mg(s) + 2\ HCl(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + 2\ Cl^{-}(ac) + H_2(g)$$

74. Calcule la fórmula del óxido que se forma cuando reaccionan 10.0 g de cromo metálico con 6.98 L de $O_2$ a 20°C y 0.994 atm.
75. Calcule el volumen de $CO_2$ gaseoso, medido a 756 mmHg y 23°C, que se forma al calentar y descomponer 150 kg de caliza:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

76. Calcule el volumen de $O_2$ que se debe inhalar a 20°C y 1.00 atm para consumir 1.00 kg de grasa, $C_{57}H_{110}O_6$, según la reacción

$$2\ C_{57}H_{110}O_6(s) + 163\ O_2(g) \longrightarrow 114\ CO_2(g) + 110\ H_2O(l)$$

77. Calcule el volumen de $CO_2$ gaseoso, recolectado a 23°C y 0.991 atm, que se puede obtener haciendo reaccionar 10.0 g de carbonato de calcio con un exceso de ácido:

$$CaCO_3(ac) + 2\ H^{+}(ac) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

78. Determine la identidad de un metal desconocido, si una muestra de 1.00 g reacciona con un exceso de ácido, según la ecuación siguiente, y produce 374 mL de $H_2$ gaseoso a 25°C y 1.00 atm.

$$M(s) + 2\ H^{+}(ac) \longrightarrow M^{2+}(ac) + H_2(g)$$

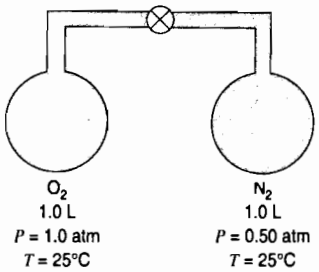
## Problemas integrados

79. Imagine que hay dos recipientes idénticos a la misma temperatura. Uno contiene 2 gramos de $H_2$ y el otro, 28 gramos de $N_2$. ¿Cuáles de las siguientes propiedades son iguales en los dos recipientes?
    a) presión b) energía cinética promedio c) densidad
    d) cantidad de moléculas en cada recipiente e) peso del recipiente con gas
80. A 25°C, las cuatro quintas partes de la presión atmosférica se deben al $N_2$, y una quinta parte se debe al $O_2$. ¿Qué fracción de la presión se debe al $N_2$ a 100°C?
81. ¿Cuál de los gases nobles del grupo VIIIA de la tabla periódica tiene 5.86 gramos por litro de densidad a 0°C y 1.00 atm?
82. Dos recipientes del mismo volumen y temperatura están conectados por una válvula. A uno se le agrega 1 gramo de hidrógeno, y al otro se le agrega 1 gramo de oxígeno.
    a) ¿En cuál recipiente es mayor la energía cinética promedio de las moléculas del gas?
    b) ¿En cuál recipiente se mueven con mayor rapidez las moléculas del gas?
83. Cuando un meteorólogo elabora un informe de precipitación, la lluvia se suele asociar con un sistema de baja presión. Explique por qué se podrían relacionar precipitación y baja presión atmosférica. (Sugerencia: vea el problema 29.)
84. Si se colocan pesos iguales de $O_2$ y $N_2$ en recipientes idénticos a la misma temperatura, ¿cuál de las siguientes afirmaciones es cierta?
    a) Ambos recipientes contienen la misma cantidad de moléculas.
    b) La presión en el recipiente que contiene $N_2$ es mayor que la del recipiente que contiene $O_2$.

c) Hay más moléculas en el recipiente que contiene $O_2$ que en el recipiente que contiene $N_2$.
d) Esta pregunta no se puede contestar, a menos que se conozcan los pesos de $O_2$ y $N_2$ en el recipiente.
e) Nada de lo anterior es correcto.

85. La $N_2H_4$ se descompone a una temperatura fija, en un recipiente cerrado, y forma $N_2(g)$ y $H_2(g)$. Si la reacción procede hasta su término, la presión final será:
a) la misma que la presión inicial
b) el doble de la presión inicial
c) el triple de la presión inicia
d) la mitad de la presión inicial
e) la tercera parte de la presión inicial

86. Para el aparato cuyo diagrama se ve abajo, ¿cuáles serán las presiones parciales finales del $O_2$ y del $N_2$ estando abierta la llave? La temperatura de ambos recipientes es igual, y no cambia al abrir la llave. ¿Cuál será la presión final en el aparato?




87. En un recipiente de 2.0 L hay $N_2$ gaseoso a 298 K y 1 atm. Explique lo que sucederá con la energía cinética y la frecuencia de choques entre las moléculas de nitrógeno para cada una de las siguientes condiciones:
a) Se reduce a la mitad la cantidad de moles de $N_2$.
b) La temperatura cambia a 15°C.
c) La temperatura cambia a 1500°C.
d) El volumen disminuye a 1 L.

CAPÍTULO

# 6

# TEMAS ESPECIALES

6A.1 Leyes de Graham de difusión y efusión
6A.2 La teoría cinético-molecular y las leyes de Graham
6A.3 Desviaciones del comportamiento de gas ideal: la ecuación de van der Waals
6A.4 Análisis de las constantes de van der Waals

## 6A.1 LEYES DE GRAHAM DE DIFUSIÓN Y EFUSIÓN

Algunas de las propiedades físicas de los gases dependen de la identidad del gas. Una de ellas se aprecia al estudiar el movimiento de los gases.

Thomas Graham usó, en 1829, un aparato parecido al de la figura 6A.1 para estudiar la **difusión** de los gases: la rapidez con que se mezclan dos gases. El aparato consiste en un tubo de vidrio sellado en un extremo con yeso, con poros del tamaño suficiente para permitir que un gas entre o salga del tubo. Cuando se llena el tubo con $H_2$ gaseoso, el nivel del agua en el interior del tubo sube lentamente, porque las moléculas de $H_2$ escapan a través de los poros del yeso, con más rapidez con la que el aire puede entrar, también por el yeso. Al estudiar la rapidez con que cambiaba el nivel del agua en el aparato, pudo Graham obtener datos sobre la rapidez con la que gases distintos se mezclan con el aire.

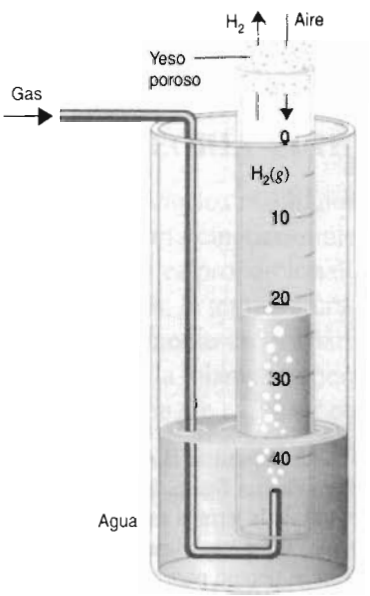



**FIGURA 6A.1** La rapidez de difusión, es decir, la mezcla de un gas con aire, se puede estudiar con el aparato de esta figura. Si el gas sale del tubo con mayor rapidez que con la que entra el aire, aumentará la cantidad de agua dentro del tubo. Si el aire entra al tubo con más rapidez que con la que se escapa el gas, el agua será desplazada del tubo.

Sus resultados indicaban que las rapideces con las que los gases se difunden son inversamente proporcionales a las raíces cuadradas de sus densidades:

$$\text{Rapidez}_{\text{difusión}} \propto \frac{1}{\sqrt{\text{densidad}}}$$

Después, a esta ecuación se le llamó **ley de difusión de Graham**.

Para comprender la importancia de este descubrimiento, debemos recordar que volúmenes iguales de gases diferentes, a la misma temperatura y presión, contienen la misma cantidad de partículas. En consecuencia, la cantidad de moles de gas por litro, a determinada temperatura y presión, es constante, y eso quiere decir que la densidad de un gas es directamente proporcional a su masa molecular (*MM*). La ley de difusión de Graham se puede escribir como sigue:

$$\text{Rapidez}_{\text{difusión}} \propto \frac{1}{\sqrt{MM}}$$

Graham obtuvo resultados parecidos al estudiar la rapidez de **efusión** de un gas, que es la rapidez con que el gas escapa a través de un agujero diminuto y pasa a un vacío. La rapidez de efusión o salida del gas también es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la densidad, o también de la masa molecular del gas.

$$\text{Rapidez}_{\text{efusión}} \propto \frac{1}{\sqrt{\text{densidad}}} \propto \frac{1}{\sqrt{MM}}$$

La **ley de Graham de la efusión** se puede demostrar con el aparato de la figura 6A.2. Un matraz de filtración, de pared gruesa, se evacua con una bomba de vacío. Se llena una jeringa con 25 mL de gas y se mide con un cronómetro el tiempo que se tarda el gas en salir por la aguja y entrar al filtro evacuado. Los datos experimentales de la tabla 6A.1 se obtuvieron con una aguja especial de diámetro interior muy pequeño, de 0.015 cm de diámetro, por el cual pasaba el gas.

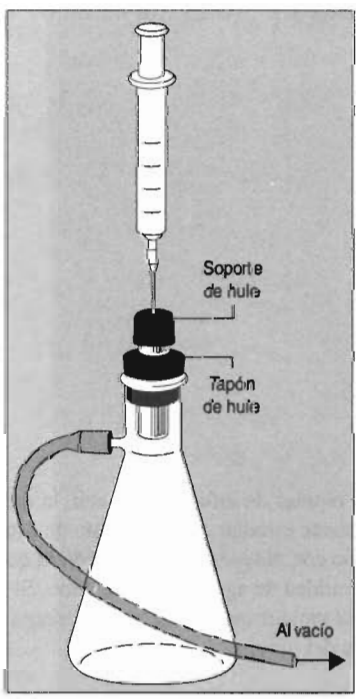



**FIGURA 6A.2** Se puede demostrar la rapidez de efusión de un gas con el aparato de esta figura. Se mide el tiempo necesario para que el gas de la jeringa escape hacia un matraz evacuado. Si las moléculas del gas salen con más rapidez, se necesita menos tiempo para que un volumen determinado del gas escape al matraz.

**TABLA 6A.1 Tiempo necesario para que escapen muestras de 25 mL de gases distintos a través de un agujero de 0.015 cm de diámetro, hacia el vacío**

| *Compuesto* | *Tiempo (s)* | *Masa molecular (g/mol)* |
|---|---|---|
| $H_2$ | 5.1 | 2.02 |
| He | 7.2 | 4.00 |
| $NH_3$ | 14.2 | 17.0 |
| Aire | 18.2 | 29.0 |
| $O_2$ | 19.2 | 32.0 |
| $CO_2$ | 22.5 | 44.0 |
| $SO_2$ | 27.4 | 64.1 |

Como se puede ver, al graficar los datos en la figura 6A.3, el *tiempo* necesario para que 25 mL de distintos gases escapen al vacío es proporcional a la raíz cuadrada de la masa molecular del gas. La *rapidez* con la que se efunden los gases es, por tanto, inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa molecular. Las observaciones de Graham sobre la rapidez con la que se difunden (se mezclan) los gases, o se efunden (salen por un agujero) parece indicar que las partículas de gases relativamente ligeros, como por ejemplo moléculas de $H_2$ o átomos de He, se mueven con mayor rapidez que las partículas relativamente pesadas, como las moléculas de $CO_2$ y $SO_2$.

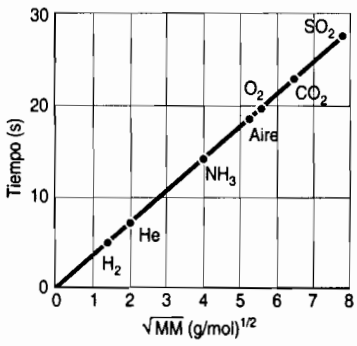



**FIGURA 6A.3** Gráfica del tiempo necesario para que escapen muestras de 25 mL de gases distintos hacia el matraz evacuado de la figura 6A.2, en función de la raíz cuadrada de la masa molecular del gas. Las moléculas relativamente pesadas se mueven con más lentitud y tardan más en escapar.

## 6A.2 LA TEORÍA CINÉTICO-MOLECULAR Y LAS LEYES DE GRAHAM

Se pueden explicar los resultados que obtuvo Graham al estudiar la difusión y la efusión de los gases, con la teoría cinético-molecular. El último postulado de esa teoría dice que la temperatura de un sistema es proporcional a la energía cinética promedio de sus partículas, y a nada más. En otras palabras, la temperatura de un sistema aumenta si, y sólo si hay un incremento de energía cinética promedio de sus partículas.

Dos gases a la misma temperatura, como $H_2$ y $O_2$, deben tener la misma energía cinética promedio. Esto se puede expresar con la siguiente ecuación:

$$\tfrac{1}{2}m_{H_2}\, v_{H_2}{}^2 = \tfrac{1}{2}m_{O_2} v_{O_2}{}^2$$

La ecuación se puede simplificar, multiplicando por dos ambos términos:

$$m_{H_2}\, v_{H_2}{}^2 = m_{O_2} v_{O_2}{}^2$$

Después se puede reordenar como sigue:

$$\frac{v_{H_2}{}^2}{v_{O_2}{}^2} = \frac{m_{O_2}}{m_{H_2}}$$

Al sacar raíz cuadrada de ambos lados de la ecuación se obtiene una función de la relación de las velocidades con las que se mueven las moléculas de dos gases, y la razón de las raíces cuadradas de sus masas moleculares:

$$\frac{v_{H_2}}{v_{O_2}} = \sqrt{\frac{m_{O_2}}{m_{H_2}}}$$

Esta ecuación es una forma modificada de la ley de Graham. Parece indicar que la velocidad, o rapidez con la que se mueven las moiéculas de gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de sus masas moleculares.

## Ejercicio 6A.1

Calcule la velocidad media de una molécula de $H_2$ a 0°C, si la velocidad media de una molécula de $O_2$ a esa temperatura es de 500 m/s.

**Solución**

Las velocidades relativas de las moléculas de $H_2$ y $O_2$ a determinada temperatura se definen con la siguiente ecuación:

$$\frac{v_{H_2}}{v_{O_2}} = \sqrt{\frac{m_{O_2}}{m_{H_2}}}$$

Al sustituir las masas moleculares del $H_2$ y el $O_2$, y la velocidad promedio de una molécula de $O_2$ en la ecuación anterior, se llega a lo siguiente:

$$\frac{v_{H_2}}{500 \text{ m/s}} = \sqrt{\frac{32.0 \text{ g/mol}}{2.02 \text{ g/mol}}}$$

Se despeja la velocidad promedio de la molécula de $H_2$ y se obtiene un valor de $1.99 \times 10^3$ m/s, casi 7200 kilómetros por hora.

En vista de que es fácil cometer errores al plantear un problema donde intervienen relaciones, como en este caso, es importante comprobar la respuesta para ver si tiene sentido. La ley de Graham indica que las moléculas ligeras se mueven con más rapidez que las pesadas. En este caso, la respuesta tiene sentido, porque las moléculas de $H_2$ son mucho más ligeras que las de $O_2$, y por consiguiente deberían moverse con mucha mayor rapidez.

## 6A.3 DESVIACIONES DE LA LEY DEL GAS IDEAL: LA ECUACIÓN DE VAN DER WAALS

El comportamiento de los gases reales suele concordar con lo establecido por la ecuación del gas ideal, dentro de un margen de ±5%, a temperaturas y presiones cercanas a las condiciones normales. A bajas temperaturas o a altas presiones, los gases reales se apartan bastante del com-

portamiento del gas ideal. En 1873, al estar investigando una forma de relacionar los comportamientos de líquidos y gases, el físico holandés Johannes van der Waals desarrolló una explicación de las desviaciones, y una ecuación con la que pudo reproducir el comportamiento de los gases reales dentro de márgenes mucho más amplios de presión.

Se dio cuenta van der Waals que dos de las hipótesis de la teoría cinético-molecular eran dudosas. En esa teoría se supone que las partículas de gas ocupan una fracción despreciable del volumen del gas. También se supone que la fuerza de atracción entre las moléculas es cero.

La primera hipótesis es válida cuando las presiones son del orden de 1 atm. Pero se vuelve cada vez menos válida cuando se comprime un gas. Imagine el lector, por el momento, que los átomos o las moléculas de un gas estuvieran todos acumulados en una sección de un cilindro, como se ve en la figura 6A.4. A presiones normales, el volumen ocupado por las partículas es una fracción diminuta del volumen total del gas. Pero a altas presiones eso ya no sucede. En consecuencia, los gases reales no son tan compresibles, a grandes presiones, como un gas ideal. El volumen de un gas real a alta presión es, de esta manera, mayor que el esperado de acuerdo con la ecuación del gas ideal.

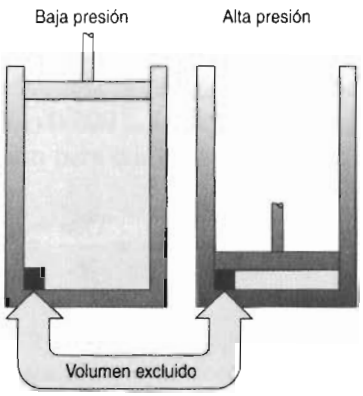



**FIGURA 6A.4** El volumen que realmente ocupan las partículas de un gas es relativamente pequeño, a bajas presiones, pero puede ser una fracción apreciable del volumen total, cuando las presiones son altas. Por ejemplo, para el $O_2$ las moléculas ocupan 0.13% del volumen total a 1.00 atm, pero 17% a 100 atm.

Van der Waals reconoció que se puede corregir el que el volumen de un gas real sea demasiado grande a altas presiones, *restando* un término válido para el volumen del gas real, antes de sustituir al volumen en la ecuación del gas ideal. En consecuencia, introdujo una constante $b$ en esa ecuación, relacionada con el volumen ocupado por una mol de partículas de gas. Como el volumen de las partículas de gas depende de la cantidad de moles de gas en el recipiente, el término que se resta del volumen es igual a la cantidad de moles de gas multiplicada por $b$:

$$P(V - nb) = nRT$$

Cuando la presión es relativamente baja, y el volumen razonablemente grande, el término $nb$ es demasiado pequeño como para causar una diferencia en los cálculos. Pero a grandes presiones, cuando el volumen del gas es pequeño, el término $nb$ es una corrección que tiene en cuenta que el volumen de un gas real es mayor que el esperado de acuerdo con la ecuación del gas ideal.

La hipótesis de que no hay fuerza de atracción entre las partículas de gas no puede ser cierta. Si lo fuera, los gases nunca se condensarían para formar líquidos. En realidad hay una pequeña fuerza de atracción entre las moléculas del gas, que tiende a mantenerlas unidas. Esa fuerza de atracción tiene dos efectos: 1) los gases se condensan y forman líquidos, a bajas temperaturas, y 2) la presión de un gas real es, a veces, menor que la que se espera en un gas ideal.

Para corregir el que la presión de un gas real sea menor que la esperada de acuerdo con la ecuación del gas ideal, van der Waals *sumó* un término a la presión, en su ecuación. Ese térmi-

no contiene una segunda constante, $a$, y tiene la forma $an^2/V^2$. La **ecuación de van der Waals** completa se escribe como sigue:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Esta ecuación resulta ser algo así como una bendición incompleta. Se ajusta mucho mejor al comportamiento de los gases reales que la ecuación del gas ideal. Pero lo hace a expensas de pérdida de generalidad. La ecuación del gas ideal tiene validez general para los gases, mientras que la de van der Waals contiene un par de constantes, $a$ y $b$, diferentes para cada gas. En la tabla 6A.2 se ven valores de las constantes de van der Waals para distintos gases.

**TABLA 6A.2 Constantes de van der Waals para diversos gases**

| *Compuesto* | *a(L²·atm/mol²)* | *b (L/mol)* |
|---|---|---|
| He | 0.03412 | 0.02370 |
| Ne | 0.2107 | 0.01709 |
| $H_2$ | 0.2444 | 0.02661 |
| Ar | 1.345 | 0.03219 |
| $O_2$ | 1.360 | 0.03803 |
| $N_2$ | 1.390 | 0.03913 |
| CO | 1.485 | 0.03985 |
| $CH_4$ | 2.253 | 0.04278 |
| $CO_2$ | 3.592 | 0.04267 |
| $NH_3$ | 4.170 | 0.03707 |

De acuerdo con la ecuación del gas ideal, una gráfica de $PV$ en función de $P$ para un gas, con $n$ y $T$ constantes, debe ser una recta horizontal, porque $PV$ debe ser constante. Los datos experimentales de $PV$ en función de $P$, para los gases $H_2$ y $N_2$ a 0°C, y para el $CO_2$ a 40°C, se ven en la figura 6A.5. Al aumentar la presión, el producto de presión por volumen, para el $N_2$ y el $CO_2$, disminuye primero y luego se incrementa, respecto a la recta de la ecuación del gas ideal.

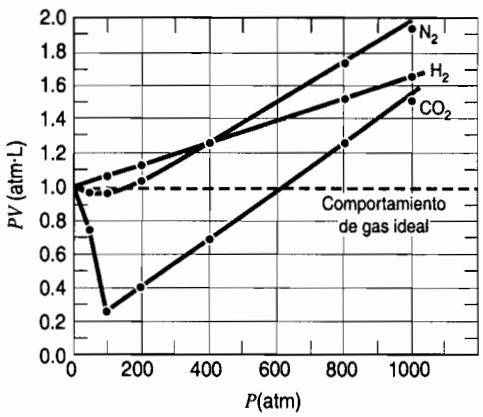



**FIGURA 6A.5** Gráfica del producto de presión por volumen para los gases $H_2$, $N_2$ y $CO_2$, en función de la presión, a temperatura constante.

Se puede comprender este comportamiento al comparar los resultados de cálculos con la ecuación del gas ideal y con la de van der Waals, para 1.00 mol de $CO_2$ a 0°C en recipientes de distintos volúmenes. Comencemos con un recipiente de 22.4 L. Según la ecuación del gas ideal, la presión dentro del recipiente debe ser de 1.00 atm.

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(1.00\ \cancel{\text{mol}})(0.08206\ \cancel{\text{L}} \cdot \text{atm}/\cancel{\text{mol}} \cdot \text{K})(273\ \cancel{\text{K}})}{(22.4\ \cancel{\text{L}})} = \mathbf{1.00\ atm}$$

Al sustituir los valores para el $CO_2$ en la ecuación de van der Waals, se llega a una ecuación mucho más complicada:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$\left[\frac{P + (3.592\ \cancel{\text{L}^2} \cdot \text{atm}/\cancel{\text{mol}^2})(1.00\ \cancel{\text{mol}})^2}{(22.4\ \cancel{\text{L}})^2}\right][22.4\ \text{L} - (1.00\ \cancel{\text{mol}})(0.04267\ \text{L}/\cancel{\text{mol}})]$$
$$= (1.00\ \cancel{\text{mol}})(0.08206\ \text{L} \cdot \text{atm}/\cancel{\text{mol} \cdot \text{K}})(273\ \cancel{\text{K}})$$

Sin embargo, se puede despejar la presión del gas de esta ecuación:

$$\mathbf{P = 0.995\ atm}$$

A temperaturas y presiones cercanas a las condiciones normales, las ecuaciones de gas ideal y de van der Waals dan casi los mismos resultados.

Ahora repetiremos el cálculo, suponiendo que el gas se comprime en tal forma que llena un recipiente de sólo 0.200 L de capacidad. Según la ecuación del gas ideal, habría que aumentar la presión a 112 atm para comprimir 1.00 mol de $CO_2$ a 0°C a un volumen de 0.200L.

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(1.00\ \cancel{\text{mol}})(0.08206\ \cancel{\text{L}} \cdot \text{atm}/\cancel{\text{mol} \cdot \text{K}})(273\ \cancel{\text{K}})}{(0.200\ \cancel{\text{L}})} = \mathbf{112\ atm}$$

Sin embargo, con la ecuación de van der Waals se calcula que la presión sólo tiene que aumentar a 52.6 atm para obtener la compresión necesaria.

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$\left[\frac{P + (3.592\ \cancel{\text{L}^2} \cdot \text{atm}/\cancel{\text{mol}^2})(1.00\ \text{mol})^2}{(0.200\ \cancel{\text{L}})^2}\right][0.200\ \text{L} - (1.00\ \cancel{\text{mol}})(0.04267\ \text{L}/\cancel{\text{mol}})]$$
$$= (1.00\ \cancel{\text{mol}})(0.08206\ \text{L} \cdot \text{atm}/\cancel{\text{mol} \cdot \text{K}})(273\ \cancel{\text{K}})$$
$$\mathbf{P = 52.6\ atm}$$

Al aumentar la presión del $CO_2$, la ecuación de van der Waals al principio da presiones que son *menores* que las dadas por la ecuación del gas ideal, como se ve en la figura 6A.5, debido a la gran fuerza de atracción entre las moléculas de $CO_2$.

Ahora comprimamos todavía más ese gas, hasta que su volumen sea tan sólo de 0.0500 L. Según la ecuación del gas ideal, la presión debería aumentar hasta 448 atm para poder comprimir 1.00 mol de $CO_2$ a 0°C en ese volumen:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(1.00\ \cancel{\text{mol}})(0.08206\ \cancel{\text{L}} \cdot \text{atm}/\cancel{\text{mol} \cdot \text{K}})(273\ \cancel{\text{K}})}{(0.0500\ \cancel{\text{L}})} = \mathbf{448\ atm}$$

De acuerdo con la ecuación de van der Waals, la presión debe ser $1.62 \times 10^3$ atm para poder hacer esa compresión:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$\left[\frac{P + (3.592\,\cancel{L}^2 \cdot \text{atm}/\cancel{\text{mol}}^2)(1.00\,\cancel{\text{mol}})^2}{(0.0500\,\cancel{L})^2}\right][0.0500\text{ L} - (1.00\,\cancel{\text{mol}})(0.04267\text{ L}/\cancel{\text{mol}})]$$

$$= (1.00\,\cancel{\text{mol}})(0.08206\text{ L} \cdot \text{atm}/\cancel{\text{mol}} \cdot \cancel{\text{K}})(273\,\cancel{\text{K}})$$

$$\mathbf{P = 1.62\text{ atm} \times 10^3\text{ atm}}$$

En este caso, la ecuación de van der Waals pronostica resultados *mayores* que los que se obtienen con la ecuación del gas ideal, cuando las presiones son muy altas, como se ve en la figura 6A.5, a causa del volumen ocupado por las moléculas de $CO_2$.

## 6A.4 ANÁLISIS DE LAS CONSTANTES DE VAN DER WAALS

La ecuación de van der Waals contiene dos constantes, *a* y *b*, que son propiedades características de cada gas. La primera de ellas es una corrección por la fuerza de atracción entre las partículas de gas. Los compuestos para los que la fuerza de atracción entre partículas es fuerte, tienen grandes valores de *a*. Si el lector imagina lo que sucede cuando hierve un líquido, podrá explicarse que los compuestos que tienen valores grandes de *a* tengan puntos de ebullición altos. A medida que se intensifica la fuerza de atracción entre las partículas de gas, hay que ir a mayores temperaturas para poder superar las fuerzas en el líquido y formar un gas. No debe sorprender que haya una correlación entre la constante *a*, de la ecuación de van der Waals, y los puntos de ebullición de varios compuestos simples, como se ve en la figura 6A.6. Los gases con valores muy pequeños de *a*, como el $H_2$ y el He, deben enfriarse casi hasta el cero absoluto para poder condensarse al estado líquido.

La otra constante de van der Waals, *b*, es una medida aproximada del tamaño de una partícula del gas. A medida que se hace cada vez más pequeño el volumen del recipiente, cobra importancia el volumen que ocupan las moléculas.

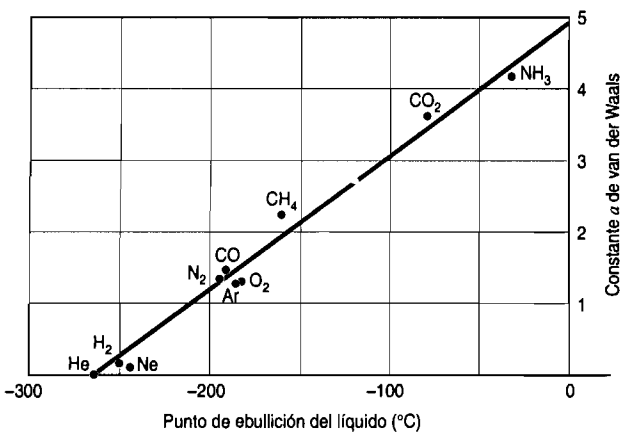



**FIGURA 6A.6** El punto de ebullición de un líquido es una medida indirecta de la fuerza de atracción entre sus moléculas. Así, no debe sorprender que haya una correlación entre el valor de la constante de van der Waals *a*, que mide la fuerza de atracción entre las partículas de un gas, y el punto de ebullición de varios compuestos, gaseosos a temperatura ambiente.

## PROBLEMAS

### Leyes de Graham de difusión y efusión

6A-1. Ordene los siguientes gases en una lista por velocidades de difusión crecientes:

a) Ar b) $Cl_2$ c) $CF_2Cl_2$ d) $SO_2$ e) $SF_6$

6A-2. El vapor de bromo es, más o menos, 5 veces más denso que el oxígeno gaseoso. Calcule las rapideces relativas con que se difunden el $Br_2(g)$ y el $O_2(g)$.

6A-3. Hay dos recipientes del mismo volumen conectados por una válvula. En uno se agrega 1 gramo de hidrógeno, y al otro 1 gramo de oxígeno. ¿Qué sucede con el peso del gas en el recipiente lleno de hidrógeno, cuando se abre la válvula?

6A-4. ¿Qué sucede con las cantidades relativas de $N_2$, $O_2$, Ar, $CO_2$ y He en el aire, a medida que ese aire se difunde de un recipiente a otro a través de un agujero diminuto?

6A-5. Con frecuencia, al $N_2O$ y al NO se les llama por sus nombres comunes: óxido nitroso y óxido nítrico. Diga cuál nombre corresponde a qué fórmula, si el óxido nítrico se difunde a través de un agujero diminuto 1.21 veces más rápidamente que el óxido nitroso.

6A-6. Si se necesitan 6.5 s para que salgan 25.0 $cm^3$ de helio gaseoso a través de un agujero diminuto hacia el vacío, ¿cuánto tardarían 25.0 $cm^3$ de $CH_4$ en escapar, bajo las mismas condiciones?

6A-7. Calcule el peso molecular de un gas desconocido, si 250 $cm^3$ del gas tardan 60.0 s en escapar de un recipiente hacia el vacío, pasando por un agujero diminuto, y si el mismo volumen de oxígeno tarda 84.9 s en escapar bajo condiciones idénticas.

6A-8. Una sala de conferencias tiene 50 filas de butacas. Si en el frente de la sala se deja escapar gas hilarante ($N_2O$) y al mismo tiempo se libera cianuro de hidrógeno (HCN) en el otro extremo, ¿en qué fila de butacas, contada desde el frente, comenzará el auditorio a morirse de risa? Suponga que la ley de Graham de la difusión es válida.

6A-9. La masa atómica del radón se estimó por primera vez comparando la rapidez de difusión del gas, con la del vapor de mercurio. ¿Cuál es la masa atómica del radón, si el vapor de mercurio se difunde 1.082 veces más rápidamente que él?

**Desviaciones del comportamiento de gas ideal**

6A-10. Deduzca si la fuerza de atracción entre las partículas hace que el volumen de un gas real sea mayor o menor que el de un gas ideal.

6A-11. Deduzca si el que el volumen de las partículas de un gas en realidad no sea cero, hace que el volumen de un gas real sea menor o mayor que el de un gas ideal.

6A-12. Identifique el término, en la ecuación de van der Waals, con el que se explica por qué los gases se enfrían cuando se dejan expandir con rapidez.

6A-13. Describa las condiciones bajo las cuales se observan desviaciones importantes respecto al comportamiento del gas ideal.

6A-14. Calcule la fracción de espacio vacío en el $CO_2$ gaseoso, suponiendo que 1 L del gas a 0°C y 1.00 atm se puede comprimir hasta que forma un líquido cuyo volumen es de 1.26 $cm^3$.

6A-15. Al estudiar la presión y el volumen de una muestra de acetileno, se obtuvieron los siguientes datos:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *P* (atm): | 1 | 45.8 | 84.2 | 110.5 | 176.0 | 282.2 | 398.7 |
| *V* (L): | 1 | 0.01705 | 0.00474 | 0.00411 | 0.00365 | 0.00333 | 0.00313 |

Calcule el producto de la presión por el volumen en cada medición. Haga una gráfica de *PV* en función de *P*, y explique la forma de la curva.

6A-16. Use las constantes de van der Waals para el helio, neón y argón a fin de calcular los tamaños relativos de los átomos de esos gases.

6A-17. Calcule la presión de 1.00 mol de $O_2$ en recipientes de 1.0 L, 0.10 L y 0.010 L aplicando la ecuación del gas ideal, y también con la ecuación de van der Waals.

CAPÍTULO

7

# FORMACIÓN Y RUPTURA DE ENLACES


7.1 Energía
7.2 Calor
7.3 El calor y la teoría cinético-molecular
7.4 La primera ley de la termodinámica
7.5 Funciones de estado
7.6 La entalpía de un sistema
7.7 Entalpías de reacción
7.8 La entalpía como función de estado
7.9 Entalpías de reacción de estado estándar
7.10 Cálculo de las entalpías de reacción
7.11 Entalpías de combinación de átomos
7.12 Uso de las entalpías de combinación de átomos para investigar reacciones químicas
7.13 Longitud de enlace y entalpía de combinación de átomos


## 7.1 ENERGÍA

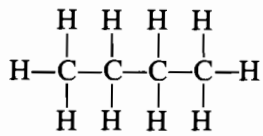
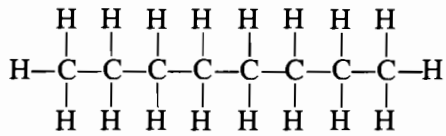
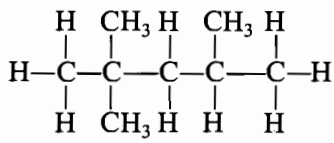
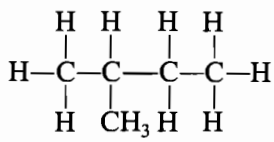
Se necesita la energía para que funcionen nuestros automóviles, los electrodomésticos y para que nuestros organismos vivan. ¿Qué significa decir "energía", y cuál es exactamente el origen de esa energía?

Con frecuencia se dice que Estados Unidos funciona con petróleo. Es aceite acumulado bajo el suelo. Del petróleo se hace la gasolina, y de hecho, el petróleo es la principal fuente de energía de la sociedad. Es posible separar varios compuestos a partir del petróleo. Algunos de ellos se llaman hidrocarburos, porque sólo están formados por átomos de carbono e hidrógeno. En la tabla 7.1 se ve una lista de algunos de los hidrocarburos, con sus nombres.

Cuando los hidrocarburos se mezclan con oxígeno y se encienden con una chispa en el cilindro de un automóvil, se efectúa una reacción química. Por ejemplo, la siguiente reacción se efectúa con el hidrocarburo llamado octano:

$$2\ C_8H_{18}(g) + 25\ O_2(g) \longrightarrow 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O(g)$$

**TABLA 7.1 Hidrocarburos comunes en el petróleo**

| *Nombre* | *Estructura* |
|---|---|
| Butano |  |
| Octano |  |
| Isooctano (2,2,4-trimetilpentano) |  |
| Isopentano (2-metilbutano) |  |

Como resultado de la reacción, los gases calientes producidos se expanden, mueven a los pistones y giran las ruedas del coche. Al quemar los hidrocarburos en una estufa se genera el calor que usamos en nuestros hogares. Los alimentos que ingerimos se metabolizan en el organismo, mediante una serie de reacciones complejas. La reacción de la sacarosa, el azúcar común, con el oxígeno en el organismo se puede resumir en la siguiente ecuación química:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) + 12\ O_2(g) \longrightarrow 12\ CO_2(g) + 11\ H_2O(l)$$

Las consecuencias del metabolismo son que el organismo recibe energía para efectuar trabajo y mantener una temperatura adecuada. Una pila de linterna suministra electrones, que pasan por un filamento en un bulbo, y producen luz. Los electrones son impulsados a través del filamento como resultado de una reacción química que se efectúa en la pila. Todos los procesos que acabamos de mencionar se efectúan porque la energía necesaria para mover pistones, impulsar electrones por conductores y calentar nuestros cuerpos y nuestros hogares se puede obtener mediante reacciones químicas productoras de energía.

¿Cuál es la fuente principal de la energía que se produce en esas reacciones? ¿Cuánta energía está disponible de las reacciones? ¿Cómo se pueden usar las reacciones para obtener la cantidad máxima de energía a partir de determinado proceso? Las respuestas a estas preguntas forman una gran parte del resto del libro.

Por tratarse de un curso de química, todos los ejemplos citados arriba se relacionan con procesos químicos. Sin embargo hay otras formas de energía, y es esencial comprender algunas de las distintas formas en que se puede producir la energía, para tener una comprensión más completa de la energía química.

En primer lugar, ¿qué *es* la energía? La energía se puede clasificar en cinética o en potencial. La **energía cinética** es la energía del movimiento. Las moléculas en movimiento de traslación o de rotación, que describimos en el capítulo 6, poseen energía cinética. La **energía potencial** es la energía de la posición. Una caja en la parte superior de una escalera tiene mayor energía potencial que cuando está en el piso porque en la escalera está a mayor altura, en el cam-

po gravitacional terrestre, que cuando está en el suelo. Una molécula en vibración tiene, a la vez, energía cinética y energía potencial. Cuando los átomos en una molécula se mueven unos respecto a otros, su energía es cinética, en parte, por el movimiento; es potencial en parte, debido a la distancia cambiante entre los átomos. Muchas de las sustancias que manejamos en forma cotidiana están formadas por moléculas que se atraen entre sí; al calentarlas, la mayor parte de las sustancias se dilatan. La energía suministrada por el calor no sólo hace que los átomos de las moléculas se muevan con más vigor, sino también hace que las moléculas se alejen entre sí. De esta forma cambian tanto la energía potencial como la cinética, durante la expansión térmica, porque al agregar energía aumenta el movimiento y el mayor movimiento origina mayores distancias entre átomos y moléculas.

La energía se puede presentar en varias formas distintas, y puede pasar de un objeto a otro. Cuando se golpea una bola de billar con el taco, la energía mecánica del movimiento del taco se transforma en energía cinética de la bola de billar.

En el capítulo 3 describimos la técnica de espectroscopia de fotoelectrones. En ella se usan fotones para transferir a un electrón la energía electromagnética contenida en las ondas electromagnéticas, haciendo que el electrón salga de un átomo. La energía cinética resultante en el electrón se mide y usa para calcular la energía requerida para sacarlo del átomo.

La energía se puede convertir de una de sus formas en las demás. Como ejemplo tenemos al motor de un automóvil. El acumulador del coche convierte la energía química en energía eléctrica, que a su vez se convierte en energía mecánica. El espectro del hidrógeno, que estudiamos en el capítulo 3, se debe a que los electrones que pasan de un nivel de energía a otro más próximo al núcleo emiten energía, en forma de radiación electromagnética.

Sin importar la forma que tome la energía ni la forma en que se transfiere, la energía total antes de que suceda un proceso, y la energía total después de terminado éste, es igual; es decir: la energía se conserva. Esta conservación quiere decir que la energía no se puede crear ni destruir. En un choque elástico entre la bola negra y otra bola estacionaria, esa bola se aleja, y adquiere energía cinética. La bola negra debe haber perdido energía, y en consecuencia se debe haber desacelerado después del choque. En la espectroscopia de fotoelectrones (capítulo 3), cuando un fotón choca con un átomo y hace que un electrón salga despedido con cierta energía cinética, usamos la siguiente ecuación para calcular la cantidad de energía necesaria para quitarle el electrón al átomo:

$$h\upsilon = \mathrm{EI} + \mathrm{EC}$$

Esta ecuación se basa en la conservación de la energía. Se supone que la cantidad de energía cinética del electrón expulsado, más la energía requerida para sacarlo del átomo, son iguales a la energía total del fotón.

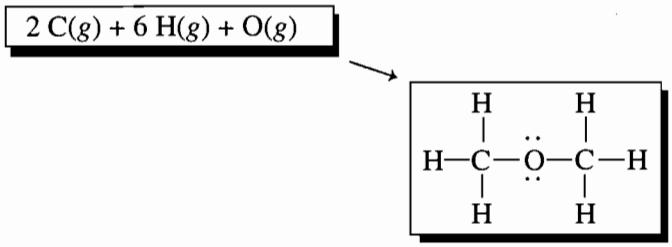
Este capítulo se ocupará de las transferencias y conversiones de energía relacionadas con las reacciones químicas. Esos procesos son parte del campo llamado **termodinámica**. La energía química es la energía asociada con la fuerza de atracción entre los electrones y los núcleos en las moléculas y los metales, y entre iones con carga opuesta en los compuestos iónicos. En otras palabras, la energía química es la debida a los enlaces químicos.

*Los cambios de energía que se llevan a cabo durante una reacción química se deben a la formación y a la ruptura de enlaces químicos.*[1] La cantidad de energía asociada con una reacción química se relaciona en forma directa con las resistencias de los enlaces químicos que se rompen y se forman durante una reacción química. La relación entre la energía y las fuerzas de los enlaces químicos se puede ejemplificar con la siguiente construcción hipotética de moléculas.

---

[1] También hay fuerzas de atracción que se pueden establecer o vencer, que pueden producir cambios de energía, como describiremos más adelante en este capítulo y en el capítulo 8.

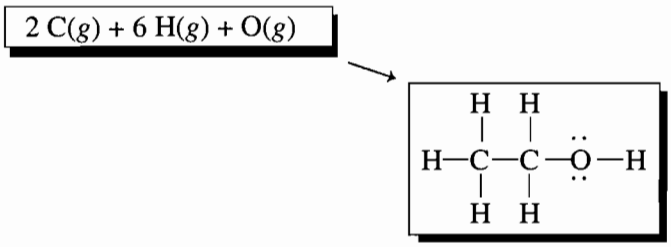
Imagine el lector un conjunto de átomos de gas, formado por dos moles de átomos de carbono, 6 moles de átomos de hidrógeno y una mol de átomos de oxígeno. Con esos átomos se pueden formar dos estructuras, consistentes con las reglas que vimos para las estructuras de Lewis. Una de ellas es el éter dimetílico:




*Éter dimetílico*

Si esos átomos se juntan para formar 1 mol de éter dimetílico gaseoso, se desprenden 3151 kJ de energía. ¿Cuál es el origen de la energía? Es la que se produce al formar 6 enlaces carbono-hidrógeno y dos enlaces carbono-oxígeno (en total, 8 enlaces). *Durante la formación de enlaces químicos se libera energía.*

Los átomos iniciales se pueden combinar en forma distinta, para formar el alcohol etílico, un compuesto también distinto.




*Alcohol etílico*

Este compuesto contiene 5 enlaces carbono-hidrógeno, uno carbono-carbono, uno carbono-oxígeno y uno oxígeno-hidrógeno; en total 8 enlaces. En la formación de 1 mol de alcohol etílico gaseoso a partir de sus átomos en fase gaseosa libera 3204 kJ de energía. Así, se libera más energía en la formación de alcohol etílico que en la formación de éter dimetílico. En consecuencia, los enlaces en el alcohol etílico son más fuertes.

Se puede ilustrar también el efecto de la resistencia de los enlaces sobre la energía desprendida durante una reacción química con una reacción más práctica que la de formación de compuestos a partir de sus átomos en fase gaseosa. Examinemos las reacciones del alcohol etílico y del éter dimetílico con el oxígeno; esto es, la combustión de las dos sustancias:

$$\underset{\textit{Alcohol etílico}}{CH_3CH_2OH(g)} + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g)$$

$$\underset{\textit{Éter dimetílico}}{CH_3{-}O{-}CH_3(g)} + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g)$$

Una mol de cada compuesto reacciona con 3 moles de oxígeno, y se producen 2 moles de dióxido de carbono y 3 moles de agua. En la combustión de 1 mol de alcohol etílico se liberan 1275 kJ de energía, mientras que en la combustión de 1 mol de éter dimetílico se liberan 1327 kJ de energía. En ambas reacciones se forman los mismos productos, pero se deben romper distintos enlaces en las dos moléculas de reactivo. *Para romper enlaces químicos se requiere energía.* He-

mos visto en la descripción anterior que los enlaces químicos en el alcohol etílico son más fuertes que los del éter dimetílico. Por consiguiente, se debe gastar más energía para romper los enlaces en el alcohol etílico. Esto explica por qué se obtiene menos energía en la combustión del alcohol etílico que en la del éter dimetílico. También demuestra que cada molécula del éter dimetílico produce más energía que una molécula de alcohol etílico.

**Pregunta de repaso**

En la siguiente reacción, ¿se rompen o se forman enlaces?

$$O(g) + O(g) \longrightarrow O_2(g)$$

Esta reacción, ¿liberará o necesitará energía?

## 7.2 CALOR

El **calor** es energía en tránsito. Es una forma en que se puede transferir energía de un objeto a otro. En general, la transferencia de calor está asociada con un cambio de temperatura. Aunque el calor y la temperatura se relacionan entre sí, no son lo mismo. La temperatura, como vimos en el capítulo 6, es una medida de lo "caliente" o "frío" que está un objeto, y se puede medir con las escalas Fahrenheit, Celsius o Kelvin. Como se define al calor como la transferencia de energía, se debe medir en las mismas unidades que la energía: joules. Aunque el calor se asocia con la transferencia de energía, es incorrecto considerar que un sistema u objeto *contiene* energía térmica. Un sistema que contiene una de las formas de energía que describimos en la sección anterior puede transferir algo de esa energía, en forma de calor, a otro objeto.

Si se pone un ladrillo caliente en contacto con otro frío, se transferirá energía en forma de calor, del ladrillo caliente al frío; el ladrillo caliente se enfriará y el frío se calentará. Al final, los dos ladrillos estarán a la misma temperatura. El ladrillo caliente ha perdido energía, y el frío ha ganado energía.

## 7.3 EL CALOR Y LA TEORÍA CINÉTICO-MOLECULAR

Con frecuencia, los químicos dividen al universo en un sistema y sus alrededores. El **sistema** es la pequeña parte del universo que nos interesa. Puede consistir en el agua de un vaso o en un gas dentro de un cilindro con pistón, como muestra la figura 7.1. Los **alrededores** son todo lo demás, en otras palabras, son el resto del universo.

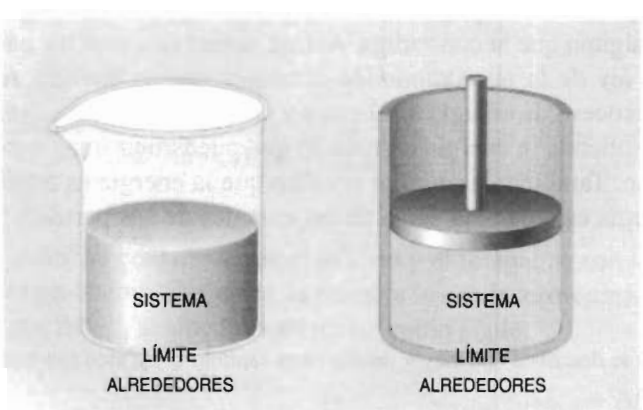



**FIGURA 7.1** En la teoría cinética, el calor se transfiere a través del límite o frontera entre un sistema y sus alrededores.

El sistema y sus alrededores están separados por un **límite**. Ese límite puede ser algo tan real como el vidrio del vaso o las paredes de un globo. También puede ser imaginario, como por ejemplo una línea a 200 nm de la superficie de un metal, que separe en forma arbitraria e imaginaria al aire cercano a esa superficie del resto de la atmósfera. El límite puede ser rígido o elástico. En la teoría cinética se transfiere calor a través del límite entre un sistema y sus alrededores.

Si se coloca un ladrillo caliente en contacto con uno frío, se transferirá energía cinética del primero al segundo. Las partículas del ladrillo caliente vibran con más rapidez que las del ladrillo frío. El movimiento de las partículas del ladrillo caliente transfiere algo de la energía al ladrillo frío. Al final, las partículas de los dos ladrillos llegan a tener la misma energía promedio; en otras palabras, las temperaturas de ambos son iguales.

La cantidad de energía necesaria para aumentar la temperatura de un sistema, formado por un solo estado de la materia,[2] en cierta cantidad, depende de la naturaleza del sistema. Los diversos materiales están formados por distintos átomos, moléculas o iones ordenados en varias formas. La energía suministrada a un sólido puede hacer aumentar el movimiento (rotación, vibración y movimiento respecto a un punto de red) de las unidades que forman una sustancia sólida. La energía suministrada a un líquido puede incrementar la rotación, vibración y movimiento de traslación de sus moléculas. Cuando se transfiere energía a un gas, aumentan las velocidades de las moléculas en su movimiento aleatorio, y también su rotación y su vibración. Los movimientos más intensos hacen que las unidades que forman el sistema se aparten un poco entre sí. Como esas unidades (átomos, moléculas o iones) son atraídas entre sí, al alejarlas se eleva su energía potencial, casi como cuando al estirar una banda de hule crece su energía potencial. Así, la transferencia de energía por medio del calor puede aumentar las energías cinética y potencial del sistema. La teoría cinética del calor se puede resumir como sigue: *el calor, al entrar a un sistema, produce un aumento del movimiento promedio de las partículas del sistema.*[3]

El concepto de que los átomos, moléculas e iones están en movimiento aleatorio continuo juega un papel muy importante en gran parte de la química que resta de explicar. Además de permitir contar con un medio de comprender la temperatura y el calor, esa teoría cinética permite comprender muchas de las propiedades de los líquidos, sólidos y gases, así como los factores que influyen sobre la rapidez de una reacción química.

**Pregunta de repaso**

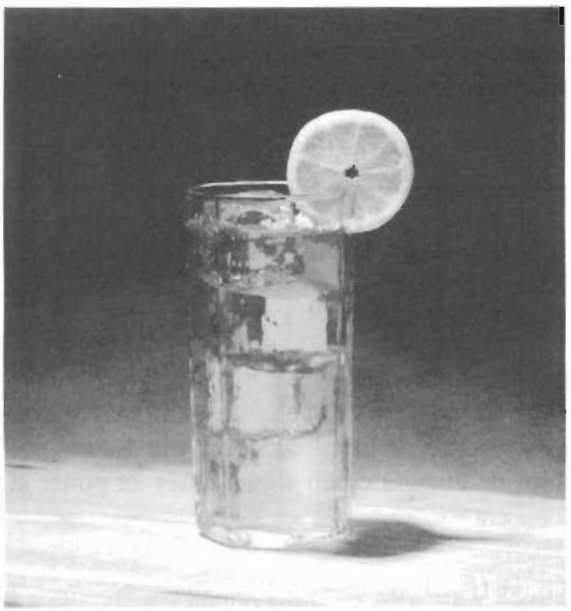
Use la teoría cinética para explicar lo que sucede con las partículas de un gas, en un globo, cuando entra calor al globo desde sus alrededores.

## 7.4 LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

La primera ley de la termodinámica es empírica. No se puede deducir partiendo de principios generales, pero no hay todavía experimento alguno que la contradiga. Así, se acepta que esta ley natural tiene validez universal. *La primera ley de la termodinámica establece que la energía se conserva.* En otras palabras, en cualquier proceso, la energía total antes y después de efectuado el proceso es la misma. Por energía total se entiende la energía de todo lo que pueda uno imaginarse que se altera como resultado del proceso. También, la primera ley dice que la energía es aditiva. Esto es, que la energía total de un sistema es igual a la suma de las energías de sus partes.

[2] Los cambios entre distintos estados de la materia se describen con mayor detalle en el capítulo 8. En esos cambios interviene un cambio de energía potencial.

[3] Un sistema, tal como se considera aquí, consiste en un solo estado de la materia.



La energía ni se crea ni se destruye. En este ejemplo, la energía absorbida por el sistema (los cubos de hielo) es exactamente igual a la que pierden sus alrededores (el té).

Veamos el siguiente experimento: un gas ideal está encerrado entre un pistón y un cilindro, como muestra la figura 7.2. El pistón está asegurado con topes, que evitan su movimiento. A continuación se pone en contacto con el aparato un ladrillo caliente. La energía cinética promedio de las partículas que forman el ladrillo es mayor que la de las moléculas del gas en el recipiente; esto es, el ladrillo está más caliente que el gas dentro del cilindro. El movimiento de las partículas vibratorias del ladrillo se transfiere a la pared del recipiente y, mediante colisiones con la pared, a las moléculas del gas. La temperatura del gas se incrementa y aumenta el movimiento térmico de sus moléculas; son más frecuentes los choques de esas moléculas con las paredes del recipiente, además de más fuertes, y en consecuencia se eleva la presión en el cilindro. El ladrillo ha perdido algo de energía, que es la que han ganado el gas y su recipiente.

**FIGURA 7.2** Un cilindro con pistón, con gas ideal en su interior. Unos topes mantienen fijo al pistón.

Si se considera que el ladrillo y el recipiente son los alrededores, resulta entonces que el gas es el sistema. Entonces, la primera ley de la termodinámica establece que el cambio total de energía, $\Delta E_{total}$ se puede representar como sigue:

$$\Delta E_{total} = \Delta E_{sis} + \Delta E_{alr} = 0$$

Los subíndices "sis" y "alr" representan al sistema y a los alrededores, respectivamente. La naturaleza aditiva de la energía permite expresar los cambios de energía en forma de una suma de todos los cambios individuales que toman parte en un proceso, y la condición de que la energía se conserva asegura que $\Delta E_{total}$ debe ser cero.

**Pregunta de repaso**
Se deja caer un ladrillo caliente dentro de agua fría. Según la primera ley de la termodinámica, ¿se podría calentar más el ladrillo, y enfriar más el agua?

En nuestro experimento con el pistón, toda la energía que entró al sistema fue directamente a aumentar la energía de las moléculas del gas. El pistón no se movió, a pesar de la mayor presión en el interior del cilindro, porque tenía topes. La energía de los alrededores y la del gas pudo cambiar y lo hizo. Podemos resumir los cambios de energía como sigue: antes de poner al ladrillo en contacto con el recipiente, la energía total era

$$(E_{total})_{antes} = (E_{alr})_{antes} + (E_{gas})_{antes}$$

Y después de haber intercambiado energía el ladrillo con el gas y el recipiente, la energía total era

$$(E_{total})_{después} = (E_{alr})_{después} + (E_{gas})_{después}$$

El cambio de energía se puede relacionar con la energía antes y después del proceso, en la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
\Delta E_{total} &= (E_{total})_{después} - (E_{total})_{antes} = 0 \\
\Delta E_{total} &= (E_{alr} + E_{gas})_{después} - (E_{alr} + E_{gas})_{antes} \\
&= [(E_{alr})_{después} - (E_{alr})_{antes}] + [(E_{gas})_{después} - (E_{gas})_{antes}] \\
\Delta E_{total} &= \Delta E_{alr} + \Delta E_{gas} = 0
\end{aligned}$$

es decir,

$$-\Delta E_{alr} = \Delta E_{gas}$$

La energía que perdieron los alrededores la ganó el gas. La convención de signos para los valores de energía es que se considera positiva a la energía que gana un sistema, y negativa a la que pierde.

Ahora imaginemos un segundo experimento, en el que el proceso es igual, pero se quitan los topes del pistón, como se ve en la figura 7.3. Como antes, hay que tomar en cuenta todo cuya energía pueda haber cambiado como resultado del proceso. Sin los topes, el pistón se puede mover hacia arriba, cuando se expande el gas. Para que se mueva el pistón, se debe usar algo de la energía, para hacer subir su peso. Cuando el pistón ha subido debido a la mayor presión en el cilindro, estará más alto en el campo gravitacional terrestre, y en consecuencia tendrá mayor energía potencial. Llamaremos a este cambio de energía $\Delta E_{pistón}$. El cambio total de energía es:

$$\Delta E_{total} = \Delta E_{alr} + \Delta E_{sis}$$

En este caso el sistema está formado por el gas y el pistón.

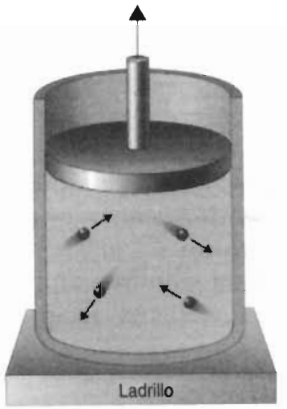



**FIGURA 7.3** El pistón y el cilindro con el gas ideal, pero sin los topes, para que el pistón se pueda mover.

$$\Delta E_{\text{total}} = \Delta E_{\text{air}} + (\Delta E_{\text{gas}} + \Delta E_{\text{pistón}})$$
$$\Delta E_{\text{total}} = \Delta E_{\text{air}} + \Delta E_{\text{gas}} + \Delta E_{\text{pistón}} = 0$$

La energía del pistón aumenta en $mg\ \Delta h$, siendo $m$ la masa del pistón, $g$ la aceleración de la gravedad y $\Delta h$ es la altura que subió el pistón. Para levantar un peso se requiere trabajo. Con frecuencia, el cambio de energía del pistón se escribe de la siguiente manera:

$$\Delta E_{\text{pistón}} = mg\ \Delta h = \text{trabajo} = w$$

Así, la primera ley tiene la forma

$$\Delta E_{\text{total}} = \Delta E_{\text{air}} + (\Delta E_{\text{gas}} + w) = 0$$
$$-\Delta E_{\text{air}} = \Delta E_{\text{gas}} + w$$

En este caso, la energía que pierden los alrededores aparece como mayor temperatura del gas y mayor altura del pistón. No toda la energía que perdieron los alrededores se ha empleado en aumentar la temperatura de las moléculas del gas, como fue el caso en el primer experimento. En el segundo, algo de la energía se empleó en elevar la temperatura de las moléculas del gas, pero también algo se transformó el trabajo de elevación del pistón. Si se suministra la misma cantidad de energía al gas en ambos experimentos, la temperatura final del gas en el primer experimento será mayor que en el segundo.

La diferencia en los dos procesos es que en el primer caso, el volumen del recipiente se mantuvo constante, mientras que en el segundo el pistón se movió y el volumen del gas se expandió. La presión permanece constante en el segundo experimento, porque el pistón se mueve y mantiene un equilibrio entre la presión que se produce en el gas del recipiente, y la que empuja hacia abajo sobre el gas, con el pistón.

En el laboratorio, los experimentos se suelen hacer en recipientes abiertos, y no en recipientes del tipo de cilindro y pistón. Sin embargo, un sistema que se expande en el laboratorio sí empuja sobre algo, aunque no sea un pistón. ¿Qué es ese algo que debe ser empujado para que se expanda el sistema? Es la atmósfera. El peso que comprime al sistema que se investiga es, entonces, el peso de la atmósfera. ¿Qué sucede cuando un sistema se contrae? La atmósfera se acerca un poco más a la tierra, y en realidad el sistema puede ganar energía como resultado del proceso. En cada caso, para procesos que se efectúan bajo condiciones de presión constante, la primera ley se escribe

$$\Delta E_{\text{total}} = \Delta E_{\text{air}} + (\Delta E_{\text{sis}} + w) = 0$$

Definiremos un nuevo término, la **entalpía, *H***, que es una medida del cambio de energía del sistema más cualquier trabajo efectuado sobre o por el sistema. Por ejemplo, la pesa que se eleva debido a la expansión representa trabajo efectuado por el gas:

$$(\Delta E_{sis} + w) = \Delta H_{sis}$$

**Pregunta de repaso**

Si se transfiere la misma cantidad de calor del ladrillo al gas en un cilindro con pistón de volumen fijo (Fig. 7.2) y en uno con pistón fijo (Fig. 7.3), ¿en cuál recipiente aumenta más la temperatura?

En los dos experimentos que acabamos de describir, la energía fue suministrada al sistema por los alrededores. Veamos ahora otro proceso de gran interés en química.

Se usa el mismo aparato que el descrito antes, pero ahora se quita el ladrillo caliente y el gas ideal se remplaza por una mezcla de etano y oxígeno gaseosos (Fig. 7.4). Se puede inducir la siguiente reacción entre el etano y el oxígeno:

$$2\ C_2H_6(g) + 7\ O_2(g) \longrightarrow 4\ CO_2(g) + 6\ H_2O(g)$$

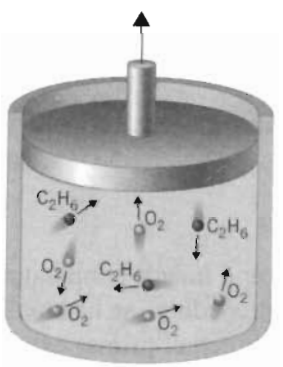



**FIGURA 7.4** El gas ideal en el sistema de cilindro y pistón se ha sustituido con una mezcla de etano y oxígeno. No hay topes para el pistón y se ha quitado la fuente externa de calor, el ladrillo.

La temperatura en el recipiente aumenta, no como resultado de una energía suministrada desde el exterior, sino por la que se produce por la ruptura y formación de enlaces químicos en la reacción. También el pistón es levantado, y se ha efectuado trabajo. El calor para el proceso provino no de una fuente térmica externa, sino de un proceso químico. Se desprendió calor en la reacción química, porque la suma de las fuerzas de los enlaces en los productos es mayor que en los reactivos. Parte del calor desprendido se usó para subir al pistón, contra su peso y contra la presión atmosférica, y parte en calentar el recipiente y los gases. Bajo condiciones de presión constante, el calor se llama cambio de entalpía producido por la reacción química.

La primera ley de la termodinámica resume los cambios que se efectúan en el experimento:

$$\Delta E_{total} = \Delta E_{sis} + \Delta E_{alr} + \Delta E_{pistón}$$

Supongamos que el sistema es la mezcla de gases en el cilindro. El sistema se calienta, debido a la energía desprendida en la reacción química; los gases producidos se expanden y elevan al pistón. Así, se ve que $\Delta E_{sis}$ es igual a $\Delta E_{reac}$, y que $\Delta E_{pistón}$ es el trabajo efectuado. El recipiente es los alrededores. La primera ley tiene la forma

$$\Delta E_{total} = \Delta E_{reac} + \Delta E_{alr} + w$$

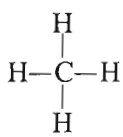
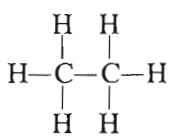
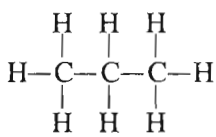
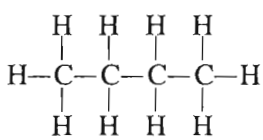
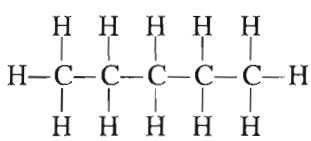
El cambio de entalpía de la reacción, $\Delta H_{reac}$, mide el calor de la reacción, $\Delta E_{reac}$ y el trabajo efectuado en hacer subir al pistón:

$$\Delta E_{total} = \Delta H_{reac} + \Delta E_{alr}$$

Para cualquier proceso, $\Delta E_{total} = 0$ y $-\Delta H_{reac} = \Delta E_{alr}$. Se ve que $\Delta E_{alr}$ está determinada por la cantidad de calor que se intercambia con el recipiente.

En la tabla 7.2 aparecen las reacciones de varios hidrocarburos con el oxígeno, junto con el calor producido a presión constante. Entonces, el calor producido es igual al cambio de entalpía en las reacciones. En las estufas de cocina se usan mezclas de algunos de esos hidrocarburos, que se queman con el oxígeno del aire, para calentar los alimentos.

**TABLA 7.2 Cambios de entalpía para varios hidrocarburos (298 K, 1 atm)**

| *Hidrocarburo* | *Nombre* | *Estructura* | *Calor desprendido por mol de hidrocarburo reaccionado con oxígeno (kJ)* |
|---|---|---|---|
| $CH_4(g)$ | Metano |  | 890 |
| $C_2H_6(g)$ | Etano |  | 1560 |
| $C_3H_8(g)$ | Propano |  | 2222 |
| $C_4H_{10}(g)$ | Butano |  | 2877 |
| $C_5H_{12}(g)$ | Pentano |  | 3540 |

## Ejercicio 7.1

Ya explicamos que para romper enlaces se requiere energía, y que se desprende calor durante la formación de enlaces químicos. ¿Qué nos dice esto acerca de las fuerzas relativas de los enlaces en los productos y los reactivos en las combustiones de los hidrocarburos de la tabla 7.2?

**Solución**

Todas las reacciones de combustión liberan o desprenden calor. Por consiguiente, la suma de las fuerzas de los enlaces debe ser mayor en los productos que en los reactivos. Si no fuera así se

necesitaría más calor para romper los enlaces de los reactivos que el que se produce en la formación de los productos, y el resultado sería un consumo neto de calor.

## 7.5 FUNCIONES DE ESTADO

Todos los sistemas se pueden describir en términos de ciertas propiedades medibles. Por ejemplo, un gas se puede describir en términos de la cantidad de moles de partículas que contiene, su temperatura, presión, volumen, y su masa o densidad. Esas propiedades describen el **estado** del sistema en determinado momento en el tiempo. Algunas de las propiedades dependen del tamaño de la muestra, como la masa y el volumen, y se consideran por tanto, ejemplos de **propiedades extensivas** del sistema. Otras, como la temperatura y la densidad, son **propiedades intensivas** que no dependen del tamaño de la muestra que se estudia.

También se pueden clasificar las propiedades con base en si son **funciones de estado**. Por definición, una propiedad de un sistema es función de estado si sólo depende del estado del sistema, y no de la trayectoria por la que se llegó a ese estado.

Por ejemplo, considere la temperatura de un líquido. El hecho de que la temperatura sea 75.1 °C en determinado momento no nos dice nada acerca de la historia del sistema. No nos dice cuántas veces se ha calentado o enfriado ese líquido antes de hacer la medición. Por consiguiente, la temperatura es una función de estado, porque sólo refleja el estado del sistema en el momento en el que se mide. *La energía también es una función de estado*; esto es, la energía sólo depende del estado del sistema y no de la trayectoria con la que se llegó a ese estado.

Una analogía puede ilustrar cómo la energía es una función de estado. Supongamos que tenemos una caja en la planta baja de un rascacielos, y que deseamos subirla hasta el décimo piso. Para hacerlo debemos usar la energía de alguien o de algo. La energía de la caja va a cambiar, porque su energía potencial es mayor en el décimo piso que en la planta baja, en una cantidad que depende de la masa de la caja, la aceleración de la gravedad y la diferencia de alturas entre el décimo piso y la planta baja. El único factor variable que influye sobre la energía de la caja es la altura. Si se puede subir la caja hasta el 15° piso, la energía sería mayor que en el décimo piso o en la planta baja. La forma en que la caja va de un piso a otro no cambia el valor de la diferencia de sus energías potenciales. El cambio de energía de la caja sólo depende del piso inicial y del piso final. Es lo que significa una función de estado. Sólo importan las condiciones iniciales y finales. Supongamos que la caja se transportara de la planta baja al décimo piso, y después regresara a la planta baja. ¿Cuál sería su cambio de energía? Las condiciones inicial y final son las mismas, así que la energía de la caja no ha cambiado.

**Pregunta de repaso**

Suponga que se deja caer una caja desde el décimo piso de un edificio. Cuando está en reposo en el décimo piso, ¿qué tipo de energía tiene la caja? Durante la caída, ¿qué tipo de energía tiene? ¿Qué sucede con la energía que adquiere al caer, cuando se queda inmóvil en el piso?

## 7.6 LA ENTALPÍA DE UN SISTEMA

Todas las reacciones químicas, sin importar lo sencillas o complejas que sean, tienen una cosa en común. Implican todas la ruptura y la formación de enlaces entre átomos o iones. Por ejemplo, en alguna etapa, la reacción entre el sodio metálico y el cloro gaseoso debe implicar la rup-

tura de enlaces entre átomos de sodio metálico y entre átomos de cloro en el $Cl_2$ gaseoso. Al final, la reacción debe implicar la formación de los enlaces iónicos que mantienen unidos a los iones $Na^+$ y $Cl^-$ en el NaCl:

$$2\ Na(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ NaCl(s)$$

Ya que el establecimiento y la ruptura de enlace desempeña un papel central en química, la forma de determinar la energía consumida o producida en una reacción tiene gran importancia entre los químicos. La primera ley de la termodinámica permite contar con un método para vigilar los cambios en la energía del sistema, que acompañan a una reacción química.

$$\Delta E_{total} = \Delta E_{sis} + \Delta E_{alr} = 0$$

Todo lo que se debe hacer es encontrar una forma de medir el calor desprendido o absorbido en una reacción química. De lograrlo, el calor desprendido o absorbido en la reacción será exactamente igual al cambio de la energía del sistema que se produce en esa reacción.

Se pueden efectuar experimentos de medición de cambios de calor en un **calorímetro**, como el del esquema de la figura 7.5. Ya que el volumen del recipiente en el que se efectúa la reacción no puede cambiar, la totalidad del calor desprendido o absorbido durante el proceso se usa en producir cambios en los alrededores. Midiendo el cambio de temperatura de un baño de agua que rodea al recipiente de reacción se puede calcular el cambio de energía de los alrededores, producido por la formación y ruptura de enlaces químicos. Se puede calcular $\Delta E_{sis}$, ya que $\Delta E_{alr} = -\Delta E_{sis}$.

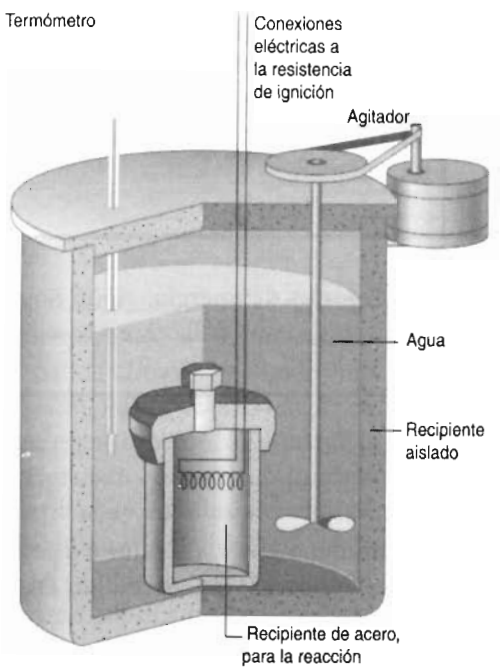



**FIGURA 7.5** Bomba calorimétrica. Como el volumen del sistema es constante no se hace trabajo de expansión, y en consecuencia, $\Delta E_{alr} = -\Delta E_{sis}$.

Sin embargo, en química se llevan a cabo las reacciones en recipientes como vasos o matraces, abiertos a la atmósfera. Esas reacciones suceden bajo condiciones de *presión constante.* Cuando puede cambiar el volumen de un sistema, no todo el calor suministrado al, o producido por el sistema, se emplea en producir un cambio de temperatura. Para ajustar por la diferencia

de condiciones de volumen constante y presión constante, en química se usa la *entalpía* del sistema. Al igual que la energía, la entalpía es una función de estado. El cambio de entalpía que acompaña a una reacción química a presión constante es exactamente igual al calor producido o absorbido por la reacción.[4]

En la determinación de los valores de entalpía se usan datos calorimétricos determinados experimentalmente, para diversos compuestos. Esos datos se compilan para usarse en cálculos de cambios de entalpía en reacciones químicas. Así, es posible usar datos como los que se ven en el apéndice B.14 para calcular cambios de entalpía para muchos procesos, sin tener que medirlos directamente con un experimento. Esta compilación es un logro notable de la rama de la química llamada *termoquímica*. Por ejemplo, es posible no usar más que los datos del apéndice B.14 para comparar las economías de dos combustibles, con base en su producción de energía, sino también para decidir si se llevará a cabo una reacción química y, como veremos en el capítulo 13, determinar cuáles son las mejores condiciones para maximizar su rendimiento.

En forma rutinaria, los calorímetros se usan para determinar el contenido calorífico de los alimentos. El alimento en cuestión puede ser un azúcar, como la sacarosa, que es el azúcar refinada normal. La sacarosa se hace reaccionar con oxígeno en el calorímetro, y el calor que se desprende en la reacción se mide determinando cuánto se eleva la temperatura del agua del baño.

$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) + 12\ O_2(g) \longrightarrow 12\ CO_2(g) + 11\ H_2O(l)$$

En esta reacción se desprenden 5645 kJ de calor, en la combustión de 1 mol de sacarosa. Es la misma reacción que la reacción general que se efectúa en el organismo con la sacarosa ingerida en los alimentos. Así, por cada mol de sacarosa se producen o almacenan en el organismo 5645 kJ de energía. Esa energía se suele expresar en Calorías (con C mayúscula), y no en kilojoules, al hablar de valor dietético. Una Caloría (Cal) equivale a 4.184 kJ. Entonces, el valor calórico de 1 mol de sacarosa es, más o menos, de 1349 Cal alimenticias.[5] Una mol de sacarosa pesa 342 g, por lo que si se ingiere una cucharadita (unos 5 g) de azúcar, se obtendrán unas 20 Cal. Si esa energía no se gasta en forma de trabajo o ejercicio, permanece en el organismo. En una caminata lenta se consumen unas 150 Cal por hora, así que una caminata de 8 minutos usará las Calorías de una cucharadita de azúcar.

**Pregunta de repaso**

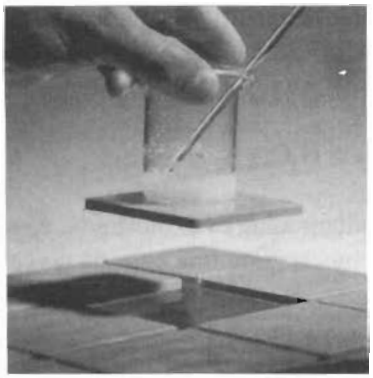
Una cucharada de azúcar puede proporcionar varias Calorías de energía. ¿Qué nos dice eso acerca de la cantidad de enlaces, y de las fuerzas de esos enlaces en los reactivos, en comparación con los productos?

## 7.7 ENTALPÍAS DE REACCIÓN

Las reacciones químicas se dividen en dos clases, según si emiten o absorben calor a o de los alrededores. Las reacciones **exotérmicas** emiten calor a los alrededores; las reacciones **endotérmicas** absorben calor.

[4] A presión constante, el cambio de entalpía $\Delta H$ que acompaña a una reacción química es igual al cambio de energía del sistema, $\Delta E$, más el producto de la presión por el cambio de volumen del sistema, durante la reacción. Para reacciones en las que las cantidades de moles de productos y reactivos gaseosos son iguales, $\Delta H = \Delta E$.

[5] Una Caloría (con C mayúscula) equivale a 1000 calorías (con c minúscula).



Un ejemplo de reacción endotérmica espontánea es la del $NH_4SCN$ con el $Ba(OH)_2$. Esta reacción absorbe tanto calor de sus alrededores que puede congelar la humedad externa de un vaso, pegándolo a una tabla de madera.

El calor que se emite o se absorbe en una reacción química a presión constante se llama **entalpía de reacción**. Cuando una reacción emite calor a sus alrededores, disminuye la energía del sistema. De esta manera, disminuye la entalpía del sistema. Las reacciones exotérmicas, entonces, se caracterizan por tener valores negativos de $\Delta H$.

**Reacciones exotérmicas: $\Delta H$ es negativa $(\Delta H < 0)$**

Por otro lado, las reacciones endotérmicas toman calor de sus alrededores. De este modo, la entalpía del sistema aumenta. Por consiguiente, las reacciones endotérmicas se caracterizan por tener valores positivos de $\Delta H$.

**Reacciones endotérmicas: $\Delta H$ es positiva $(\Delta H > 0)$**

Como ejemplo de una reacción exotérmica mencionaremos un globo lleno con hidrógeno gaseoso, al prenderlo en presencia de oxígeno. La reacción se acompaña de una gran bola de fuego y una sonora explosión. La ecuación siguiente describe a esa reacción:

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta H = -483.64\ kJ/mol_{reac}} 2\,H_2O(g)$$

Cuando reaccionan 2 moles de hidrógeno con 1 mol de oxígeno, para producir 2 moles de agua, se desprenden 483.64 kJ de calor. Los cambios de entalpía se expresan en kilojoules por mol reaccionado ($kJ/mol_{reac}$), donde "$mol_{reac}$" representa a la ecuación química balanceada como unidad general. Para que esto tenga sentido, se debe asociar un cambio en la entalpía con una ecuación química específica. Aunque se usa el término "$mol_{reac}$" para describir la reacción, no necesariamente quiere decir que sólo haya 1 mol de reactivo o producto. En la ecuación química de arriba hay 3 moles de reactivos: 2 de $H_2$ y 1 de $O_2$, y 2 moles de producto, pero se dice que la reacción en su totalidad es una unidad, o una mol de reacción química.

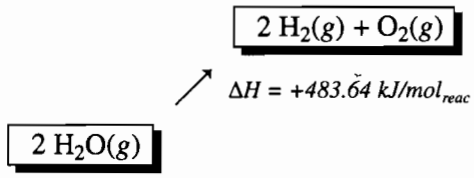
Si se cambia la ecuación química debe hacerse un cambio en la entalpía. Por ejemplo, si se multiplican por dos los coeficientes de la ecuación anterior, también hay que duplicar el cambio de entalpía. Se puede uno imaginar a los coeficientes como expresando la cantidad de moles de una sustancia por mol de reacción; por ejemplo, 4 mol $H_2/mol_{reac}$.

$$4\,H_2(g) + 2\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta H = -967.28\ kJ/mol_{reac}} 4\,H_2O(g)$$

En vista de que participa en la reacción el doble de moles de reactivos, se libera el doble de energía. El término "$mol_{reac}$" en el cambio de entalpía de –967.28 $kJ/mol_{reac}$ se refiere ahora a la segunda ecuación química:

$$4\ H_2(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow 4\ H_2O(g)$$

La reacción del hidrógeno con el oxígeno para producir agua es exotérmica, y en consecuencia libera calor. Si se considera la reacción inversa, se necesitaría una entrada de calor.




La reacción de descomposición tiene $\Delta H$ positiva, por lo que es endotérmica. Siempre que se invierte una reacción química, la magnitud del cambio de entalpía permanece constante, pero el signo cambia.

**Pregunta de repaso**
¿Cuál es el signo del cambio de entalpía para las reacciones de combustión de la tabla 7.2?

A 298 K, el cambio de entalpía de la reacción

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g)$$

se puede determinar, y resulta –92.2 $kJ/mol_{reac}$. Se aplica a la reacción en la que 1 mol de nitrógeno reacciona con 3 moles de hidrógeno y se producen 2 moles de amoniaco. ¿Cuál será el cambio de entalpía si reacciona 0.200 mol de nitrógeno? Se observa que, de acuerdo con la estequiometría, se consumirá 0.600 mol de hidrógeno y se producirá 0.400 mol de amoniaco cuando reacciona 0.200 mol de nitrógeno. En la ecuación se ve que cuando reacciona 1 mol de nitrógeno, se producen 92.2 kJ de calor. Esto equivale a decir que el cambio de entalpía de la reacción es –92.2 kJ/mol $N_2$ reaccionado. Si sólo reacciona 0.200 mol de $N_2$, el cambio de entalpía se determina como sigue:

$$(0.200\ \text{mol}\ N_2\ \text{reaccionado})\left(\frac{-92.2\ \text{kJ}}{\text{mol}\ N_2\ \text{reaccionado}}\right) = -18.4\ \text{kJ}$$

Podríamos hacer el mismo cálculo para el hidrógeno, y en este caso se producen –92.2 kJ de calor por cada 3 moles de hidrógeno reaccionado:

$$(0.600\ \text{mol}\ H_2\ \text{reaccionado})\left(\frac{-92.2\ \text{kJ}}{3\ \text{mol}\ H_2\ \text{reaccionado}}\right) = -18.4\ \text{kJ}$$

De igual modo, para el $NH_3$ se podría escribir:

$$(0.400\ \text{mol}\ NH_3\ \text{producido})\left(\frac{-92.2\ \text{kJ}}{2\ \text{mol}\ NH_3\ \text{producido}}\right) = -18.4\ \text{kJ}$$

## Ejercicio 7.2

Alguna vez se consideró al pentaborano, $B_5H_9$, como posible combustible en los cohetes. El $B_5H_9$ reacciona con un exceso de oxígeno de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$2\ B_5H_9(g) + 12\ O_2(g) \longrightarrow 5\ B_2O_3(s) + 9\ H_2O(g)$$

A 298 K, el cambio de entalpía de la reacción es –8686.6 kJ/mol$_{reac}$. Calcule el cambio de entalpía cuando se consume 0.600 mol de pentaborano.

**Solución**

Tal como está escrita la reacción, se producen 8686.6 kJ de calor en la combustión de 2 moles de $B_5H_9$. Por consiguiente,

$$(0.600\ \text{mol}\ B_5H_9\ \text{reaccionado})\left(\frac{-8686.6\ \text{kJ}}{2\ \text{mol}\ B_5H_9\ \text{reaccionando}}\right) = -2.61 \times 10^3\ \text{kJ}$$

Obsérvese también que si se consume 0.600 mol de $B_5H_9$, se deben suministrar 3.60 moles de $O_2$, y se producirán 1.50 mol de $B_2O_3$ y 2.70 mol de $H_2O$. No importa qué sustancia química se elija para calcular $\Delta H$, ya que las restricciones estequiométricas determinan la cantidad de moles de todas las sustancias. Podríamos usar el agua producida para calcular el cambio de entalpía:

$$(2.70\ \text{mol}\ H_2O\ \text{producido})\left(\frac{-8686.6\ \text{kJ}}{9\ \text{mol}\ H_2O\ \text{producido}}\right) = -2.61 \times 10^3\ \text{kJ}$$

## Ejercicio 7.3

La reacción entre el hidrógeno y el oxígeno se parece a las reacciones de combustión de la tabla 7.2. Se ha sugerido que los automóviles donde se queme hidrógeno podrían ayudar a resolver la contaminación de nuestra atmósfera. ¿Se podría usar la reacción

$$2\ H_2O(g) \longrightarrow 2\ H_2(g) + O_2(g)$$

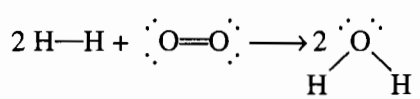
para hacer funcionar a los automóviles? ¿Se podría usar la reacción inversa

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(g)?$$

Explique el origen del calor desprendido o absorbido en las reacciones.

**Solución**

La reacción $2\ H_2O(g) \rightarrow 2\ H_2(g) + O_2(g)$ es endotérmica, y no se puede usar para hacer funcionar un motor. La reacción inversa, $2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(g)$ es exotérmica, y podría suministrar energía para hacer mover un coche. El origen del calor está en la formación y la ruptura de enlaces. Las estructuras de Lewis de los productos y los reactivos son las siguientes:



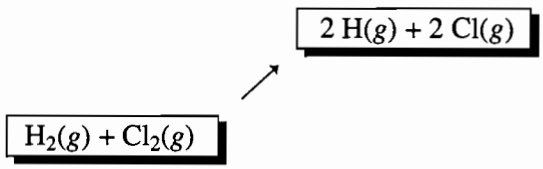
Se deben romper dos enlaces H—H y un doble enlace oxígeno-oxígeno, para formar dos moléculas de $H_2O(g)$, cada una con dos enlaces H—O. Como la reacción es exotérmica, los enlaces del agua deben ser más fuertes que los que se rompieron en el $H_2$ y el $O_2$. La reacción inversa es endotérmica, porque se requiere más entalpía para romper los enlaces en el agua que la que se gana al formarse los enlaces del $H_2$ y del $O_2$.

## 7.8 LA ENTALPÍA COMO FUNCIÓN DE ESTADO

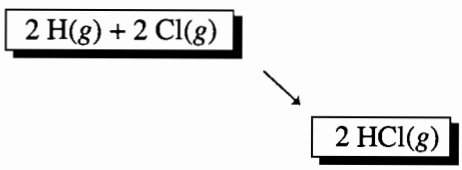
Tanto la energía como la entalpía de un sistema son funciones de estado. Sólo dependen del estado del sistema, en cualquier momento, y no de su historia. Para examinar las consecuencias de lo anterior, veamos la siguiente reacción:

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ HCl(g)$$

Siendo la entalpía una función de estado, podemos visualizar la reacción como debida a dos procesos simples. Primero, se rompen los enlaces en los reactivos, y se forman átomos de hidrógeno y cloro en fase gaseosa.




A continuación, se recombinan los átomos para formar el producto de la reacción.




No importa si la reacción se efectúa en realidad en esos pasos. Como la entalpía es una función de estado, $\Delta H$, para la reacción hipotética, será igual a $\Delta H$ para la reacción real, sea cual fuere la trayectoria de transformación de los reactivos en productos.

Para romper los enlaces covalentes en una mol de moléculas de $Cl_2$ y formar 2 moles de átomos de cloro, se requieren 243.4 kJ de entalpía.

$$Cl_2(g) \longrightarrow 2\ Cl(g) \qquad \Delta H = 243.4\ \text{kJ/mol}_{\text{reac}}$$

Se necesitan 435.3 kJ de entalpía para romper una mol de moléculas de $H_2$ y formar 2 moles de átomos de hidrógeno.

$$H_2(g) \longrightarrow 2\ H(g) \qquad \Delta H = 435.3\ \text{kJ/mol}_{\text{reac}}$$

En consecuencia, hay que aportar un total de 678.7 kJ de energía al sistema, para transformar una mol de moléculas de $H_2$, y una mol de moléculas de $Cl_2$, en dos moles de átomos de H y dos moles de átomos de Cl.

Ruptura de enlaces

$$Cl_2(g) \longrightarrow 2\ Cl(g) \qquad \Delta H = 243.4\ kJ/mol_{reac}$$
$$H_2(g) \longrightarrow 2\ H(g) \qquad \Delta H = 435.3\ kJ/mol_{reac}$$
$$H_2\ (g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ H(g) + 2\ Cl(g) \qquad \Delta H = 678.7\ kJ/mol_{reac}$$

Ahora examinemos el proceso en el que se recombinan los átomos para formar moléculas de HCl. El enlace entre los átomos de hidrógeno y de cloro es relativamente fuerte. Se producen 431.6 kJ por cada mol de enlaces H—Cl que se forman. Como hay 2 moles de átomos de hidrógeno y 2 moles de átomos de cloro, se obtienen 2 moles de moléculas de HCl. Por lo anterior, el proceso de formación de enlaces desprende un total de 863.2 kJ de energía.

Formación de enlaces

$$2\ H(g) + 2\ Cl(g) \longrightarrow 2\ HCl(g) \qquad \Delta H = -863.2\ kJ/mol_{reac}$$

El cambio general de entalpía del sistema, durante la reacción, se puede calcular combinando las D*H* de las dos etapas hipotéticas de la reacción.

| | |
|---|---|
| 678.7 $kJ/mol_{reac}$ | Ruptura de enlaces |
| −863.2 $kJ/mol_{reac}$ | Formación de enlaces |
| −184.5 $kJ/mol_{reac}$ | |

Según este cálculo, la reacción general es exotérmica ($\Delta H$ es negativa) en un total de −184.5 kJ cuando reacciona 1 mol de $H_2$ con 1 mol de $Cl_2$, para formar 2 moles de HCl.

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ HCl(g) \qquad \Delta H = -184.5\ kJ/mol_{reac}$$

La reacción, ¿se efectúa en realidad en esas etapas hipotéticas? No importa si lo hace o si no lo hace. La base de la termoquímica es el concepto de que la entalpía de un sistema es una función de estado. Por tanto, *el valor de ΔH para una reacción no depende de la trayectoria usada para convertir los reactivos en los productos*. Sólo depende de las condiciones inicial y final de los reactivos y de los productos de la reacción, respectivamente.

## 7.9 ENTALPÍAS DE REACCIÓN DE ESTADO ESTÁNDAR

El calor desprendido o absorbido por una reacción química depende de las condiciones de esa reacción. Hay tres factores importantes: 1) las cantidades de los reactivos y los productos, 2) la temperatura de la reacción, y 3) la presión de los gases que intervengan en ella. La reacción en la que se quema el metano sirve como ejemplo para ilustrar por qué es necesario especificar las condiciones de reacción.

Supongamos que comenzamos con una mezcla de $CH_4$ y $O_2$ a 25°C, en un recipiente del tamaño exacto para que la presión de cada gas sea de 1 atm.

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$$

Bajo esas condiciones, la reacción produce 802.4 kJ/mol de $CH_4$ consumido. Sin embargo, si comenzamos con reactivos a 1000°C y 1 atm de presión, y los productos están a 1000°C y 1 atm, la reacción sólo produce 792.4 $kJ/mol_{reac}$. Esto ilustra la importancia que tiene especificar las condiciones bajo las que se lleva a cabo una reacción, al informar los datos termodinámicos.

Con frecuencia, los datos termodinámicos se miden a 25°C (298 K). Las mediciones a otras temperaturas se identifican con un subíndice que indica la temperatura, en kelvins. Por ejemplo, los datos sobre la combustión del metano a 1000°C, se comunicarían en la siguiente forma: $\Delta H_{1273} = -792.4\ kJ/mol_{reac}$.

El efecto de la presión y de la cantidad de materiales sobre el calor producido o absorbido en una reacción química se controla definiendo un conjunto patrón de condiciones en los experimentos termodinámicos. Por definición, el **estado estándar** para las mediciones termodinámicas con gases, satisface el siguiente requisito:

- La presión de cualquier gas que intervenga en una reacción es de 1 atm.

Las mediciones de entalpía, hechas bajo condiciones de estado estándar, se indican agregando el superíndice ° al símbolo de la entalpía. La entalpía *de estado estándar* de la reacción de combustión de gas natural, a 25°C es, por ejemplo, la siguiente:

$$\Delta H^\circ = -802.4 \text{ kJ/mol}_{reac}$$

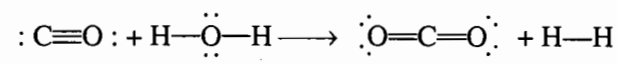
**Pregunta de repaso**
¿Qué quiere decir el símbolo $\Delta H^\circ_{373}$?

## 7.10 CÁLCULO DE ENTALPÍAS DE REACCIÓN

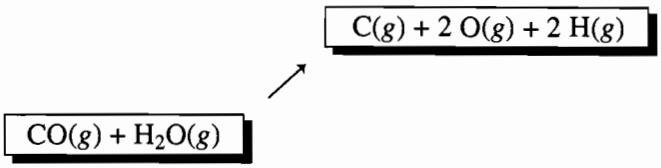
El origen del cambio térmico que acompaña a las reacciones químicas se puede visualizar con más claridad si se examinan los enlaces en los productos y en los reactivos. Veamos la siguiente reacción:

$$CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$$

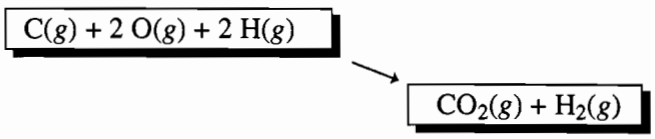
Para visualizar la reacción se pueden usar las estructuras de Lewis:



De nuevo, podemos imaginar un proceso para convertir los reactivos en productos. Rompemos todos los enlaces en los reactivos, para formar átomos aislados en fase gaseosa. Vemos que hay que romper un triple enlace carbono-oxígeno y dos enlaces sencillos oxígeno-hidrógeno:




A continuación dejamos que los átomos se recombinen y formen los productos de la reacción:




Si hiciéramos el experimento encontraríamos que se necesitan 1076.4 $kJ/mol_{reac}$ para descomponer las moléculas de CO y formar átomos de C y de O. Se necesitan 926.3 $kJ/mol_{reac}$ para romper los enlaces de las moléculas de $H_2O$ y formar átomos de H y de O. Así, para el proceso de ruptura de enlaces se necesita un total de 2002.7 kJ.

Ruptura de enlaces:

$$CO(g) \longrightarrow C(g) + O(g) \qquad \Delta H^\circ = 1076.4\ kJ/mol_{reac}$$
$$H_2O(g) \longrightarrow 2\ H(g) + O(g) \qquad \Delta H^\circ = 926.3\ kJ/mol_{reac}$$
$$CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow C(g) + 2\ H(g) + 2\ O(g) \qquad \Delta H^\circ = 2002.7\ kJ/mol_{reac}$$

Cuando los átomos aislados en fase gaseosa se recombinan y forman nuevos enlaces, vemos que hay dos dobles enlaces carbono-oxígeno, que al formarse desprenden un total de 1608.5 kJ/mol de $CO_2$. También se crea un enlace sencillo hidrógeno-hidrógeno. Ya vimos que se obtienen 435.3 kJ por mol de moléculas de $H_2$ formadas al combinar átomos de hidrógeno. En consecuencia, se obtiene un total de 2043.8 kJ cuando se combinan los átomos de C, H y O y forman una mol de $CO_2$ y una de $H_2$.

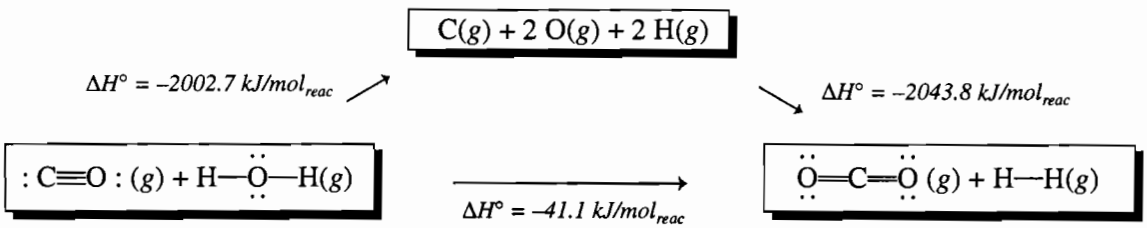
Formación de enlaces

$$C(g) + 2\ O(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -1608.5\ kJ/mol_{reac}$$
$$2\ H(g) \longrightarrow H_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -435.3\ kJ/mol_{reac}$$
$$C(g) + 2\ H(g) + 2\ O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -2043.8\ kJ/mol_{reac}$$

Al combinar el cambio de entalpía del sistema, para las dos etapas hipotéticas, se obtiene una entalpía general de reacción que es relativamente pequeña en comparación con los cambios de entalpía correspondientes a la ruptura y a la formación de enlaces.

| | |
|---|---|
| 2002.7 $kJ/mol_{reac}$ | Ruptura de enlaces |
| –2043.8 $kJ/mol_{reac}$ | Formación de enlaces |
| –41.1 $kJ/mol_{reac}$ | |

La reacción es exotérmica, y desprende calor, porque la suma de las resistencias de los enlaces en los productos es mayor que en los reactivos. Pero la cantidad de calor desprendida en la reacción no es grande.




## 7.11 ENTALPÍAS DE COMBINACIÓN DE ÁTOMOS

Con frecuencia interesa conocer si, bajo presión atmosférica constante, una reacción produce o absorbe calor, y cuánto se desprende o se absorbe. Ese calor, a presión constante, equivale al cambio de entalpía, y se puede determinar en forma experimental en el laboratorio, o se puede calcular como lo hicimos en la sección anterior. Es importante recordar que aun los valores calculados se basan en otros valores, medidos experimentalmente.

Para aplicar el método de la sección anterior a otras reacciones, se necesita un conjunto de datos que permita pronosticar cuánto calor se absorbe al transformar los reactivos en sus átomos aislados, en fase gaseosa, y cuánto calor se desprende cuando los átomos se recombinan y forman los productos de reacción. Hay dos formas de compilar los datos. Fijémonos, por ejemplo, en el amoniaco, $NH_3$. Podríamos optar por presentar el cambio de entalpía para la reacción

$$NH_3(g) \longrightarrow N(g) + 3\ H(g)$$

La entalpía requerida para descomponer al amoniaco en sus átomos es de +1171.76 $kJ/mol_{reac}$. Cuando se escribe así la reacción, el cambio de entalpía se llama **entalpía de atomización**, o **entalpía de descomposición**, porque la reacción indica la descomposición de la sustancia en sus átomos.

Otra forma de ordenar los datos de la tabla se basa en la reacción inversa a la anterior:

$$N(g) + 3\ H(g) \longrightarrow NH_3(g)$$

En este caso, se forma amoniaco a partir de sus átomos, y el cambio de entalpía en la reacción es de −1171.76 $kJ/mol_{reac}$. A esos cambios se les llama **entalpías de combinación de átomos**. No hay diferencia en la forma de tabular los datos, mientras se especifique a qué proceso se refieren las entalpías: de descomposición o de formación. Por costumbre bien arraigada entre los químicos, se prefiere usar la reacción de formación, y esa es la forma en la que están compilados los datos del apéndice B.14. En esa tabla se busca $NH_3(g)$ y vemos que la entalpía de combinación de átomos (ca) es de −1171.76, basada en la reacción de formación

$$N(g) + 3\ H(g) \longrightarrow NH_3(g)$$

a una atmósfera de presión y a 25°C. Por definición, el símbolo $\Delta H^\circ_{ca}$ representa el cambio de entalpía bajo las condiciones estándar, cuando se forma 1 mol del compuesto de la tabla a partir de sus átomos en estado gaseoso.

Cuando se parte de una sustancia gaseosa a 25°C y 1 atm, la entalpía de combinación de átomos no implica más que la formación de enlaces en esa sustancia. Por ejemplo, el valor de $\Delta H^\circ_{ca}$ para el metano es el del calor que se desprende cuando se forman los 4 enlaces C—H de una mol de moléculas de $CH_4$, a partir de átomos de carbono e hidrógeno en fase gaseosa.

$$C(g) + 4\ H(g) \longrightarrow CH_4(g) \qquad \Delta H^\circ_{ca} = -1662.09\ kJ/mol_{reac}$$

**Pregunta de repaso**

¿Cuáles son los valores de $\Delta H^\circ_{ca}$ para el N y el H? Explique sus respuestas. ¿Cuál es el valor de $\Delta H^\circ_{ca}$ para el $NH_3$? Explique su respuesta.

Hay relativamente pocas reacciones donde sólo intervienen reactivos y productos en forma de gases a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Por ejemplo, en la entalpía de combinación de átomos del metanol líquido, $CH_3OH$, se incluyen dos términos en su medición. El primero es el calor desprendido cuando se convierten los átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno en metanol, en fase gaseosa.

$$C(g) + 4\ H(g) + O(g) \longrightarrow CH_3OH(g) \qquad \Delta H^\circ_{ca} = -2037.11\ kJ/mol_{reac}$$

El origen del calor es la formación de los enlaces en el metanol gaseoso. Los enlaces covalentes, formados al compartir electrones entre átomos, se llaman enlaces intermoleculares, por estar dentro de la molécula misma.

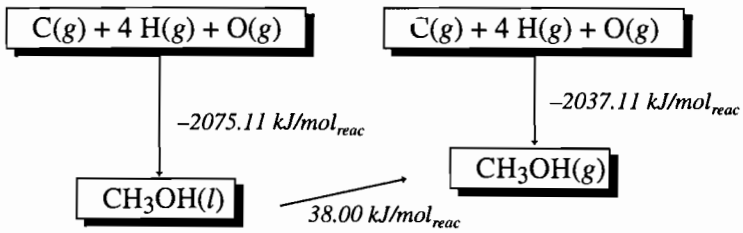
La segunda parte de la entalpía de combinación de átomos es la cantidad de calor que se desprende cuando se condensa el gas para formar metanol líquido. Ese calor se puede determinar en forma directa por medio de un calorímetro.

$$CH_3OH(g) \longrightarrow CH_3OH(l) \qquad \Delta H^\circ = -38.00\ \text{kJ/mol}_{reac}$$

La liberación de calor durante un cambio de estado no se debe a la formación de nuevos enlaces intermoleculares. Los enlaces covalentes del metanol líquido y gaseoso son esencialmente iguales. ¿A qué se debe, entonces, el cambio de entalpía cuando el metanol gaseoso se condensa al estado líquido?

En el estado gaseoso, las moléculas de metanol están alejadas entre sí, y sólo se tocan cuando chocan. En el estado líquido están en contacto constante. Las moléculas contienen electrones distribuidos entre los átomos, de acuerdo con las electronegatividades de éstos. Las cargas parciales que se desarrollan en los átomos pueden producir una separación de cargas que causa un momento de dipolo eléctrico. Los dipolos sólo tienen importancia cuando las moléculas están cercanas, y se atraen entre sí. Existen tipos parecidos de fuerzas de atracción entre iones u otras partículas que forman las sustancias líquidas o sólidas. Esas fuerzas se llaman *fuerzas intermoleculares*, porque existen entre moléculas, y *fuerzas interiónicas* cuando existen entre iones. Cuando se condensa un gas, sus partículas se acercan lo suficiente como para atraerse entre sí, y en consecuencia se desprende calor. Por lo anterior, las entalpías de combinación de átomos, para líquidos y sólidos, expresan directamente la suma de las entalpías de los enlaces que se forman, y todas las interacciones adicionales debidas a fuerzas intermoleculares o interiónicas.

La entalpía de combinación de átomos, para el metanol gaseoso a partir de sus átomos en estado gaseoso es –2037.11 kJ/mol$_{reac}$, mientras que para el metanol líquido a partir de sus átomos en estado gaseoso es –2075.11 kJ/mol$_{reac}$.




La diferencia entre los dos valores, 38.00 kJ/mol$_{reac}$, representa la energía desprendida cuando una mol de metanol gaseoso se condensa y forma metanol líquido, o la entalpía que se debe absorber para evaporar una mol de metanol líquido y formar metanol gaseoso. El cambio de entalpía se asocia con la formación o la superación de fuerzas intermoleculares.

En la tabla de entalpías en estado estándar, energías libres y entropías de combinación de átomos se encuentran los datos de entalpías de combinación de más de 200 sustancias, en el apéndice B.14. La primera columna de esa tabla muestra las fórmulas químicas y los estados físicos de las sustancias. La segunda columna muestra las entalpías de combinación de átomos, debida a la formación de todos los enlaces en 1 mol de la sustancia, a partir de átomos individuales en estado gaseoso. Además, la tabla 7.3 muestra las entalpías de combinación de átomos para varios compuestos orgánicos en fase gaseosa. Se pueden usar esos datos para calcular el cambio de entalpía correspondiente a cualquier reacción química, si se dispone de los datos de todos los reactivos y productos.

**TABLA 7.3 Entalpías de combinación de átomos para varios compuestos orgánicos gaseosos[a]**

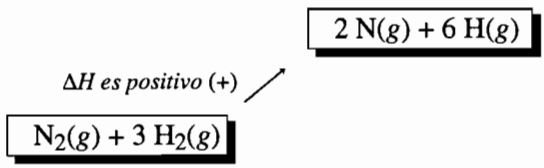
| *Nombre* | *Fórmula* | $\Delta H^\circ_{ca}$, *kJ/mol*$_{reac}$ *a 298.15 K* |
|---|---|---|
| Metano | $CH_4$ | –1662.09 |
| Etano | $C_2H_6(g)$ | –2823.94 |
| Propano | $C_3H_8(g)$ | –3992.9 |
| *n*-Butano | $C_4H_{10}(g)$ | –5169.38 |
| Isobutano | $C_4H_{10}(g)$ | –5177.75 |
| *n*-Pentano | $C_5H_{12}(g)$ | –6337.9 |
| *n*-Hexano | $C_6H_{14}(g)$ | –7509.1 |
| Metanol | $CH_3OH(g)$ | –2037.11 |
| Etanol | $CH_3CH_2OH(g)$ | –3223.53 |
| *n*-Propanol | $CH_3CH_2CH_2OH(g)$ | –4394.2 |
| *n*-Butanol | $CH_3CH_2CH_2CH_2OH(g)$ | –5564.5 |
| *n*-Pentanol | $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH(g)$ | –6735.9 |
| Éter dimetílico | $CH_3—O—CH_3(g)$ | –3171.3 |
| Éter etil-metílico | $CH_3—O—CH_2CH_3\ (g)$ | –4354.6 |
| Éter dietílico | $CH_3CH_2—O—CH_2CH_3(g)$ | –5541.4 |
| Éter dipropílico | $CH_3CH_2CH_2—O—CH_2CH_2CH_3(g)$ | –7883.1 |
| Etileno | $CH_2{=}CH_2(g)$ | –2251.70 |
| Propeno | $CH_3CH{=}CH_2(g)$ | –3432.6 |
| 1-Buteno | $CH_2{=}CHCH_2CH_3(g)$ | –4604.9 |
| 1-Penteno | $CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_3(g)$ | –5777.4 |
| 1-Hexeno | $CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_2CH_3(g)$ | –6947.7 |
| 1,3-Butadieno | $CH_2{=}CHCH{=}CH_2(g)$ | –4058.9 |
| Benceno | $C_6H_6(g)$ | –5523.07 |
| Tolueno | $C_6H_5CH_3(g)$ | –6690.0 |
| Etilbenceno | $C_6H_5\ CH_2CH_3(g)$ | –7870.3 |
| 1,3,5-Trimetilbenceno | $C_6H_3(CH_3)_3(g)$ | –9067.2 |

[a]Tomado de J. D. Cox y G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, Nueva York, 1970.

Para ilustrar la forma en que se usan los datos, examinaremos la reacción de síntesis de amoniaco a partir de nitrógeno e hidrógeno.

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g)$$

Como la entalpía es una función de estado, podemos dividir a la reacción en una sucesión de ruptura de enlaces y formación de enlaces. Habría que absorber calor para romper el triple enlace N≡N en una mol de $N_2$, y los enlaces sencillos H—H en tres moles de $H_2$ para formar átomos aislados de nitrógeno e hidrógeno en fase gaseosa:



Se desprenderá calor cuando los átomos se acerquen y formen moléculas de $NH_3$ en fase gaseosa:

$$\boxed{2\,N(g) + 6\,H(g)} \xrightarrow{\Delta H \text{ es negativo } (-)} \boxed{2\,NH_3(g)}$$

La razón principal de la convención de signos es recordarnos que las reacciones endotérmicas, que absorben calor de los alrededores, se representan con valores *positivos* de $\Delta H$. Las reacciones exotérmicas, que desprenden calor, se representan con valores *negativos* de $\Delta H$. Observe que si se desea conocer el cambio de entalpía en la ruptura de enlaces de un compuesto, se debe invertir el signo del valor que aparece en el apéndice B.14.

Siempre se necesita energía para romper los enlaces en una molécula y formar átomos aislados en fase gaseosa. Cuando se calcula el calor que se debe absorber para romper los enlaces en esta reacción hipotética debemos usar, en consecuencia, valores positivos de entalpía para cada uno de los reactivos que se consumen en este paso. Siempre se desprende calor cuando se recombinan los átomos para formar moléculas. Por tanto, se usan entalpías negativas para calcular el calor desprendido cuando se forman los productos de reacción.

Se puede calcular la energía de la ruptura de enlaces en la síntesis del amoniaco, a partir de las entalpías de la tabla B.14 para el $H_2$ ($\Delta H°_{ca} = -435.30$ kJ/mol$_{reac}$) y $N_2$ ($\Delta H°_{ca} = -945.41$ kJ/mol$_{reac}$). Durante esta etapa hipotética de la reacción se transforma 1 mol de $N_2$ y 3 moles de $H_2$ en átomos de nitrógeno y de hidrógeno en fase gaseosa. La entalpía de la reacción de ruptura de los triples enlaces nitrógeno-nitrógeno en una mol de $N_2$ es, por consiguiente, igual a la requerida para romper todos los enlaces de la molécula. Al mismo tiempo, 3 moles de $H_2$ se convierten en 6 moles de átomos de hidrógeno en fase gaseosa. La entalpía de reacción de ruptura de los enlaces sencillos H—H en 3 moles de $H_2$ es igual a tres veces la entalpía requerida para una mol de moléculas de $H_2$.

Ruptura de enlaces

$$\begin{array}{rcll} N_2(g) & \longrightarrow & 2\,N(g) & \Delta H° = 945.41 \text{ kJ mol}_{reac} \\ 3\,H_2(g) & \longrightarrow & 6\,H(g) & \Delta H° = 1305.9 \text{ kJ mol}_{reac} \\ \hline N_2(g) + 3\,H_2(g) & \longrightarrow & 2\,N(g) + 6\,H(g) & \Delta H° = 2251.3 \text{ kJ mol}_{reac} \end{array}$$

El calor desprendido durante la formación de enlaces se puede calcular a partir de la entalpía de combinación de átomos de $NH_3$ ($\Delta H°_{ca} = -1171.76$ kJ/mol$_{reac}$ en la tabla B.14). Cuando los átomos aislados de nitrógeno e hidrógeno se acercan para formar las moléculas de $NH_3$, se forman 2 moles de $NH_3$. La entalpía de reacción de formación de 2 moles de $NH_3$ es, en consecuencia, dos veces la entalpía de combinación de átomos de $NH_3$.

Formación de enlaces $2\,N(g) + 6\,H(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) \quad \Delta H°_{ca} = -2343.52$ kJ mol$_{reac}$

Obsérvese que la ruptura de enlaces es endotérmica ($\Delta H$ es positiva) y que el calor se desprende cuando los átomos se recombinan y forman enlaces, es decir, que la formación de enlaces es exotérmica ($\Delta H$ es negativa).

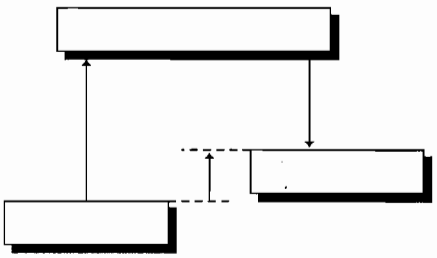
Todo lo que se debe hacer para calcular la entalpía general de reacción es sumar los resultados de nuestros cálculos para las dos etapas hipotéticas en la reacción.

$$\begin{array}{r} 2251.3 \text{ kJ/mol}_{reac} \\ -2343.52 \text{ kJ/mol}_{reac} \\ \hline -92.2 \text{ kJ/mol}_{reac} \end{array}$$

Por lo anterior, la reacción general es exotérmica.

*Cuando se hagan cálculos de entalpía en esta forma, es importante recordar que en realidad son muy pocas las reacciones químicas que se efectúan primero rompiendo todos los enlaces en los reactivos para formar átomos aislados en fase gaseosa, para después recombinarlos y formar los productos de la reacción.* Pero para nuestros fines eso no importa. Si todo lo que queremos conocer es si la reacción desprende o absorbe calor, podemos *suponer* que se lleva a cabo en las etapas de atomización y recombinación. Como la entalpía es una función de estado, $\Delta H$ de la reacción no depende de la trayectoria seguida para convertir los reactivos en los productos.

**Pregunta de repaso**



Para fines de cálculo de cambios de entalpía, se puede hacer un diagrama como el de arriba para la reacción. Si las fuerzas totales de los enlaces en los productos son menores que en los reactivos, identifique los cuadros de arriba como *reactivos, productos* y *átomos en fase gaseosa.* Trace e identifique un diagrama análogo para el caso en que las fuerzas totales de los enlaces de los productos son mayores que en los reactivos. También identifique las flechas que representan *energía para romper enlaces, energía para formarlos* y *cambio de entalpía* para la reacción general.

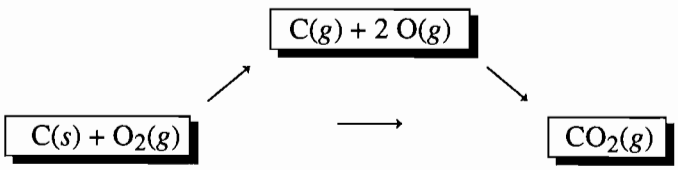
## Ejercicio 7.4

El carbón activado es casi carbono puro. Use los datos de entalpía de combinación de átomos, en el apéndice B.14, para deducir si la reacción entre el carbón activado y el oxígeno para formar dióxido de carbono es endotérmica o exotérmica, y para calcular la cantidad de calor desprendido o absorbido en la reacción:

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

**Solución**

Podemos imaginar al proceso con el siguiente diagrama:




Cuando se forma carbono sólido a partir de átomos aislados de carbono en fase gaseosa, hay una liberación importante de calor, como se ve en los datos de entalpía de combinación de átomos:

$$C(g) \longrightarrow C(s) \qquad \Delta H^\circ_{ca} = -716.68 \text{ kJ/mol}_{reac}$$

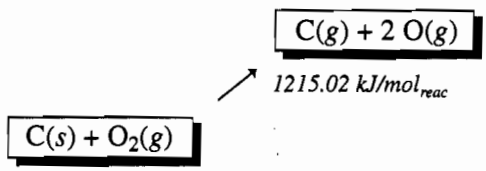
De igual manera, de acuerdo con los datos de combinación de átomos, cuando se forma el doble enlace O=O de una molécula de $O_2$, se desprenden 498.34 kJ/mol$_{reac}$ de calor:

$$2\ O(g) \longrightarrow O_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{ca} = -498.34\ \text{kJ/mol}_{reac}$$

De esta manera, el paso hipotético en el que se rompen todos los enlaces en los reactivos requiere una gran cantidad de calor (entalpía).

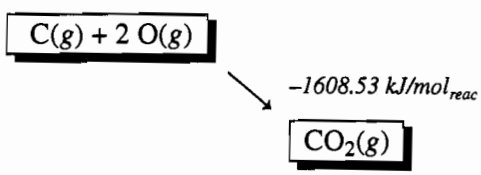
Ruptura de enlaces

$$\begin{array}{rcl} C(s) & \longrightarrow & C(g) \\ O_2(g) & \longrightarrow & 2\ O(g) \\ \hline C(s) + O_2(g) & \longrightarrow & C(g) + 2\ O(g) \end{array} \qquad \begin{array}{l} \Delta H^\circ = 716.68\ \text{kJ mol}_{reac} \\ \Delta H^\circ = 498.34\ \text{kJ mol}_{reac} \\ \hline \Delta H^\circ = 1215.02\ \text{kJ mol}_{reac} \end{array}$$




Pero los dobles enlaces C=O de una molécula de $CO_2$ son extremadamente fuertes ($\Delta H^\circ_{ca}$ = –1608.53 kJ/mol). Así, se desprende mucha energía cuando los átomos aislados se combinan para formar moléculas de $CO_2$.

Formación de enlaces $\quad C(g) + 2\ O(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{ca} = -1608.53\ \text{kJ/mol}_{reac}$




En consecuencia, la reacción general es muy exotérmica:

$$\begin{array}{r} 1215.02\ \text{kJ/mol}_{reac} \\ -1608.53\ \text{kJ/mol}_{reac} \\ \hline -393.51\ \text{kJ/mol}_{reac} \end{array}$$

el calor producido por la reacción se usa en parrilladas para preparar hamburguesas.

## Ejercicio 7.5

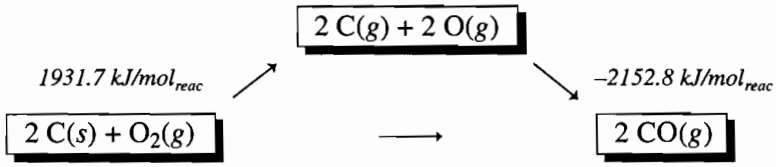
La razón de usar carbón vegetal en una parrillada es que los dobles enlaces carbono-oxígeno en el $CO_2$ son tan fuertes que la reacción se efectúa con desprendimiento de calor. El carbono también puede reaccionar con el oxígeno y producir monóxido de carbono, CO. Esta última reacción, ¿es endotérmica o exotérmica?

**Solución**

La reacción es

$$2\ C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CO(g)$$

El cambio de entalpía es




$$\Delta H^\circ = 1931.7 - 2152.8 = -221.1 \text{ kJ/mol}_{reac}$$

La reacción es exotérmica, pero no tanto como la de

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -393.51 \text{ kJ/mol}_{reac}$$

La razón es que el triple enlace entre el carbono y el oxígeno del CO no es tan fuerte como los dos dobles enlaces carbono-oxígeno en el $CO_2$. La reacción entre el carbono y el oxígeno puede producir monóxido de carbono, y lo hace en especial si no hay buen suministro de oxígeno para la conversión a $CO_2$. El monóxido de carbono se puede combinar con el hierro en la sangre humana, y es tóxico. Para restringir la producción de CO en los automóviles se instalan convertidores catalíticos en los escapes de los coches, para convertir CO en $CO_2$ mediante la reacción

$$2\ CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g)$$

**Pregunta de repaso**
La siguiente reacción

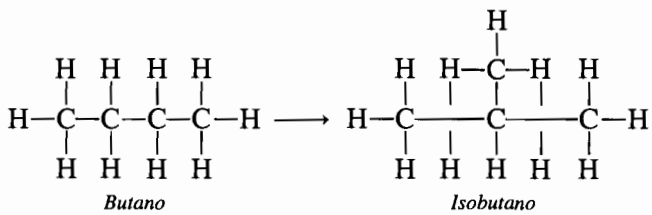
$$2\ CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g)$$

¿es endotérmica o exotérmica?

## 7.12 USO DE LAS ENTALPÍAS DE COMBINACIÓN DE ÁTOMOS PARA INVESTIGAR REACCIONES QUÍMICAS

Las entalpías de combinación de átomos se pueden usar para otros fines que no sean el cálculo del cambio de entalpía en una reacción. Con los valores de esas entalpías se miden las resistencias o fuerzas totales de enlaces en los compuestos gaseosos. Permiten contar con un medio directo para comparar las fuerzas de los enlaces que mantienen unido a un compuesto.

Jöns Jacob Berzelius sugirió, en 1833, llamar **isómeros** (literalmente "partes iguales") a los compuestos que tienen la misma fórmula pero estructuras distintas. Los siguientes compuestos son isómeros, porque contienen la misma cantidad de átomos de carbono, de hidrógeno y de oxígeno:



Al butano se le llama hidrocarburo de cadena lineal porque contiene una cadena continua de enlaces C—C. Por otro lado, el isobutano es un ejemplo de hidrocarburo ramificado.

Al ser isómeros, los compuestos deben tener la misma fórmula molecular: $C_4H_{10}$. Pero hay otra semejanza, todavía mayor, entre los dos: cada uno contiene 3 enlaces C—C y 10 enlaces C—H. ¿Tienen la misma fuerza todos los enlaces? Los datos de entalpía de combinación de átomos, en la tabla 7.3, indican que el butano ($\Delta H^\circ_{ca} = -5169.38$ kJ/mol$_{reac}$) tiene una entalpía ligeramente menos negativa que la del isobutano ($\Delta H^\circ_{ca} = -5177.75$ kJ/mol$_{reac}$). Si se forman los compuestos a partir de sus átomos se liberará más calor cuando se unan y formen el isobutano. Así, el isobutano ($g$) tiene enlaces más fuertes que el butano ($g$).

También podemos calcular el cambio de entalpía en la reacción anterior:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ruptura de enlaces en el butano | $\Delta H^\circ$ | = | 5169.38 kJ/mol$_{reac}$ |
| Formación de enlaces en el isobutano | $\Delta H^\circ_{ca}$ | = | −5177.75 kJ/mol$_{reac}$ |
| | $\Delta H^\circ$ | = | −8.37 kJ/mol$_{reac}$ |

Vemos que el cambio general de entalpía para la conversión del butano($g$) en isobutano($g$) es negativo, −8.37 kJ/mol$_{reac}$, y eso quiere decir que los enlaces que se forman en el producto isobutano son más fuertes que los que se rompen en el butano, el reactivo. Con esta información se ve que es posible convertir hidrocarburos de cadena lineal en otros con cadena ramificada. Los datos experimentales lo confirman. A altas temperaturas, de 500 a 600°C y altas presiones, de 25 a 50 atm, los hidrocarburos de cadena lineal se isomerizan y forman otros de cadena ramificada. Se puede efectuar la reacción bajo condiciones más moderadas en presencia de un catalizador, como por ejemplo una mezcla de sílice ($SiO_2$) y alúmina ($Al_2O_3$). Reacciones como estas desempeñan un papel vital en la refinación de la gasolina, porque los alcanos (hidrocarburos "saturados") ramificados se queman con más uniformidad que los de cadena lineal, y por tanto producen menos "cascabeleo" en los motores.

Aunque se tiende a describir al butano como un hidrocarburo de cadena lineal, es importante recordar que, de acuerdo con el modelo de dominios electrónicos, la geometría en torno a cada átomo de carbono en la molécula es tetraédrica. En la figura 7.6 vemos las formas de las moléculas de butano y de isobutano.

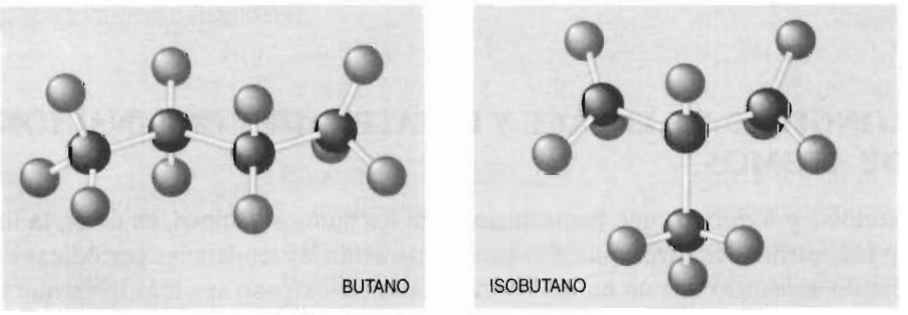
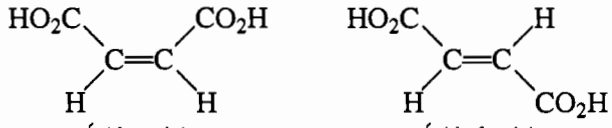



**FIGURA 7.6** Puede haber dos isómeros con la fórmula $C_4H_{10}$: el butano y el isobutano. El butano es un hidrocarburo de cadena lineal y el isobutano uno de cadena ramificada. Todos los enlaces de los átomos de carbono, en ambos hidrocarburos, forman 109° entre sí.

## Ejercicio 7.6

El ácido fumárico y el ácido maleico son isómeros que sólo difieren en la orientación de los sustituyentes en torno al doble enlace C=C de esos compuestos.



*Ácido maleico* *Ácido fumárico*

En el ácido maleico los dos átomos de hidrógeno y los dos grupos —$CO_2H$ están del mismo lado en un plano que pasa por los carbonos del doble enlace C=C. En el ácido fumárico están en los lados opuestos del doble enlace. Use las entalpías de combinación de átomos del ácido fumárico, $\Delta H^\circ_{ca} = -5545.03$ kJ/mol$_{reac}$, y del ácido maleico, $\Delta H^\circ_{ca} = -5524.53$ kJ/mol$_{reac}$ para deducir si se podrá convertir el ácido fumárico en ácido maleico, o el ácido maleico en ácido fumárico.

**Solución**

Cuando se forma el ácido fumárico a partir de sus átomos se desprende más calor que cuando se forma el ácido maleico. Así, el ácido fumárico tiene *enlaces más fuertes* que el maleico. Esto indica que se podría convertir el ácido maleico en fumárico, mediante algún proceso químico. De nuevo, se puede calcular el cambio de entalpía para esa conversión:

| | |
|---|---|
| Ruptura de enlaces | 5524.53 kJ/mol$_{reac}$ |
| Formación de enlaces | –5545.03 kJ/mol$_{reac}$ |
| | –20.50 kJ/mol$_{reac}$ |

Sí es posible convertir, experimentalmente, el ácido maleico en fumárico, calentándolo unos 30 minutos en presencia de un ácido fuerte.

**Pregunta de repaso**

Compare las entalpías de combinación de átomos del $CH_3CH_2OH(g)$ y $CH_3CH_2OH(l)$. ¿Qué puede deducir de la diferencia de las dos entalpías?

## 7.13 LONGITUD DE ENLACE Y ENTALPÍA DE COMBINACIÓN DE ÁTOMOS

En los capítulos 3 y 4 dijimos que la distancia entre los átomos vecinos, es decir, la longitud de enlace, se puede estimar con frecuencia tomando en cuenta las tendencias periódicas en el tamaño. Por ejemplo, se espera que un enlace sencillo carbono-oxígeno sea más largo que uno sencillo carbono-hidrógeno, porque el radio covalente del oxígeno es mayor que el del hidrógeno. Podemos relacionar ahora las fuerzas de ciertos enlaces con su longitud de enlace. La figura 3.23 muestra los radios covalentes a partir de los cuales se pueden estimar las longitudes de enlace en la serie de ácidos halogenados de la tabla 7.4. También se ven en esa tabla las entalpías de combinación de átomos, que se tomaron del apéndice B.4.

El enlace hidrógeno-halógeno más fuerte es el H—F, y tiene la menor longitud. Los demás compuestos halogenados con el hidrógeno siguen la tendencia de mayor longitud de enlace con menor fuerza de enlace. En general, si los átomos que forman un enlace son semejantes y el enlace es del mismo tipo, el par de átomos con la mayor distancia internuclear tendrá la menor fuerza de enlace.

**TABLA 7.4 Longitudes de enlace y entalpías de combinación de átomos para los haluros de hidrógeno**

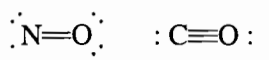
| *Molécula* | *Longitud de enlace(nm)* | $\Delta H^{\circ}_{ca}$ *(KJ/mol$_{reac}$)* |
|---|---|---|
| HF(*g*) | 0.101 | –567.7 |
| HCl(*g*) | 0.136 | –431.64 |
| HBr(*g*) | 0.151 | –365.93 |
| HI(*g*) | 0.170 | –298.01 |

**Pregunta de repaso**
¿Cuál molécula, ClF(*g*) o BrF(*g*), tiene el enlace más débil?

## Ejercicio 7.7

La longitud de enlace en el NO(*g*) es más o menos igual que la del CO(*g*), pero la entalpía de combinación de átomos del CO(*g*) es casi el doble de la del NO(*g*). ¿Cómo se puede explicar lo anterior?

**Solución**
Con base en los radios covalentes atómicos cabe esperar que la longitud de un enlace sencillo en el NO sea menor que la del enlace sencillo en el CO. El que las longitudes de enlace sean más o menos iguales parece indicar que se trata de distintos tipos de enlazamiento. La entalpía de formación del enlace en el CO, mucho mayor, lo confirma. En consecuencia, se requiere examinar con detalle las estructuras de los dos compuestos. Sus estructuras de Lewis son:



Estas estructuras dejan claro que en el CO, el enlace es triple, mientras que el del NO es un doble enlace, relativamente más débil.

## TÉRMINOS IMPORTANTES

Alrededores
Calor
Calorímetro
Ecuación de estado
Endotérmico
Entalpía
Entalpía de combinación de átomos
Estado
Estado estándar
Exotérmica
Función de estado
Isómero
Límite
Primera ley de la termodinámica
Propiedad extensiva
Propiedad intensiva
Sistema
Temperatura
Teoría cinética del calor

## PROBLEMAS

### Calor y temperatura

1. Con frecuencia, la mayoría de las personas confunde calor con temperatura. Describa cómo les explicaría la diferencia.

2. ¿Qué propiedades físicas, a escalas atómica y macroscópica, cambian cuando se calienta un globo lleno de helio? Aplique la teoría cinética del calor para explicar cada uno de los cambios.
3. Defina los términos *sistema, alrededores* y *frontera* o *límite*. Describa tres ejemplos de un sistema separado de sus alrededores por un límite, real o imaginario.
4. La mayoría de las personas cree que las cosas que están calientes contienen mucho calor. Aplique los conceptos termodinámicos de sistema, alrededores y límites para explicar por qué están equivocados.

### La primera ley de la termodinámica

5. ¿Cuál propiedad de un gas ideal es directamente proporcional a su energía? Describa cómo se pueden detectar cambios en la energía de sistemas más complejos.
6. Se suele describir a la primera ley de la termodinámica diciendo que "la energía se conserva". Describa por qué es incorrecto suponer que la primera ley de la termodinámica indica que "la energía de un *sistema* se conserva".
7. Describa lo que sucede con la energía de un sistema, cuando éste efectúa trabajo sobre sus alrededores. ¿Qué sucede con la energía del sistema cuando pierde calor hacia sus alrededores?
8. Describa ejemplos de un sistema que efectúa trabajo sobre sus alrededores y uno que pierde calor a sus alrededores. Describa lo que sucede con la temperatura del sistema en cada caso.
9. Describa ejemplos de un sistema sobre el que sus alrededores hacen trabajo, y uno que toma calor de sus alrededores. ¿Qué sucede con la temperatura del sistema en cada caso?
10. Explique por qué se dice con frecuencia que la primera ley de la termodinámica indica que no hay nada mejor que una comida gratis.
11. Defina verbalmente la primera ley de la termodinámica.
12. Describa lo que sucede con la energía del sistema cuando se efectúa una reacción exotérmica bajo condiciones de volumen constante.

### Entalpía y energía interna

13. Describa la diferencia entre $\Delta E$ y $\Delta H$ para una reacción química.
14. ¿Bajo qué condiciones en una reacción se desprende o se absorbe calor en una cantidad igual al cambio de energía del sistema? ¿Bajo qué condiciones el calor es igual a la entalpía de reacción?
15. Explique por qué sólo hay un valor de $\Delta H°$ de una reacción a 25°C, pero muchos valores de $\Delta H$.

### Funciones de estado

16. Cite ejemplos de cuando menos 5 propiedades físicas que sean funciones de estado.
17. ¿Cuáles de las siguientes descripciones de un viaje son funciones de estado?
    a) el trabajo efectuado
    b) la energía gastada
    c) el costo
    d) la distancia recorrida
    e) el desgaste de los neumáticos
    f) la gasolina consumida
    g) el cambio de lugar del automóvil
    h) el cambio de elevación
    i) el cambio de latitud
    j) el cambio de longitud

18. ¿Cuáles de las siguientes son funciones de estado?
    a) temperatura b) energía
    c) entalpía d) presión
    e) volumen f) calor
    g) trabajo

## Entalpías de reacción

19. ¿Por qué la separación de las moléculas en sus átomos es un proceso endotérmico?
20. ¿Qué indica el signo de $\Delta H$ acerca del flujo neto de energía en determinada reacción química?
21. ¿Por qué se libera energía cuando se forma un enlace, en una cantidad exactamente igual a la de la energía necesaria para romper el enlace?
22. Pronostique si cada una de las siguientes reacciones es exotérmica o endotérmica.
    a) $CO(g) \rightarrow C(g) + O(g)$
    b) $2\ H(g) + O(g) \rightarrow H_2O(g)$
    c) $Na^+(g) + Cl^-(g) \rightarrow NaCl(s)$
    ¿Cuál es el signo de $\Delta H$ en cada una?
23. ¿Cuál es el valor de $\Delta H$ en el proceso general de separar 1 mol de $CH_4$ en sus átomos componentes, para después volver a formar 1 mol de $CH_4$?
24. La entalpía liberada cuando se forman moléculas a partir de sus átomos en estado gaseoso, ¿depende de la cantidad de sustancia formada? Por ejemplo, ¿cuánta entalpía se desprende cuando se forman 2 moles de $CH_4(g)$ en comparación con la de formación de 1 mol?
25. Si la suma de las entalpías de combinación de átomos, para todos los reactivos, es más negativa que para todos los productos, el valor de $\Delta H$ ¿será positivo o negativo?
26. Deduzca, sin usar tablas, cuál de las siguientes reacciones debe ser endotérmica.
    a) $H_2(g) \rightarrow 2\ H(g)$
    b) $H_2O(g) \rightarrow H_2O(l)$
27. Deduzca, sin usar tablas, cuál de las siguientes reacciones debe ser endotérmica.
    a) $2\ C_8H_{18}(g) + 25\ O_2(g) \rightarrow 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O(g)$
    b) $Na^+(g) + Cl^-(g) \rightarrow Na^+(ac) + Cl^-(ac)$
    c) $Na^+(g) + e^- \rightarrow Na(g)$

## Entalpías de reacción de estado estándar

28. Los sopletes de oxiacetileno aprovechan la combustión del acetileno, $C_2H_2$

$$2\ C_2H_2(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$$

    Si el cambio de entalpía de la reacción es de –2511.14 kJ/mol$_{reac}$, ¿cuánto calor se puede producir en la reacción de
    a) 2 moles de $C_2H_2$?
    b) 1 mol de $C_2H_2$?
    c) 0.500 mol de $C_2H_2$?
    d) 0.2000 mol de $C_2H_2$?
    e) 10 g de $C_2H_2$?
29. Si el cambio de entalpía en la siguiente reacción

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

    es de 131.29 kJ/mol$_{reac}$, ¿cuánto calor se absorberá en la reacción de

a) 1 mol de $H_2O(g)$?
b) 2 moles de $H_2O(g)$?
c) 0.300 mol de $H_2O(g)$?
d) 0.0500 mol de $C(s)$?

30. ¿Cuánto calor se desprende cuando 1 mol de nitrógeno reacciona con 2 moles de $O_2$ formando 2 moles de $NO_2(g)$, si la $\Delta H°$ de la reacción es 33.2 kJ/mol$_{reac}$?

$$N_2(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$$

31. Calcule la entalpía molar de estado estándar de la siguiente reacción, si 1.00 g de magnesio desprende 46.22 kJ de calor al reaccionar con un exceso de flúor.

$$Mg(s) + F_2(g) \longrightarrow MgF_2(s)$$

32. Calcule $\Delta H°$ para la siguiente reacción, suponiendo que se desprenden 4.65 kJ de calor cuando 1.00 g de hidrógeno reacciona con 1.00 g de calcio.

$$Ca(s) + H_2(g) \longrightarrow CaH_2(s)$$

**Entalpías de combinación de átomos**

33. Use los datos de entalpía de combinación de átomos, en el apéndice B.14, para determinar si se desprende o se absorbe calor cuando la caliza se convierte en cal viva y dióxido de carbono:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

34. Calcule $\Delta H°$ de la siguiente reacción, a partir de datos de entalpía de combinación de átomos, en el apéndice B.14.

$$CO(g) + NH_3(g) \longrightarrow HCN(g) + H_2O(g)$$

35. La fosfina, $PH_3$, es un gas maloliente, que arde en contacto con el aire. Use los datos de entalpía de combinación de átomos, en el apéndice B.14, para calcular $\Delta H°$ de la reacción, y calcular un estimado de la cantidad de energía desprendida cuando se quema el compuesto.

$$PH_3(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow H_3PO_4(s)$$

36. El disulfuro de carbono, $CS_2$, es un solvente útil, pero inflamable. Calcule $\Delta H°$ de la siguiente reacción, a partir de datos de entalpías de combinación de átomos en el apéndice B.14.

$$CS_2(l) + 3\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ SO_2(g)$$

37. Los encendedores desechables que se usan tanto, utilizan butano como combustible. Calcule $\Delta H°$ para la combustión del butano, a partir de datos de entalpía de combinación de átomos en el apéndice B.14 y en la tabla 7.3.

$$2\ C_4H_{10}(g) + 13\ O_2(g) \longrightarrow 8\ CO_2(g) + 10\ H_2O(g)$$

38. El primer paso en la síntesis del ácido nítrico es la combustión del amoniaco. Calcule $\Delta H°$ para la siguiente reacción, a partir de los datos de entalpía de combinación de átomos en el apéndice B.14.

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

39. Lavoisier creía que todos los ácidos contenían oxígeno, porque estudió muchos compuestos oxigenados (que contienen oxígeno) que forman ácidos al disolverse en agua. Calcule $\Delta H°$ para la reacción entre el decaóxido de tetrafósforo y agua para formar ácido fosfórico, con datos de entalpía de combinación de átomos del apéndice B.14.

$$P_4O_{10}(s) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow 4\ H_3PO_4(ac)$$

40. Calcule $\Delta H°$ de la descomposición del peróxido de hidrógeno:

$$2\ H_2O_2(ac) \longrightarrow 2\ H_2O(l) + O_2(g)$$

41. Calcule $\Delta H°$ de la reacción de termita:

$$Fe_2O_3(s) + 2\ Al(s) \longrightarrow 2\ Fe(s) + Al_2O_3(s)$$

42. Calcule $\Delta H°$ de la reacción del Al con $Cr_2O_3$ y compárela con el resultado del problema 7-41, para deducir cuál reacción libera más calor, por mol de Al consumido.

$$Cr_2O_3(s) + 2\ Al(s) \longrightarrow 2\ Cr(s) + Al_2O_3(s)$$

43. El primer paso para extraer mineral de hierro a partir de la pirita, $FeS_2$, es tostar el mineral en presencia de oxígeno, para formar óxido de hierro(III) y dióxido de azufre.

$$4\ FeS_2(s) + 11\ O_2(g) \longrightarrow 2\ Fe_2O_3(s) + 8\ SO_2(g)$$

Calcule $\Delta H°$ de la reacción.

44. ¿En cuáles de las siguientes reacciones la suma de las fuerzas de los enlaces es mayor en los productos que en los reactivos?
    a) $CH_3OH(l) \rightarrow HCHO(g) + H_2(g)$
    b) $2\ CH_3OH(l) \rightarrow 2\ CH_4(g) + O_2(g)$
    c) $CH_3OH(l) \rightarrow CO(g) + 2\ H_2(g)$
45. ¿Cuál compuesto, $P_4$ o $P_2$, tiene los enlaces P—P más fuertes en promedio?
46. Use datos de entalpía de combinación de átomos, de la tabla 7.3 y el apéndice B.14, para calcular los cambios de entalpía para las reacciones de combustión de cada uno de los hidrocarburos de la tabla 7.2. En todos los casos, los hidrocarburos son gaseosos, y los productos de las reacciones son $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$.

## Problemas integrados

47. Use la entalpía de combustión del metano de abajo para estimar la energía liberada cuando se queman 100 pies cúbicos de gas natural.

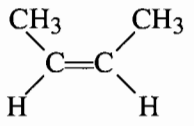
$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g) \qquad \Delta H° = -802.36\ \text{kJ/mol}_{\text{reac}}$$

48. ¿Cuál cree que sea el enlace más fuerte, el C—H o el C—Cl? Calcule la entalpía promedio del enlace C—H en el $CH_4$, a partir de $\Delta H°_{ca}$. Calcule la entalpía promedio del enlace C—Cl en el $CCl_4$ a partir de $\Delta H°_{ca}$. Compare las dos entalpías de enlace. ¿Es el resultado que dedujo?
49. Si el cambio de entalpía en la ruptura de todos los enlaces de los reactivos es mayor que el correspondiente para formar todos los enlaces de los productos, ¿cuál es el signo de $\Delta H$?
50. Si el cambio de entalpía en la ruptura de todos los enlaces de los reactivos es menor que el correspondiente para formar todos los enlaces de los productos, ¿cuál es el signo de $\Delta H$?

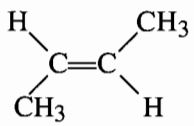
51. Una medida de las fuerzas que obran entre las moléculas de un líquido se puede tener comparando la entalpía requerida para separarlas y formar la fase gaseosa. ¿En cuál de los siguientes líquidos son máximas las fuerzas intermoleculares?
    a) $CH_3COOH$ b) $CH_3CH_2OH$ c) $C_6H_6$ d) $CCl_4$
52. Determine la entalpía promedio de enlace C—H para los siguientes compuestos (vea la tabla 7.3):
    a) $CH_4$ b) $C_2H_6$ c) $C_3H_8$ d) $C_4H_{10}$, n-butano
53. El cambio de entalpía por mol de hidrocarburo quemado con oxígeno se ve en la tabla 7.2. Calcule la cantidad de calor desprendido, por mol de enlaces covalentes rotos en cada hidrocarburo. ¿Hay alguna relación entre la estructura molecular y el calor desprendido? En tal caso, ¿cuál es?
54. Los isómeros son compuestos que tienen la misma cantidad y tipos de átomos, pero los átomos están en arreglos distintos. Las entalpías de combinación de átomos, de varios pares de isómeros gaseosos, se ven a continuación. Para cada par, diga cuál tiene los enlaces más fuertes.
    a) $CH_3CH_2CH_2OH$ y $CH_3CH(CH_3)OH$
    –4394.2 kJ/mol$_{reac}$ –4410.7 kJ/mol$_{reac}$
    b) $CH_2{=}CHCH_2CH_3$ y $CH_3CH{=}CHCH_3$
    –4604.9 kJ/mol$_{reac}$ –4611.9 kJ/mol$_{reac}$
    c) $H_2C{=}CHCH{=}CHCH_3$ y $H_2C{=}CHCH_2CH{=}CH_2$
    –5243.3 kJ/mol$_{reac}$ –5213.5 kJ/mol$_{reac}$
55. Cuando los hidrocarburos sólo contienen enlaces sencillos, se dice que son saturados. El pentano, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$, es un ejemplo. Si hay dobles o triples enlaces carbono-carbono, se dice que el compuesto es no saturado o insaturado. Los hidrocarburos no saturados, por lo general, son mejores en la nutrición humana, y de aquí las afirmaciones de los fabricantes, de haber reducido las grasas saturadas en alimentos como la margarina. Un hidrocarburo no saturado se puede saturar agregando hidrógeno al doble enlace

$$CH_3CH{=}CHCH_3(g) + H_3(g) \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3(g)$$

La suma de fuerzas de enlace, ¿es mayor en los productos o en los reactivos de la ecuación anterior? Trace estructuras de Lewis de los reactivos y los productos, y anote todos los ángulos de enlace. ¿Cuáles especies son planas? El enlace C=C es rígido, y en consecuencia, los grupos —$CH_3$ fijos a esos átomos de carbono pueden estar en el mismo lado, en cuyo caso el compuesto se llama *cis*-2-buteno, o en lados opuestos (*trans*-2-buteno).




*cis-2-buteno*
$\Delta H^\circ_{ca} = -4611.86$ kJ/mol$_{reac}$




*trans-2-buteno*
$\Delta H^\circ_{ca} = -4616.58$ kJ/mol$_{reac}$

Dadas las entalpías de combinación de átomos de arriba y las del apéndice B.14, indique una forma en que se pudiera diferenciar entre las dos formas del 2-buteno mediante una reacción química.

56. El éter dimetílico, $CH_3$—O—$CH_3$ y el alcohol etílico, $CH_3CH_2OH$, se han sugerido como combustibles. Cuando reaccionan con oxígeno, $O_2$, ambos producen $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$. Esas reacciones se llaman reacciones de combustión.

a) Escriba ecuaciones químicas balanceadas que describan la reacción de combustión entre el éter dimetílico($g$) y el $O_2(g)$. Escriba otra ecuación para la combustión del alcohol etílico($g$) y el $O_2(g)$.
b) Calcule $\Delta H$ para ambas reacciones. Vea la tabla 7.3. ¿Por qué el calor es distinto del que se menciona en la sección 7.1?
c) ¿Cuál combustible es mejor? En otras palabras, ¿cuál desprende más calor al quemarse con $O_2$?
d) ¿Cuál molécula, la del éter dimetílico o la del alcohol etílico, tiene los enlaces más fuertes? Explique por qué.

57. Para la siguiente reacción

$$SiBr_4(g) + 2\ Cl_2(g) \longrightarrow SiCl_4(g) + 2\ Br_2(g)$$

a) Calcule $\Delta H°$ para la reacción. [$\Delta H°_{ca}$ del $SiBr_4(g)$ es $-1272$ kJ/mol$_{reac}$.]
b) Calcule las entalpías promedio de los enlaces Si—Br, Si—Cl, Cl—Cl y Br—Br.
c) ¿Cuál cree que sea el enlace más fuerte, el Si—Br o el Si—Cl? Explique por qué. ¿Cuál cree que sea el enlace más fuerte, el Br—Br o el Cl—Cl? Explique por qué. Sus deducciones, ¿concuerdan con los cálculos del inciso b)?
d) La reacción, ¿es endotérmica o exotérmica? Explique el signo de $\Delta H°$.

58. Cuando se quema carbón en el aire, se efectúa la siguiente reacción y se desprende calor.

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

¿Qué de lo siguiente es la causa del calor producido?
a) ruptura de enlaces oxígeno-oxígeno
b) formación de enlaces carbono-oxígeno
c) ruptura de enlaces carbono-carbono
d) tanto (a) como (c) son correctas
e) tanto (a) como (b) y como (c) son correctas
f) ninguna de las anteriores es correcta.

59. ¿En qué molécula cree que los enlaces nitrógeno-nitrógeno sean más fuertes? Explique por qué.
a) $H_2N—NH_2$
b) $F_2N—NF_2$
c) HN=NH
d) N≡N

60. Determine las fuerzas de enlace promedio en el $N_2$, $H_2$ y $NH_3$. ¿Cree que la siguiente reacción sea exotérmica o endotérmica? Respalde su respuesta con fuerzas promedio de enlace.

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g)$$

61. Determine, para la reacción

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(g)$$

las fuerzas promedio de los enlaces hidrógeno-hidrógeno, oxígeno-oxígeno y oxígeno-hidrógeno. ¿Cree que la reacción sea exotérmica o endotérmica? Explique por qué.

62. En función de los enlaces formados y enlaces rotos, explique por qué la siguiente reaccion es exotérmica:

$$Si(s) + 2H_2(g) \longrightarrow SiH_4(g)$$

Use entalpías de combinación de átomos (tabla B.14) para sustentar su respuesta.

CAPÍTULO

# 7

# TEMAS ESPECIALES

7A.1 Ley de Hess
7A.2 Entalpías de formación

## 7A.1 LEY DE HESS

Como acabamos de ver, la entalpía de un sistema es una función de estado. En consecuencia, el valor de $\Delta H$ en una reacción no depende del camino seguido para pasar de uno de los estados al otro.

German Henri Hess, profesor de química en la Universidad y Escuela de Artillería de San Petersburgo, Rusia, llegó a la misma conclusión, en 1840, basándose en experimentos, y propuso una regla general llamada **ley de Hess**, que dice que la entalpía de una reacción, $\Delta H$, es igual, independientemente de si la reacción se efectúa en una o en varias etapas. Así, como vimos, se puede calcular la entalpía de reacción sumando las entalpías de varios pasos hipotéticos en los que se puede descomponer la reacción.

### Ejercicio 7A.1

El calor desprendido cuando se forma el agua a partir de sus elementos, bajo condiciones de estado estándar, para terminar en sus estados líquido y gaseoso, es el siguiente:

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -285.83\ \text{kJ/mol}_{reac}$$
$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H^\circ = -241.82\ \text{kJ/mol}_{reac}$$

Use esos datos y la ley de Hess para calcular $\Delta H^\circ$ de la siguiente reacción:

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$$

**Solución**

La clave para resolver el problema es encontrar una forma de combinar las dos reacciones, para las que se conocen los datos experimentales, y obtener la reacción para la que se desconoce $\Delta H^\circ$. Se puede hacer lo anterior invirtiendo la dirección de la primera reacción, para después sumarla a la segunda ecuación. Suponemos que se descompone 1 mol de agua líquida en sus elementos, en la primera reacción, y que se forma 1 mol de vapor de agua a partir de sus elementos, en la segunda reacción.

$$\begin{array}{rcl} H_2O(l) & \longrightarrow & H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \\ H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) & \longrightarrow & H_2O(l) \\ \hline H_2O(l) & \longrightarrow & H_2O(g) \end{array} \qquad \begin{array}{rl} \Delta H^\circ = & 285.83\ \text{kJ/mol}_{reac} \\ \Delta H^\circ = & -241.82\ \text{kJ/mol}_{reac} \\ \hline \Delta H^\circ = & 44.01\ \text{kJ/mol}_{reac} \end{array}$$

Observamos que al invertir la dirección de la primera reacción hubo que cambiar el signo de $\Delta H°$ de esa reacción. Se anulan $H_2(g)$ y $\frac{1}{2}O_2(g)$ y no aparecen en la ecuación química final, porque están en *ambos* lados de las ecuaciones que se sumaron para llegar a la ecuación final.

En el ejercicio 7A.1 hubo la información suficiente para resolverlo. En el siguiente ejercicio debemos elegir, entre mucha información, cuáles son las reacciones que se van a combinar.

**Ejercicio 7A.2**

Antes de tender los gasoductos para repartir el gas natural, en los pueblos y ciudades habían plantas que producían un combustible llamado "gas casero", haciendo pasar vapor sobre carbón incandescente:

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

Calcule $\Delta H°$ a partir de los siguientes datos:

$$\begin{array}{rcl} C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) & \longrightarrow & CO(g) \\ C(s) + O_2(g) & \longrightarrow & CO_2(g) \\ CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) & \longrightarrow & CO_2(g) \\ H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) & \longrightarrow & H_2O(g) \end{array} \qquad \begin{array}{l} \Delta H° = -110.53\ \text{kJ/mol}_{reac} \\ \Delta H° = -393.51\ \text{kJ/mol}_{reac} \\ \Delta H° = -282.98\ \text{kJ/mol}_{reac} \\ \Delta H° = -241.82\ \text{kJ/mol}_{reac} \end{array}$$

**Solución**

En este cálculo se ve que se puede encontrar la ecuación necesaria con la primera reacción para generar $CO(g)$ a partir de $C(s)$, y la inversa de la cuarta reacción, para generar $H_2(g)$ a partir de $H_2O(g)$:

$$\begin{array}{rcl} C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) & \longrightarrow & CO(g) \\ H_2O(g) & \longrightarrow & H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \\ \hline C(s) + H_2O(g) & \longrightarrow & CO(g) + H_2(g) \end{array} \qquad \begin{array}{l} \Delta H° = -110.53\ \text{kJ/mol}_{reac} \\ \Delta H° = 241.82\ \text{kJ/mol}_{reac} \\ \hline \Delta H° = 131.29\ \text{kJ/mol}_{reac} \end{array}$$

## 7A.2 ENTALPÍAS DE FORMACIÓN

La ley de Hess parece indicar que se puede uno ahorrar mucho trabajo de medición de entalpías de reacción, con un poco de imaginación al escoger las reacciones que se van a medir. La cuestión es, ¿cuál es el mejor conjunto de reacciones que se deben estudiar, para obtener el máximo beneficio con la mínima cantidad de experimentos?

En el ejercicio 7A.2 se dedujo la $\Delta H°$ de la reacción

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

combinando las entalpías medidas de las siguientes reacciones:

$$\begin{array}{rcl} C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) & \longrightarrow & CO(g) \\ H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) & \longrightarrow & H_2O(g) \end{array}$$

Las reacciones que se usaron para resolver el ejercicio 7A.2 tienen una cosa en común. Cada una lleva a la formación de un compuesto a partir de sus elementos en su forma más estable termodinámicamente. La entalpía de cada una de las reacciones es, por tanto, la **entalpía de formación** del compuesto, $\Delta H_f^\circ$. Por definición, $\Delta H_f^\circ$ es la entalpía asociada con la reacción que forma 1 mol de un compuesto a partir de sus elementos, en sus estados termodinámicamente más estables. Las entalpías de formación se parecen a las de combinación de átomos, porque representan la formación de un compuesto a partir de sus elementos. Sin embargo, sus valores son distintos, porque las entalpías de formación representan la formación a partir de los elementos en sus *estados termodinámicamente más estables*, y las entalpías de combinación de átomos corresponden a compuestos formados a partir de *átomos gaseosos*. Con frecuencia, se usan las entalpías de formación para calcular $\Delta H$ de las reacciones químicas.

## Ejercicio 7A.3

¿Cuál de las siguientes ecuaciones describe una reacción para la cual $\Delta H^\circ$ es igual a la entalpía de formación del compuesto, $\Delta H_f^\circ$?

a) $Mg(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow MgO(s)$
b) $MgO(s) + CO_2(g) \longrightarrow MgCO_3(g)$
c) $Mg(s) + C(s) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow MgCO_3(g)$
d) $Mg(s) + O(g) \longrightarrow MgO(s)$

**Solución**
Las ecuaciones (a) y (c) tienen entalpías de formación. Esas reacciones dan como resultado la formación de una mol de compuesto partiendo de sus elementos en sus estados termodinámicamente más estables. La ecuación (b) no puede tener una entalpía de formación, porque el producto no se forma a partir de sus elementos. La ecuación (d) tiene una entalpía de combinación de átomos, y no una entalpía de formación.

Se puede aplicar la ley de Hess para calcular la entalpía de una reacción química a partir de las entalpías de formación de los reactivos y los productos en la reacción. Ya que las entalpías de formación describen el cambio de entalpía para producir *una mol* de una sustancia a partir de sus elementos en la forma termodinámicamente más estable, con frecuencia los valores de $\Delta H^\circ_f$ se escriben en *kilojoules por mol de producto*, en forma parecida a como se escribieron las entalpías de combinación de átomos, en kilojoules por mol de reacción.

## Ejercicio 7A.4

Aplique la ley de Hess para calcular $\Delta H^\circ$ de la reacción

$$MgO(s) + CO_2(g) \longrightarrow MgCO_3(s)$$

a partir de los siguientes datos de entalpía de formación:

$$Mg(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow Mg(s) \qquad \Delta H_f^\circ = -601.70 \text{ kJ/mol MgO}$$
$$C(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_f^\circ = -393.51 \text{ kJ/mol } CO_2$$
$$Mg(s) + C(s) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow MgCO_3(s) \qquad \Delta H_f^\circ = -1095.8 \text{ kJ/mol } MgCO_3$$

**Solución**

La reacción que nos interesa convierte a dos reactivos, MgO y $CO_2$, en un solo producto, $MgCO_3$. Por consiguiente, podríamos comenzar invirtiendo la dirección de las reacciones con las entalpías de formación del MgO y el $CO_2$, descomponiendo así esas sustancias en sus elementos, en su forma termodinámicamente más estable. Después podemos sumar la entalpía de formación del $MgCO_3$, formando así el producto a partir de sus elementos, en su forma más estable.

$$\begin{array}{rcl} MgO(s) & \longrightarrow & Mg(s) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \\ CO_2(g) & \longrightarrow & C(s) + O_2(g) \\ Mg(s) + C(s) + \frac{3}{2}\,O_2(g) & \longrightarrow & MgCO_3(s) \\ \hline MgO(s) + CO_2(g) & \longrightarrow & MgCO_3(s) \end{array} \qquad \begin{array}{l} \Delta H^\circ = \phantom{-}601.70\ \text{kJ/mol}_{reac} \\ \Delta H^\circ = \phantom{-}393.51\ \text{kJ/mol}_{reac} \\ \Delta H^\circ = -1095.8\ \text{kJ/mol}_{reac} \\ \hline \Delta H^\circ = -100.6\ \text{kJ/mol}_{reac} \end{array}$$

Al sumar las tres ecuaciones se obtiene la reacción deseada, y $\Delta H^\circ$ de esa reacción es entonces igual a la suma de las entalpías de las tres etapas hipotéticas.

---

No importa cuán compleja sea la reacción, el procedimiento que usamos en el ejercicio 7A.4 funciona bien. Todo lo que se debe hacer, a medida que la reacción se hace más compleja, es sumar más pasos intermedios. Este método funciona porque la entalpía es una función de estado. Por consiguiente, $\Delta H^\circ$ es la misma, independientemente del camino recorrido desde los reactivos hasta los productos. En lugar de hacer la reacción en un solo paso,

$$MgO(s) + CO_2(g) \longrightarrow MgCO_3(s)$$

la podemos dividir en dos etapas. En la primera, los reactivos se convierten en los elementos de donde se formaron, en sus estados termodinámicamente más estables.

$$MgO(s) + CO_2(g) \longrightarrow Mg(s) + C(s) + (\tfrac{3}{2})\,O_2(g)$$

En la segunda etapa, los elementos se combinan y forman los productos de la reacción:

$$Mg(s) + C(s) + (\tfrac{3}{2})\,O_2(g) \longrightarrow MgCO_3(s)$$

En la tabla 7A.1 se presentan datos de entalpía de formación de estado estándar, para diversos elementos y compuestos.

Antes de usar esa tabla en forma correcta se necesita comprender una cosa más. Por definición, la entalpía de formación de cualquier elemento en su estado termodinámicamente más estable es cero. Bajo condiciones de estado estándar, esa forma más estable, para el oxígeno, por ejemplo, es la molécula diatómica en fase gaseosa: $O_2(g)$. Por definición, la entalpía de formación de esta sustancia es igual a la entalpía asociada con la reacción en la que se forma a partir de sus elementos en su forma termodinámicamente más estable. Para las moléculas de $O_2$ en fase gaseosa, $\Delta H_f^\circ$ es, entonces, igual al calor que se desprende o absorbe en la siguiente reacción:

$$O_2(g) \longrightarrow O_2(g)$$

Como los estados inicial y final de la reacción son idénticos no se puede desprender ni absorber calor, por lo que $\Delta H_f^\circ$ es cero para el $O_2(g)$.

Ya podemos usar los datos de entalpía de formación de estado estándar, para calcular entalpías de reacción.

**TABLA 7A.1 Entalpías de formación, de estado estándar**

| *Sustancia* | $\Delta H_f^\circ$ *(kJ/mol$_{reac}$)* |
|---|---|
| **Aluminio** | |
| $Al(s)$ | 0 |
| $Al(g)$ | 326.4 |
| $Al^{3+}(ac)$ | –531 |
| $Al_2O_3(s)$ | –1675.7 |
| $AlCl_3(s)$ | –704.2 |
| $AlF_3(s)$ | –1504.1 |
| $Al_2(SO_4)_3(s)$ | –3440.84 |
| **Antimonio** | |
| $Sb(s)$ | 0 |
| $Sb_4(g)$ | 205.0 |
| $Sb_2O_5(s)$ | –971.9 |
| $Sb_4O_6(s)$ | –1440.6 |
| $SbH_3(g)$ | 145.105 |
| $SbCl_3(s)$ | –382.17 |
| $SbCl_3(g)$ | –313.8 |
| $SbCl_5(l)$ | –440.2 |
| $SbCl_5(g)$ | –394.3 |
| $Sb_2S_3(s)$ | –174.9 |
| **Arsénico** | |
| $As(s)$ | 0 |
| $As_4(g)$ | 143.9 |
| $As_2O_5(s)$ | –924.87 |
| $As_4O_6(s)$ | –1313.94 |
| $AsH_3(g)$ | 66.44 |
| $AsF_3(g)$ | –785.76 |
| $AsCl_3(g)$ | –261.5 |
| $AsBr_3(g)$ | –130 |
| $As_2S_3(s)$ | –169 |
| **Bario** | |
| $Ba(s)$ | 0 |
| $Ba(g)$ | 180 |
| $Ba^{2+}(ac)$ | –537.64 |
| $BaO(s)$ | –553.5 |
| $Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O(s)$ | –3342.2 |
| $BaCl_2(s)$ | –858.6 |
| $BaCl_2(ac)$ | –871.95 |
| $BaSO_4(s)$ | –1473.2 |
| $Ba(NO_3)_2(s)$ | –992.07 |
| $Ba(NO_3)_2(ac)$ | –952.36 |
| **Berilio** | |
| $Be(s)$ | 0 |
| $Be(g)$ | 324.3 |
| $Be^{2+}(ac)$ | –382.8 |
| $BeO(s)$ | –609.6 |
| $BeCl_2(s)$ | –490.4 |
| **Bismuto** | |
| $Bi(s)$ | 0 |
| $Bi(g)$ | 207.1 |
| $Bi_2O_3(s)$ | –573.88 |
| $BiCl_3(s)$ | –379.1 |
| $BiCl_3(g)$ | –265.7 |
| $Bi_2S_3(s)$ | –143.1 |
| **Boro** | |
| $B(s)$ | 0 |
| $B(g)$ | 562.7 |
| $B_2O_3(s)$ | –1272.77 |
| $B_2H_6(g)$ | 35.6 |
| $B_5O_9(l)$ | 42.68 |
| $B_5H_9(g)$ | 73.2 |
| $B_{10}H_{14}(s)$ | –45.2 |
| $H_3BO_3(s)$ | –1094.33 |
| $BF_3(g)$ | –1137.00 |
| $BCl_3(l)$ | –427.2 |
| $B_3N_3H_6(l)$ | –541.00 |
| $B_3N_3H_6(g)$ | –511.75 |
| **Bromo** | |
| $Br_2(l)$ | 0 |
| $Br_2(g)$ | 30.907 |
| $Br(g)$ | 111.884 |
| $HBr(g)$ | –36.40 |
| $HBr(ac)$ | –121.55 |
| $BrF(g)$ | –93.85 |
| $BrF_3(g)$ | –255.60 |
| $BrF_5(g)$ | –428.9 |
| **Calcio** | |
| $Ca(s)$ | 0 |
| $Ca(g)$ | 178.2 |
| $Ca^{2+}(ac)$ | –542.83 |
| $CaO(s)$ | –635.09 |
| $Ca(OH)_2(s)$ | –986.09 |
| $CaCl_2(s)$ | –795.8 |
| $CaSO_4(s)$ | –1434.11 |
| $CaSO_4 \cdot 2\ H_2O(s)$ | –2022.63 |
| $Ca(NO_3)_2(s)$ | –938.39 |
| $CaCO_3(s)$ | –1206.92 |
| $Ca_3(PO_4)_2(s)$ | –4120.8 |
| **Carbono** | |
| $C(s$, grafito$)$ | 0 |
| $C(s$, diamante$)$ | 1.895 |
| $C(g)$ | 716.682 |
| $CO(g)$ | –110.525 |
| $CO_2(g)$ | –393.509 |
| **Carbono, continúa** | |
| $COCl_2(g)$ | –218.8 |
| $CH_4(g)$ | –74.81 |
| $HCHO(g)$ | –108.57 |
| $H_2CO_3(ac)$ | –699.65 |
| $HCO_3^-(ac)$ | 691.99 |
| $CO_3^{2-}(ac)$ | –677.14 |
| $CH_3OH(l)$ | –238.66 |
| $CH_3OH(g)$ | –200.66 |
| $CCl_4(l)$ | –135.44 |
| $CCl_4(g)$ | –102.9 |
| $CHCl_3(l)$ | –134.47 |
| $CHCl_3(g)$ | –103.14 |
| $CH_2Cl_2(l)$ | –121.46 |
| $CH_2Cl_2(g)$ | –92.47 |
| $CH_3Cl(g)$ | –80.84 |
| $CS_2(l)$ | 89.70 |
| $CS_2(g)$ | 117.36 |
| $HCN(g)$ | 135.1 |
| $CH_3NO_2(l)$ | –113.09 |
| $C_2H_2(g)$ | 226.73 |
| $C_2H_4(g)$ | 52.26 |
| $C_2H_6(g)$ | –84.68 |
| $CH_3CHO(l)$ | –192.30 |
| $CH_3CO_2H(l)$ | –484.5 |
| $CH_3CO_2H(g)$ | –432.25 |
| $CH_3CO_2H(ac)$ | –485.76 |
| $CH_3CO_2^-(ac)$ | –486.01 |
| $CH_3CH_2OH(l)$ | –277.69 |
| $CH_3CH_2OH(g)$ | –235.10 |
| $CH_3CH_2OH(ac)$ | –288.3 |
| $C_6H_6(l)$ | 49.028 |
| $C_6H_6(g)$ | 82.927 |
| **Cloro** | |
| $Cl_2(g)$ | 0 |
| $Cl(g)$ | 121.679 |
| $Cl^-(ac)$ | –167.159 |
| $ClO_2(g)$ | 102.5 |
| $Cl_2O(g)$ | 80.3 |
| $Cl_2O_7(g)$ | 238 |
| $HCl(g)$ | –92.307 |
| $HCl(ac)$ | –197.159 |
| $ClF(g)$ | –54.48 |
| **Cromo** | |
| $Cr(s)$ | 0 |
| $Cr(g)$ | 396.6 |
| $CrO_3(s)$ | –589.5 |
| $CrO_4^{2-}(ac)$ | –881.15 |
| $Cr_2O_3(s)$ | –1139.7 |

**TABLA 7A.1 Entalpías de formación, de estado estándar (continuación)**

| *Sustancia* | $\Delta H_f^\circ$ *(kJ/mol$_{reac}$)* |
|---|---|
| **Cromo, continúa** | |
| $Cr_2O_7^{2-}(ac)$ | −1490.3 |
| $(NH_4)_2Cr_2O_7(s)$ | −1806.7 |
| $PbCrO_4(s)$ | −930.9 |
| **Cobalto** | |
| $Co(s)$ | 0 |
| $Co(g)$ | 424.7 |
| $Co^{2+}(ac)$ | −58.2 |
| $Co^{3+}(ac)$ | 92 |
| $CoO(s)$ | −237.94 |
| $Co_3O_4(s)$ | −891 |
| $Co(NH_3)_6^{3+}(ac)$ | −584.9 |
| **Cobre** | |
| $Cu(s)$ | 0 |
| $Cu(g)$ | 338.32 |
| $Cu^+(ac)$ | 71.67 |
| $Cu^{2+}(ac)$ | 64.77 |
| $CuO(s)$ | −157.3 |
| $Cu_2O(s)$ | −168.6 |
| $CuCl_2(s)$ | −220.1 |
| $CuS(s)$ | −53.1 |
| $Cu_2S(s)$ | −79.5 |
| $CuSO_4(s)$ | −771.36 |
| $Cu(NH_3)_4^{2+}(ac)$ | −348.5 |
| **Flúor** | |
| $F_2(g)$ | 0 |
| $F(g)$ | 78.99 |
| $F^-(ac)$ | −332.63 |
| $HF(g)$ | −271.1 |
| $HF(ac)$ | −320.08 |
| **Hidrógeno** | |
| $H_2(g)$ | 0 |
| $H(g)$ | 217.65 |
| $H^+(ac)$ | 0 |
| $OH^-(ac)$ | −229.994 |
| $H_2O(l)$ | −285.830 |
| $H_2O(g)$ | −241.818 |
| $H_2O_2(l)$ | −187.78 |
| $H_2O_2(ac)$ | −191.17 |
| **Yodo** | |
| $I_2(s)$ | 0 |
| $I_2(g)$ | 62.438 |
| $I(g)$ | 106.838 |
| $HI(g)$ | 26.48 |
| $IF(g)$ | −95.65 |
| **Yodo, continúa** | |
| $IF_5(g)$ | −822.49 |
| $IF_7(g)$ | −943.9 |
| $ICl(g)$ | 17.78 |
| $IBr(g)$ | 40.84 |
| **Hierro** | |
| $Fe(s)$ | 0 |
| $Fe(g)$ | 416.3 |
| $Fe^{2+}(ac)$ | −89.1 |
| $Fe^{3+}(ac)$ | −48.5 |
| $Fe_2O_3(s)$ | −824.2 |
| $Fe_3O_4(s)$ | −1118.4 |
| $Fe(OH)_2(s)$ | −569.0 |
| $Fe(OH)_3(s)$ | −823.0 |
| $FeCl_3(s)$ | −399.49 |
| $FeS_2(s)$ | −178.2 |
| $Fe(CO)_5(l)$ | −774.0 |
| $Fe(CO)_5(g)$ | −733.9 |
| **Plomo** | |
| $Pb(s)$ | 0 |
| $Pb(g)$ | 195.0 |
| $Pb^{2+}(ac)$ | −1.7 |
| $PbO(s)$ | −217.32 |
| $PbO_2(s)$ | −277.4 |
| $PbCl_2(s)$ | −359.41 |
| $PbCl_4(l)$ | −329.3 |
| $PbS(s)$ | −100.4 |
| $PbSO_4(s)$ | −919.94 |
| $Pb(NO_3)_2(s)$ | −451.9 |
| $PbCO_3(s)$ | −699.1 |
| **Litio** | |
| $Li(s)$ | 0 |
| $Li(g)$ | 159.37 |
| $Li^+(ac)$ | −278.49 |
| $LiH(s)$ | −90.54 |
| $LiOH(s)$ | −484.93 |
| $LiF(s)$ | −615.97 |
| $LiCl(s)$ | −408.61 |
| $LiBr(s)$ | −351.23 |
| $LiI(s)$ | −270.41 |
| $LiAlH_4(s)$ | −116.3 |
| $LiBH_4(s)$ | 190.8 |
| **Magnesio** | |
| $Mg(s)$ | 0 |
| $Mg(g)$ | 147.70 |
| **Magnesio, continúa** | |
| $Mg^{2+}(ac)$ | −466.85 |
| $MgO(s)$ | −601.70 |
| $MgH_2(s)$ | −75.3 |
| $Mg(OH)_2(s)$ | −924.54 |
| $MgCl_2(s)$ | −641.32 |
| $MgCO_3(s)$ | −1095.8 |
| $MgSO_4(s)$ | −1284.9 |
| **Manganeso** | |
| $Mn(s)$ | 0 |
| $Mn(g)$ | 280.7 |
| $Mn^{2+}(ac)$ | −220.75 |
| $MnO(s)$ | −385.22 |
| $MnO_2(s)$ | −520.03 |
| $Mn_2O_3(s)$ | −959.0 |
| $Mn_3O_4(s)$ | −1387.8 |
| $KMnO_4(s)$ | −837.2 |
| $MnS$ | −214.2 |
| **Mercurio** | |
| $Hg(l)$ | 0 |
| $Hg(g)$ | 61.317 |
| $Hg^{2+}(ac)$ | 171.1 |
| $HgO(s)$ | −90.83 |
| $HgCl_2(s)$ | −224.3 |
| $Hg_2Cl_2(s)$ | −265.22 |
| $HgS(s)$ | −58.2 |
| **Nitrógeno** | |
| $N_2(g)$ | 0 |
| $N(g)$ | 472.704 |
| $NO(g)$ | 90.25 |
| $NO_2(g)$ | 33.18 |
| $N_2O(g)$ | 82.05 |
| $N_2O_3(g)$ | 83.72 |
| $N_2O_4(g)$ | 9.16 |
| $N_2O_5(g)$ | 11.35 |
| $NO_3^-(ac)$ | −205.0 |
| $NOCl(g)$ | 51.71 |
| $NO_2Cl(g)$ | 12.6 |
| $HNO_2(ac)$ | −119.2 |
| $HNO_3(g)$ | −135.06 |
| $HNO_3(ac)$ | −207.36 |
| $NH_3(g)$ | −46.11 |
| $NH_3(ac)$ | −80.29 |
| $NH_4^+(ac)$ | −132.51 |
| $NH_4NO_3(s)$ | −365.56 |
| $NH_4NO_3(ac)$ | −339.87 |
| $NH_4Cl(s)$ | −314.43 |

**TABLA 7A.1 Entalpías de formación, de estado estándar (continuación)**

| *Sustancia* | $\Delta H_f^\circ$ *(kJ/mol$_{reac}$)* |
|---|---|
| **Nitrógeno, continúa** | |
| $N_2H_4(l)$ | 50.63 |
| $N_2H_4(g)$ | 95.40 |
| $HN_3(g)$ | 294.1 |
| **Oxígeno** | |
| $O_2(g)$ | 0 |
| $O(g)$ | 249.170 |
| $O_3(g)$ | 142.7 |
| **Fósforo** | |
| P(blanco) | 0 |
| $P_4(g)$ | 58.91 |
| $P_2(g)$ | 144.3 |
| $P(g)$ | 314.64 |
| $PH_3(g)$ | 5.4 |
| $P_4O_6(s)$ | –1640.1 |
| $P_4O_{10}(s)$ | –2984.0 |
| $PO_4^{3-}(ac)$ | –1277.4 |
| $PF_3(g)$ | –918.8 |
| $PF_5(g)$ | –1595.8 |
| $PCl_3(l)$ | –319.7 |
| $PCl_3(g)$ | –287.0 |
| $PCl_5(g)$ | –374.9 |
| $H_3PO_4(s)$ | –1279.0 |
| $H_3PO_4(ac)$ | –1277.4 |
| **Potasio** | |
| $K(s)$ | 0 |
| $K(g)$ | 89.24 |
| $K^+(ac)$ | –252.38 |
| $KOH(s)$ | –424.764 |
| $KCl(s)$ | –436.747 |
| $KNO_3(s)$ | –494.63 |
| $K_2Cr_2O_7(s)$ | –2061.5 |
| $KMnO_4(s)$ | –837.2 |
| **Silicio** | |
| $Si(s)$ | 0 |
| $Si(g)$ | 455.6 |
| $SiO_2(g)$ | –910.94 |
| $SiH_4(g)$ | 34.3 |
| $SiF_4(g)$ | –1614.94 |
| **Silicio, continúa** | |
| $SiCl_4(l)$ | –687.0 |
| $SiCl_4(g)$ | –657.01 |
| **Plata** | |
| $Ag(s)$ | 0 |
| $Ag(g)$ | 284.55 |
| $Ag^+(ac)$ | 105.579 |
| $Ag(NH_3)_2^+(ac)$ | –111.29 |
| $Ag_2O(s)$ | –31.05 |
| $AgCl(s)$ | –127.068 |
| $AgBr(s)$ | –100.37 |
| $AgI(s)$ | –61.84 |
| **Sodio** | |
| $Na(s)$ | 0 |
| $Na(g)$ | 107.32 |
| $Na^+(ac)$ | –240.13 |
| $NaH(s)$ | –56.275 |
| $NaOH(s)$ | –425.609 |
| $NaOH(ac)$ | –470.114 |
| $NaCl(s)$ | –411.153 |
| $NaCl(g)$ | –176.65 |
| $NaCl(ac)$ | –407.27 |
| $NaNO_3(s)$ | –467.85 |
| $Na_3PO_4(s)$ | –1917.40 |
| $Na_2SO_3(s)$ | –1123.0 |
| $Na_2SO_4(s)$ | –1387.08 |
| $Na_2CO_3(s)$ | –1130.68 |
| $NaHCO_3(s)$ | –950.81 |
| $NaC_2H_3O_2$ | –708.81 |
| $Na_2CrO_4(s)$ | –1342.2 |
| $Na_2Cr_2O_7(s)$ | –1978.6 |
| **Azufre** | |
| $S_8(s)$ | 0 |
| $S_8(g)$ | 102.30 |
| $S(g)$ | 278.805 |
| $S^{2-}(ac)$ | 33.1 |
| $SO_2(g)$ | –296.830 |
| $SO_3(s)$ | –454.51 |
| $SO_3(l)$ | –441.04 |
| **Azufre, continúa** | |
| $SO_3(g)$ | –395.72 |
| $SO_4^{2-}(ac)$ | –909.27 |
| $SOCl_2(g)$ | –212.5 |
| $SO_2Cl_2(g)$ | –364.0 |
| $H_2S(g)$ | –20.63 |
| $H_2SO_3(ac)$ | –608.81 |
| $H_2SO_4(ac)$ | –909.27 |
| $SF_4(g)$ | –774.9 |
| $SF_6(g)$ | –1209 |
| $SCN^-(ac)$ | 76.44 |
| **Estaño** | |
| $Sn(s)$ | 0 |
| $Sn(g)$ | 302.1 |
| $SnO(s)$ | –285.8 |
| $SnO_2(s)$ | –580.7 |
| $SnCl_2(s)$ | –325.1 |
| $SnCl_4(l)$ | –511.3 |
| $SnCl_4(g)$ | –471.5 |
| **Titanio** | |
| $Ti(s)$ | 0 |
| $Ti(g)$ | 469.9 |
| $TiO(s)$ | –519.7 |
| $TiO_2(s$, rutilio) | –944.8 |
| $TiCl_4(l)$ | –804.2 |
| $TiCl_4(g)$ | –763.2 |
| **Tungsteno** | |
| $W(s)$ | 0 |
| $W(g)$ | 849.4 |
| $WO_3(s)$ | –842.87 |
| **Cinc** | |
| $Zn(s)$ | 0 |
| $Zn(g)$ | 130.729 |
| $Zn^{2+}(ac)$ | –153.89 |
| $ZnO(s)$ | –348.28 |
| $ZnCl_2(s)$ | –415.05 |
| $ZnS(s)$ | –205.98 |
| $ZnSO_4(s)$ | –982.8 |

## Ejercicio 7A.5

En el ejercicio 7.2 calculamos el cambio de entalpía asociado con la combustión de 0.600 mol de pentaborano, $B_5H_9$. Use los datos de entalpía de formación, de la tabla de abajo, para calcular el calor desprendido cuando una mol de $B_5H_9$ reacciona con un exceso de oxígeno, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$2\ B_5H_9(g) + 12\ O_2(g) \longrightarrow 5\ B_2O_3(s) + 9\ H_2O(g)$$

**Solución**

La tabla 7A.1 contiene los siguientes datos de los reactivos y productos de este caso.

| *Compuesto* | $\Delta H_f^\circ$ *(kJ/mol$_{reac}$)* |
|---|---|
| $B_5H_9(g)$ | 73.2 |
| $B_2O_3(s)$ | −1272.77 |
| $O_2(g)$ | 0 |
| $H_2O(g)$ | −241.82 |

Comenzaremos traduciendo los datos a una serie de ecuaciones en las que transformemos cada una de los reactivos en sus elementos, para después recombinarlos y formar los productos de la reacción.

$$\begin{aligned}
2\ B_5H_9(g) &\longrightarrow 10\ B(s) + 9\ H_2(g) & 2 \times -73.2\ \text{kJ/mol}_{reac} &= -146.4\ \text{kJ/mol}_{reac}\\
12\ O_2(g) &\longrightarrow 12\ O_2(g) & 12 \times 0\ \text{kJ/mol}_{reac} &= 0\ \text{kJ/mol}_{reac}\\
10\ B(s) + 7\tfrac{1}{2}\ O_2(g) &\longrightarrow 5\ B_2O_3(s) & 5 \times -1272.77\ \text{kJ/mol}_{reac} &= -6363.85\ \text{kJ/mol}_{reac}\\
9\ H_2(g) + 4\tfrac{1}{2}\ O_2(g) &\longrightarrow 9\ H_2O(g) & 9 \times -241.82\ \text{kJ/mol}_{reac} &= -2176.38\ \text{kJ/mol}_{reac}\\
& & \Delta H^\circ &= -8686.6\ \text{kJ/mol}_{reac}
\end{aligned}$$

Según la ecuación balanceada, es el cambio de entalpía cuando se consumen *dos* moles de $B_5H_9$. Por consiguiente, $\Delta H^\circ$ de la reacción es −4343.3 kJ/mol de $B_5H_9$. Es cinco veces mayor que la entalpía de la combustión del $CH_4$. Con base en los gramos de reactivo, es más o menos un 40% mayor que la energía desprendida cuando se quema el metano. No es de sorprender que alguna vez se consideró al $B_5H_9$ como posible combustible de cohetes.

## PROBLEMAS

### Ley de Hess

7A.1. Explique por qué la ley de Hess es consecuencia directa de que la entalpía de un sistema sea una función de estado.

7A.2. Con los siguientes datos, calcule $\Delta H^\circ$ para la conversión de grafito en diamante:

$$\begin{aligned}
C(s,\ \text{grafito}) + O_2(g) &\longrightarrow CO_2(g) & \Delta H^\circ &= -393.51\ \text{kJ/mol}_{reac}\\
C(s,\ \text{diamante}) + O_2(g) &\longrightarrow CO_2(g) & \Delta H^\circ &= -395.41\ \text{kJ/mol}_{reac}
\end{aligned}$$

7A.3. Use los siguientes datos:

$$\begin{aligned}
H_2(g) + \tfrac{1}{2}\ O_2(g) &\longrightarrow H_2O(l) & \Delta H^\circ &= -285.83\ \text{kJ/mol}_{reac}\\
H_2(g) + O_2(g) &\longrightarrow H_2O_2(ac) & \Delta H^\circ &= -191.17\ \text{kJ/mol}_{reac}
\end{aligned}$$

para calcular $\Delta H°$ de la descomposición del peróxido de hidrógeno:

$$2\ H_2O_2(ac) \longrightarrow 2\ H_2O(l) + O_2(g)$$

7A.4. En presencia de una chispa, el nitrógeno y el oxígeno reaccionan y forman óxido de nitrógeno:

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO(g)$$

Calcule $\Delta H°$ para esa reacción, a partir de los siguientes datos:

$$\tfrac{1}{2}\,N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow NO_2(g) \qquad \Delta H° = 33.2\ \text{kJ/mol}_{reac}$$
$$NO(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow NO_2(g) \qquad \Delta H° = -57.1\ \text{kJ/mol}_{reac}$$

7A.5. Se pueden combinar los datos de entalpía de reacción para calcular $\Delta H°$ de reacciones difíciles, si no es que imposibles, de estudiar en forma directa. Por ejemplo, el nitrógeno y el oxígeno no reaccionan en forma directa para formar pentóxido de dinitrógeno:

$$2\ N_2(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 2\ N_2O_5(g)$$

Use los siguientes datos para calcular $\Delta H°$ para la reacción hipotética de arriba.

$$N_2(g) + 3\ O_2(g) + H_2(g) \longrightarrow 2\ HNO_3(ac) \qquad \Delta H° = -414.7\ \text{kJ/mol}_{reac}$$
$$N_2O_5(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ HNO_3(ac) \qquad \Delta H° = -140.24\ \text{kJ/mol}_{reac}$$
$$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -571.7\ \text{kJ/mol}_{reac}$$

7A.6. Use los siguientes datos

$$3\ C(s) + 4\ H_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g) \qquad \Delta H° = -103.85\ \text{kJ/mol}_{reac}$$
$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -393.51\ \text{kJ/mol}_{reac}$$
$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H° = -241.82\ \text{kJ/mol}_{reac}$$

para calcular el calor de combustión del propano, $C_3H_8$.

$$C_3H_8(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 3\ CO_2(g) + 4\ H_2O(g)$$

7A.7. Use los siguientes datos:

$$C_4H_9OH(l) + 6\ O_2(g) \longrightarrow 4\ CO_2(g) + 5\ H_2O(g) \qquad \Delta H° = -2456.1\ \text{kJ/mol}_{reac}$$
$$(C_2H_5)_2O(l) + 6\ O_2(g) \longrightarrow 4\ CO_2(g) + 5\ H_2O(g) \qquad \Delta H° = -2510.0\ \text{kJ/mol}_{reac}$$

para calcular la $\Delta H°$ de la siguiente reacción.

$$(C_2H_5)_2O(l) \longrightarrow C_4H_9OH(l)$$

## Entalpías de formación

7A.8. ¿Para cuáles de las siguientes sustancias $\Delta H_f^\circ$ es igual a cero?
a) $P_4(s)$ b) $H_2O(g)$ c) $H_2O(l)$ d) $O_3(g)$ e) $Cl(g)$ f) $F_2(g)$
g) $Na(g)$

7A.9. Use los datos de entalpía de formación, de la tabla 7A.1, para calcular el cambio de entalpía de la siguiente reacción. Compare el resultado de su cálculo con el del problema 7-33.

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

7A.10. Calcule $\Delta H°$ para la siguiente reacción, a partir de los datos de entalpía de formación en la tabla 7A.1. Compárelos con el problema 7-34.

$$CO(g) + NH_3(g) \longrightarrow HCN(g) + H_2O(g)$$

7A.11. Use los datos de entalpía de formación, en la tabla 7A.1, para calcular $\Delta H°$ en la combustión de la $PH_3$. Compare el resultado con el del problema 7-35.

$$PH_3(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow H_3PO_4(s)$$

7A.12. El disulfuro de carbono, $CS_2$, es un solvente versátil, pero inflamable. Calcule $\Delta H°$ para la siguiente reacción, a partir de los datos de entalpía de formación en la tabla 7A.1.

$$CS_2(l) + 3\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ SO_2(g)$$

7A.13. Calcule $\Delta H°$ de la combustión del butano, a partir de los datos de entalpía de formación en la tabla 7A.1. La entalpía de formación del butano es de $-126.2$ kJ/mol$_{reac}$.

$$2\ C_4H_{10}(g) + 13\ O_2(g) \longrightarrow 8\ CO_2(g) + 10\ H_2O(g)$$

7A.14. El primer paso en la síntesis del ácido nítrico es la combustión del amoniaco. Calcule $\Delta H°$ para la siguiente reacción, con los datos de entalpía de formación en la tabla 7A.1.

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

7A.15. Calcule $\Delta H°$ de la siguiente reacción, a partir de los datos de entalpía de formación en la tabla 7A.1. Compare el resultado con el del problema 7-39.

$$P_4O_{10}(s) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow 4\ H_3PO_4(ac)$$

7A.16. En el laboratorio se preparan pequeñas cantidades de oxígeno calentando clorato de potasio, $KClO_3$, hasta que se descompone. Calcule $\Delta H°$ de la siguiente reacción, con los datos de entalpía de formación en la tabla 7A.1. La entalpía de formación del $KClO_3(s)$ es de $-391.2$ kJ/mol.

$$2\ KClO_3(s) \longrightarrow 2\ KCl(s) + 3\ O_2(g)$$

7A.17. Por medio de entalpías de formación, deduzca cuál de las siguientes reacciones desprende más calor por mol de aluminio consumido.

$$Fe_2O_3(s) + 2\ Al(s) \longrightarrow 2\ Fe(s) + Al_2O_3(s)$$
$$Cr_2O_3(s) + 2\ Al(s) \longrightarrow 2\ Cr(s) + Al_2O_3(s)$$

C A P Í T U L O

# 8

# LÍQUIDOS Y SOLUCIONES


8.1 La estructura de gases, líquidos y sólidos
8.2 Fuerzas intermoleculares
8.3 Intensidades relativas de las fuerzas intermoleculares
8.4 Teoría cinética de los líquidos
8.5 Presión de vapor de un líquido
8.6 Punto de fusión y punto de congelación
8.7 Punto de ebullición
8.8 Calor específico
8.9 Puentes de hidrógeno y las propiedades anómalas del agua
8.10 Soluciones: lo semejante disuelve a lo semejante
8.11 Por qué algunos sólidos se disuelven en agua
8.12 Solubilidades en el equilibrio
8.13 Reglas de solubilidad
8.14 Moléculas hidrofílicas e hidrofóbicas
8.15 Jabones, detergentes y agentes para lavado en seco


## 8.1 LA ESTRUCTURA DE GASES, LÍQUIDOS Y SÓLIDOS

Los líquidos, sólidos y gases son tres fases de la materia. La mayor parte de las sustancias que son líquidas a temperatura y presión ambientes están formadas por moléculas. Los compuestos iónicos y metálicos son, por lo general, sólidos en esas condiciones. Aunque se pueden fundir las sustancias iónicas y metálicas, y pasar al estado líquido, en este capítulo restringiremos nuestra descripción a los líquidos moleculares.

La teoría cinético-molecular explica las propiedades características de los gases suponiendo que sus partículas están en un estado de movimiento constante y aleatorio, y que el diámetro de esas partículas es muy pequeño, en comparación de la distancia entre ellas (Fig. 8.1*c*). Como la mayor parte del volumen de un gas es espacio vacío, la analogía más simple sería comparar las partículas de un gas con moscas de fruta dentro de un frasco.

Muchas de las propiedades de los sólidos se indican en la forma en que se usa el término *sólido*. Describe algo que mantiene su forma, como por ejemplo, una casa construida sólidamente. Implica continuidad; hay una posición definida para cada partícula. Implica la ausencia de espacio vacío, como en un huevo macizo de Pascua, de chocolate. Por último, describe cosas que ocupan tres dimensiones, como en los cuerpos geométricos. Se podría comparar un sólido con

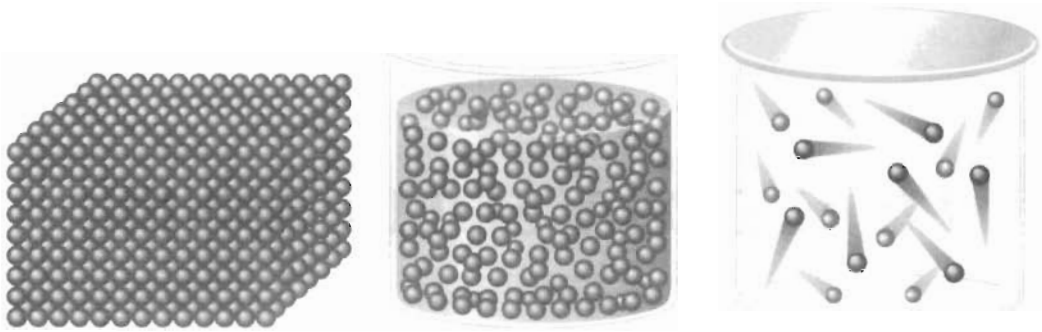



**FIGURA 8.1** Las partículas se empacan estrechamente y en forma ordenada en un sólido (*a*). En un líquido (*b*) no se empacan en forma tan estrecha como en el sólido. También, la estructura de los líquidos contiene huecos pequeños, de tamaños moleculares, que permiten fluir al líquido y conformarse a su recipiente. Las partículas de un gas (*c*) están en movimiento aleatorio.

un muro de ladrillo, en el que los tabiques individuales forman una estructura regular, y donde se mantiene al mínimo la cantidad de espacio vacío (Fig. 8.1*a*).

Los líquidos tienen propiedades intermedias entre las de los gases y los sólidos. Al igual que los gases, fluyen y toman la forma de sus recipientes (Fig. 8.1*b*). Como los sólidos, no pueden expandirse y llenar sus recipientes, y son muy difíciles de comprimir. Se podría comparar la estructura de un líquido con una bolsa llena de canicas, que se agita de un lado a otro en forma vigorosa.

Se puede comprender mejor la diferencia de estructuras entre gases, líquidos y sólidos, comparando las densidades de las sustancias en las tres fases. Como muestran los datos de la tabla 8.1, los sólidos normales son un 20% más densos que su líquido correspondiente, mientras que el líquido es mucho más denso que el gas. Los modelos que se muestran en la figura 8.1 se apegan a los datos de la tabla.

**TABLA 8.1 Densidades de tres elementos en sus estados sólido, líquido y gaseoso**

| | *Sólido (g/cm³)* | *Líquido (g/cm³)* | *Gas (g/cm³)* |
|---|---|---|---|
| Ar | 1.65 | 1.40 | 0.001784 |
| $N_2$ | 1.026 | 0.8081 | 0.001251 |
| $O_2$ | 1.426 | 1.149 | 0.001429 |

Como el agua es la única sustancia que se puede encontrar con facilidad en forma de sólido, líquido o gas, será bueno describir lo que sucede con ella al cambiar la temperatura. A bajas temperaturas, el agua es un sólido en el que las moléculas individuales están aseguradas en una estructura rígida. Al elevar la temperatura, aumenta la energía cinética promedio de las moléculas debido a un incremento del movimiento de ellas respecto a sus posiciones en la red del sólido.

Para comprender el efecto del movimiento molecular necesitamos explicar la diferencia entre enlaces intramoleculares y fuerzas intermoleculares, que se ilustra en la figura 8.2. Los enlaces covalentes entre los átomos de hidrógeno y oxígeno en una molécula de agua se llaman **enlaces intramoleculares.**[1] Las fuerzas de atracción entre las moléculas vecinas de agua son **fuerzas intermoleculares.**[2]

[1] El prefijo *intra-* proviene de una raíz letina que significa "dentro" o "adentro". Por ejemplo, en los deportes intramuros los equipos son de la misma institución.

[2] El prefijo *inter-* proviene de una raíz latina que significa "entre". Se usa en palabras como *interactuar*, *intermedio* e *internacional*.

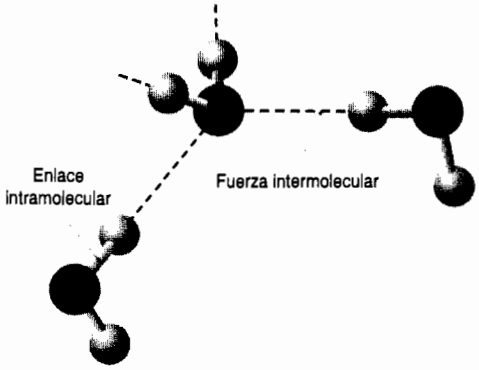



**FIGURA 8.2** Los enlaces covalentes entre los átomos de hidrógeno y oxígeno, en una molécula de agua, se llaman enlaces intramoleculares. Las fuerzas de atracción entre moléculas vecinas de agua se llaman fuerzas intermoleculares.

Los enlaces *intramoleculares* que mantienen unidos a los átomos en las moléculas de $H_2O$ son mucho más fuertes que las fuerzas *intermoleculares* entre las moléculas de agua. Se necesitan 463 kJ para romper los enlaces H—O en una mol de moléculas de agua, pero sólo 50 kJ para vencer las fuerzas intermoleculares que mantienen unidas las moléculas de agua en estado sólido.

El mayor movimiento vence las fuerzas intermoleculares de atracción, entre las moléculas de agua. A medida que se calienta el agua sólida (hielo), la energía cinética de sus moléculas, al final, es demasiado grande como para permitir que estén aseguradas en la estructura rígida del hielo. En este punto, el sólido se funde y forma un líquido en el cual las fuerzas intermoleculares ya se debilitaron lo suficiente como para que se puedan mover las moléculas por todo el volumen del líquido. A medida que la temperatura sigue aumentando, la energía cinética de esas moléculas se hace tan grande, y se mueven con tanta rapidez, que se vence la mayor parte de las fuerzas intermoleculares de atracción y el líquido hierve, formando un gas en el que cada partícula se mueve más o menos al azar en el espacio. El mayor movimiento no es suficiente, sin embargo, para vencer las resistencias de los enlaces covalentes. En consecuencia, el agua existe en forma de moléculas en el estado gaseoso, hasta temperaturas muy altas.

A bajas temperaturas, las moléculas tienen menos energía cinética para vencer las fuerzas de atracción, y por consiguiente se acercan más entre sí. A temperaturas mayores, poseen la energía suficiente como para estar más separadas. La distancia entre las moléculas es un factor que determina la intensidad de las fuerzas intermoleculares. Así, la cercanía a la que puedan estar las moléculas entre sí es un factor importante en la determinación de la intensidad de atracción mutua. Por tanto, además de la temperatura, tienen importancia el tamaño y la forma de las moléculas en la fuerza de las atracciones intermoleculares.

Ya tenemos una forma de comprender por qué una sustancia forma un sólido, líquido o gas a temperatura ambiente. La diferencia entre las tres fases de la materia se basa en una competencia entre la magnitud de las fuerzas intermoleculares y la energía cinética del sistema. Cuando la fuerza de atracción entre las partículas es relativamente débil, es probable que la sustancia sea un gas a temperatura ambiente. Cuando es fuerte, es probable que la sustancia sea sólida. Como era de esperar, una sustancia es líquida a temperatura ambiente cuando las fuerzas intermoleculares no son ni muy fuertes ni muy débiles. Para determinada magnitud de la fuerza intermolecular, mientras mayor es la temperatura, es más probable que la sustancia sea un gas.

## 8.2 FUERZAS INTERMOLECULARES

En la teoría cinética de los gases se supone que no hay fuerza de atracción entre las partículas de un gas. Si la hipótesis fuera correcta, los gases nunca se condensarían para formar líquidos y sólidos a bajas temperaturas. Johannes van der Waals, físico holandés, dedujo una ecuación, en 1873, donde no sólo incluía la fuerza de atracción entre partículas de un gas, sino también tomaba en cuenta que la fracción del volumen ocupada por partículas cobra importancia en relación con el volumen total, a altas presiones.

La ecuación de van der Waals, que describimos en el apéndice del capítulo 6, se ajusta mejor a los datos experimentales para los gases reales, que lo que indica la ecuación del gas ideal. Pero eso no era el objetivo de van der Waals. Trataba de desarrollar un modelo que explicara el comportamiento de los líquidos, incluyendo términos que reflejaban el tamaño de los átomos o moléculas en el líquido, y la magnitud de las fuerzas entre esos átomos o moléculas. Las débiles fuerzas intermoleculares en los líquidos y los sólidos se llaman, en consecuencia, **fuerzas de van der Waals**. Las fuerzas intermoleculares se pueden dividir en cuatro categorías: 1) dipolo-dipolo, 2) dipolo-dipolo inducido, 3) dipolo inducido-dipolo inducido, y 4) puentes de hidrógeno. De esta manera, de acuerdo con la estructura, determinada sustancia molecular puede tener una, dos, tres o las cuatro fuerzas intermoleculares. En vista de que las fuerzas de atracción entre las partículas varían mucho de una a otra sustancia, no es posible describir las propiedades de los líquidos o los sólidos sólo con una ecuación, como hicimos con los gases en el capítulo 6.

## Fuerzas entre dipolos

Muchas moléculas se mantienen unidas por enlaces intramoleculares que están entre los extremos iónico puro y covalente puro. La diferencia entre las electronegatividades de los átomos en las moléculas tiene la suficiente magnitud como para que los electrones no estén compartidos por igual, pero es suficientemente pequeña como para que los electrones no queden sólo en uno de los átomos y formen iones positivos y negativos. Se dice que los enlaces entre las moléculas son polares porque tienen extremos, o polos, positivos y negativos. Cuando se distribuyen los enlaces polares y los pares de electrones no enlazados en una molécula, de tal manera que hay una separación de carga en el interior de la molécula, esa molécula será **polar**, y tendrá un polo positivo y uno negativo.

Las moléculas de la acetona, uno de los ingredientes del solvente de barniz de uñas, tienen momento dipolar (2.88 D), porque los grupos metilo, $CH_3$, tienen una pequeña carga positiva, y el átomo de oxígeno tiene una pequeña carga negativa. A causa de la fuerza de atracción entre el extremo positivo de una molécula y el extremo negativo de otra, hay una fuerza de atracción dipolo-dipolo, entre moléculas adyacentes de acetona, como muestra la figura 8.3.

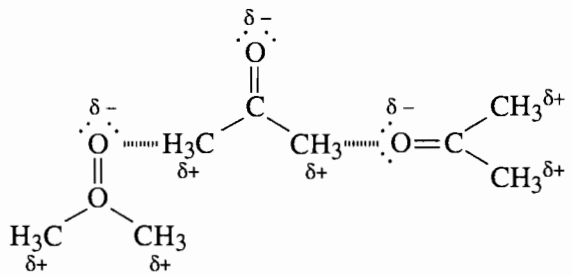



**FIGURA 8.3** Existe una fuerza entre los dipolos de moléculas adyacentes de acetona. Los grupos metilo, —$CH_3$, de la acetona tienen una carga parcial positiva y el átomo de oxígeno una carga parcial negativa; ambos producen un momento dipolar general.

La interacción entre dipolos en la acetona es relativamente débil; sólo se necesita una pequeña cantidad de energía para separar sus moléculas. En contraste, los enlaces covalentes, C—H, C—C y C=O de esas moléculas son mucho más fuertes. La fuerza de atracción entre dipolos depende de la magnitud del momento dipolar, y de lo cerca que puedan llegar a estar las moléculas. Cuanto más cerca puedan llegar, las fuerzas de atracción intermolecular serán mayores. Sin embargo, si se acercan demasiado, se desarrolla una fuerza de repulsión.

## Fuerzas entre dipolo y dipolo inducido

¿Qué sucedería si mezcláramos acetona con tetracloruro de carbono, que no tiene momento dipolar? En el tetracloruro de carbono, los enlaces individuales carbono-cloro son polares, por la diferencia de electronegatividades de los átomos. Como la molécula tiene una geometría tetraé-

drica, simétrica, la polaridad de los cuatro enlaces se anula entre sí y se produce una distribución uniforme de cargas, con momento dipolar total igual a cero. Sin embargo, los electrones de una molécula no quedan estáticos sino están en movimiento constante. Cuando se acerca una molécula de tetracloruro de carbono a una de acetona, que es polar, los electrones del tetracloruro pueden desplazarse a un lado de la molécula y producir un momento dipolar muy pequeño, como se ve en la figura 8.4.

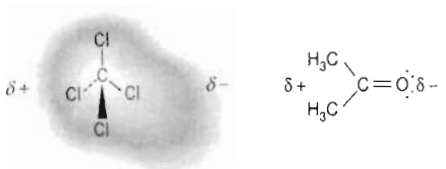



**FIGURA 8.4** Cuando una molécula de tetracloruro de carbono se acerca a una molécula polar de acetona, se distorsiona la distribución de los electrones en torno al tetracloruro. El área sombreada en torno a la molécula de tetracloruro representa la densidad electrónica. Esa densidad es atraída hacia la carga parcial positiva de la acetona. Se induce así un pequeño momento dipolar en la molécula de tetracloruro de carbono, que permite establecer una fuerza débil de atracción entre dipolo y dipolo inducido.

Como se distorsionó la distribución de electrones en el tetracloruro de carbono, la molécula polar de acetona induce un pequeño momento dipolar en la molécula de $CCl_4$, y esto a su vez crea una fuerza de atracción entre un dipolo de la acetona y un dipolo inducido del tetracloruro de carbono. Las interacciones dipolo-dipolo inducido se hacen más fuertes a medida que se acercan más entre sí las moléculas, y se debilita con rapidez cuando se alejan.

## Fuerzas entre dipolos inducidos

La molécula de bromo no tiene dipolo, y por tanto, ni tiene fuerzas dipolo-dipolo ni entre dipolo-dipolo inducido; sin embargo el bromo, $Br_2$, es líquido a temperatura ambiente. Un líquido puede existir sólo si hay fuerzas de atracción entre moléculas adyacentes, de magnitud suficiente para mantenerlas unidas. Los electrones del bromo están en movimiento constante. Hay cierta probabilidad de que, por un instante, haya más densidad electrónica de un lado de la molécula que de otro, y se forme un dipolo temporal. Ese dipolo temporal puede inducir un dipolo temporal en una molécula adyacente de bromo, como se ve en la figura 8.5. Esas fluctuaciones de densidad electrónica suceden constantemente, y crean fuerzas de atracción dipolo inducido-dipolo inducido, fuerzas que también se llaman **fuerzas de dispersión** o **fuerzas de London**: entre pares de moléculas o átomos de un líquido. Todas las moléculas tienen cierto grado de interacción entre dipolos inducidos. Es el único tipo de fuerza intermolecular que se desarrolla en sustancias, como el $Br_2$, formadas por moléculas no polares.

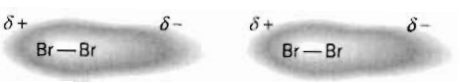



**FIGURA 8.5** Alrededor de los núcleos de moléculas vecinas de bromo se originan fluctuaciones de densidad electrónica, y se crean fuerzas de atracción entre dipolo inducido y dipolo inducido.

En vista de que se deben superar las fuerzas intermoleculares para que un sólido se funda o un líquido hierva, los puntos de fusión y de ebullición pueden ser una medida de las magnitudes de las fuerzas intermoleculares. La tabla 8.2 presenta los puntos de fusión y de ebullición del cloro, bromo y yodo. Las tres moléculas son no polares y sólo tienen fuerzas de dispersión, pero sus puntos de fusión y ebullición son muy distintos. A medida que aumenta la masa molecular, también lo hacen los puntos de fusión y ebullición. A temperatura y presión ambientes, el cloro es gas, el bromo es líquido y el yodo es sólido. Los datos de esta tabla indican que las fuerzas de dispersión en el yodo son mucho mayores que en el bromo, y en el bromo son mayores que en el cloro.

**TABLA 8.2 Puntos de fusión y de ebullición de tres moléculas que sólo tienen fuerzas de dispersión**

| *Compuesto* | *Masa molecular (g/mol)* | *Punto de fusión (°C)* | *Punto de ebullición (°C)* |
|---|---|---|---|
| $Cl_2$ | 70.91 | −101.0 | −34.6 |
| $Br_2$ | 159.81 | −7.2 | 58.8 |
| $I_2$ | 253.81 | 113.5 | 184.4 |

La magnitud de un momento dipolar inducido depende de la facilidad con que se pueden cambiar de lugar los electrones, y esto es lo que se llama polarizabilidad, o facilidad de polarización. La polarizabilidad depende de la cantidad de electrones, de lo fuertemente que están ligados y de la forma de la molécula. Para especies semejantes, aumentan las interacciones por fuerzas de dispersión al incrementarse la masa molecular. La masa molecular crece al pasar del $Cl_2$ al $Br_2$ y después al $I_2$, y eso indica una elevación en la magnitud de las fuerzas de dispersión entre moléculas adyacentes. Se puede explicar esta alza por la mayor distancia de los electrones de valencia al núcleo, al bajar por la tabla periódica desde el Cl al I, pasando por el Br. Al aumentar la distancia al núcleo, los electrones están sujetos con menos fuerza, y se pueden apartar hacia un lado de la molécula con mayor facilidad. En general, cuanto más electrones hay, un átomo, molécula o ion es más polarizable, y el dipolo inducido puede ser mayor.

También, la forma de una molécula es un factor en la determinación de la magnitud de las fuerzas de dispersión. Este factor se puede demostrar con tres moléculas de iguales masas moleculares, que estén formadas de los mismos átomos, pero que tengan estructuras distintas: las moléculas de tres isómeros. Los datos de la figura 8.6 muestran cómo influye la forma de una molécula sobre el punto de ebullición de un compuesto. El neopentano tiene moléculas muy simétricas, cada una con cuatro grupos $CH_3$ idénticos arreglados en un tetraedro, en torno a un átomo central de carbono. Todas las moléculas de la figura 8.6 tienen la misma masa molecular, y sólo tienen interacciones de dispersión entre ellas. La molécula de neopentano, más simétrica, no tiene tanta superficie de contacto con sus moléculas vecinas como la de *n*-pentano, de cadena lineal. Por consiguiente, como la superficie de contacto es menor en el neopentano, las fuerzas de dispersión son más débiles, y el punto de ebullición es menor que el del *n*-pentano. El isopentano, como es una molécula ramificada, está entre el neopentano y el *n*-pentano respecto a la cercanía a la que pueden llegar las moléculas vecinas, y en consecuencia, el punto de ebullición del isopentano es intermedio entre el del neopentano y el del *n*-pentano.

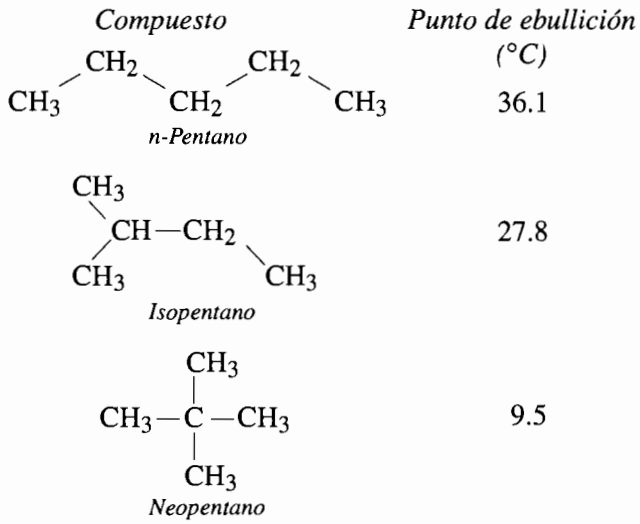



**FIGURA 8.6** Puntos de ebullición de los tres isómeros de fórmula $C_5H_{12}$.

La relación entre la masa molecular de un compuesto y su punto de ebullición se ve en la figura 8.7. En ella, todos los compuestos tienen la misma fórmula genérica, $C_nH_{2n+2}$, y todos son hidrocarburos de cadena lineal. Las únicas diferencias entre ellos son su tamaño y sus masas moleculares. Como se ve en la figura, la relación entre las masas moleculares de los compuestos, y sus puntos de ebullición, no es una recta pero sí una curva notablemente uniforme.

Las moléculas de la figura 8.7 aumentan de longitud desde 1 hasta 12 carbonos. En vista de que son no polares, las únicas interacciones intermoleculares entre ellas son de dispersión. Con cada incremento adicional de longitud de la cadena de átomos de carbono, se hace una aportación más a la contribución de las interacciones de dispersión. Una mayor masa molecular corresponde a más electrones polarizables, y por tanto a mayores interacciones moleculares. Para compuestos semejantes, las interacciones de dispersión crecen en función directa de la mayor masa molecular y la longitud de la molécula. Así, las fuerzas de atracción que mantienen unidas a las moléculas en el líquido, se elevan. Esto conduce a un alza en el punto de ebullición. Las fuerzas de dispersión adquieren importancia a medida que la especie molecular es mayor.

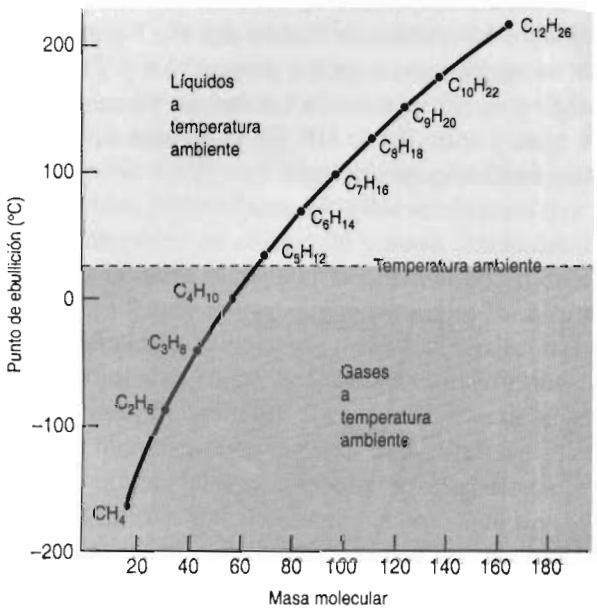



**FIGURA 8.7** Hay un aumento gradual en los puntos de ebullición de compuestos cuya fórmula es $C_nH_{2n+2}$, a medida que las moléculas de la serie se hacen más grandes.

**Pregunta de repaso**

Ordene los átomos de los gases nobles por interacciones de dispersión crecientes.

## Puentes de hidrógeno

La fuerza intermolecular llamada **puente de hidrógeno** o **enlace de hidrógeno** es, en realidad, un tipo de interacción dipolo-dipolo. Los puentes de hidrógeno se distinguen de otros ejemplos de fuerzas de van der Waals por ser extremadamente fuertes: de 15 a 25 kJ/mol. Sin embargo, se debe hacer notar que aunque uno de los nombres de la interacción es *enlace* de hidrógeno, el enlace ni es covalente, ni iónico ni metálico, sino es una fuerza entre moléculas adyacentes.

Las moléculas que pueden formar puentes de hidrógeno tienen enlaces H—*X* relativamente polares, como las de $NH_3$, $H_2O$ y HF. El puente de hidrógeno se genera cuando un átomo de hidrógeno forma un puente entre dos átomos muy electronegativos. El hidrógeno tiene enlace covalente con uno de ellos, y forma el puente con el otro. El enlace H—*X* debe ser polar, para tener la carga parcial positiva en el hidrógeno que permita las interacciones que forman el puente. A medida que el átomo de *X* en el enlace H—*X* se hace más electronegativo, el puente de hidróge-

no entre las moléculas se hace más importante. Tiene la mayor importancia cuando el átomo de hidrógeno está enlazado a átomos de N, O o F. Las líneas punteadas entre los átomos de hidrógeno y oxígeno, de la figura 8.2, indican el puente de hidrógeno entre átomos de oxígeno e hidrógeno de moléculas adyacentes de agua.

**Pregunta de repaso**
Explique por qué los puentes de hidrógeno entre moléculas de $NH_3$ son más débiles que entre moléculas de $H_2O$.

Como se dijo antes, se pueden usar los puntos de fusión y ebullición para comparar las magnitudes de las fuerzas intermoleculares. En la figura 8.8 vemos la relación entre los puntos de fusión y ebullición de los hidruros de los elementos de los grupos IVA, VIA y VIIA. Los puntos de ebullición para los hidruros del grupo IVA ($CH_4$, $SiH_4$, $GeH_4$ y $SnH_4$) aumentan en forma algo lineal, en función de la masa molecular, como era de esperarse de acuerdo con nuestra descripción de las fuerzas de dispersión. Sin embargo, los puntos de fusión del $H_2O$ y el HF no siguen las tendencias esperadas en los hidruros de los elementos de los grupos VIA y VIIA. Los puntos de fusión excepcionalmente altos del $H_2O$ y el HF se deben a los fuertes puentes de hidrógeno que se forman entre las moléculas de agua y entre las de HF. En la sección 8.9 describiremos con más detalle el efecto de los puentes de hidrógeno del agua.

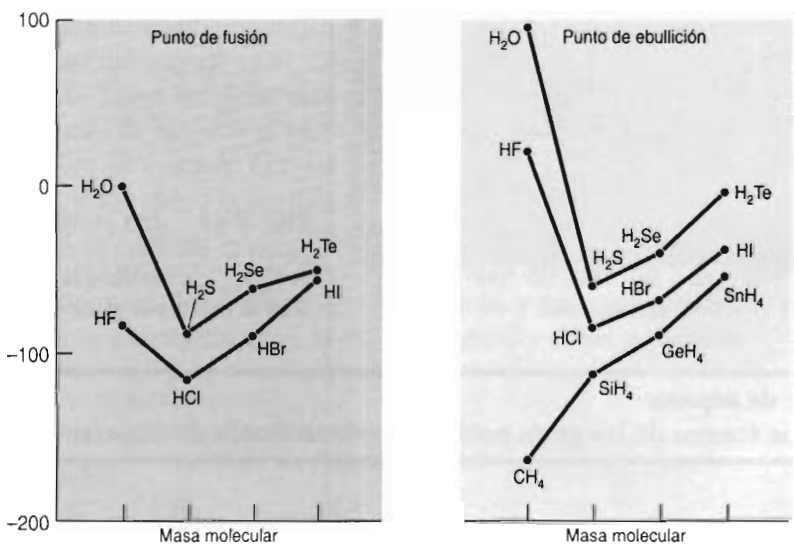



**FIGURA 8.8** Gráficas de los puntos de fusión y puntos de ebullición de los hidruros de los elementos en los grupos IVA, VIA y VIIA. Los puntos de fusión y los de ebullición del HF y el $H_2O$ son anómalos, debido a la fuerza de los puentes de hidrógeno en ellos.

## 8.3 INTENSIDADES RELATIVAS DE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES

Ya podemos clasificar las fuerzas de atracción entre partículas en cuatro categorías: dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido, dipolo inducido-dipolo inducido o de dispersión, y puentes de hidrógeno. Veamos, por ejemplo, la clasificación de los compuestos en la tabla 8.3.

**TABLA 8.3 Fuerzas intermoleculares**

| *Molécula* | *Estructura* | *Entre dipolo y dipolo* | *Entre dipolo y dipolo inducido* | *Fuerzas de dispersión* | *Puentes de hidrógeno* |
|---|---|---|---|---|---|
| Alcohol propílico | $CH_3CH_2CH_2OH$ | Sí | Sí | Sí | Sí |
| Éter dietílico | $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ | Sí | Sí | Sí | No |
| Fluoruro de etilo | $CH_3CH_2F$ | Sí | Sí | Sí | No |
| Tetracloruro de estaño | $SnCl_4$ | No | No | Sí | No |
| Ácido acético | $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH$ | Sí | Sí | Sí | Sí |

Se ve que hay fuerzas de dispersión en todos los compuestos. De hecho, siempre debe haber fuerzas de dispersión en todas las sustancias moleculares, porque esas fuerzas dependen de dipolos inducidos causados por movimientos de electrones. Todos los compuestos contienen electrones y, por consiguiente, todos tienen fuerzas de dispersión. Las demás fuerzas: dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido, y puentes de hidrógeno, dependen de la estructura de la molécula, y su presencia sólo se puede deducir si se conoce una estructura adecuada, como por ejemplo la estructura de Lewis.

La tabla 8.4 presenta la relación entre tres clases de compuestos orgánicos: alcanos, aldehídos y ácidos carboxílicos. Hay dos tendencias que podemos examinar allí. La primera es la relación entre punto de ebullición y masa molecular. Para cada clase de compuestos, a medida que aumenta la masa molecular se eleva el punto de ebullición: $PE_{butanal} < PE_{pentanal} < PE_{hexanal}$. La misma tendencia en los alcanos se ve en forma gráfica en la figura 8.7. Al comparar compuestos moleculares semejantes de masas moleculares bastante distintas, los que tienen la mayor masa molecular, en general, tienen el mayor punto de ebullición y, de esta manera, las mayores fuerzas intermoleculares. Esta relación se debe a interacciones de la fuerza de dispersión, que crece al incrementarse la masa molecular.

La segunda tendencia que se puede observar en la tabla 8.4 es al comparar los puntos de ebullición de moléculas de distintas clases que tienen masas moleculares parecidas. El heptano, el hexanal y el ácido pentanoico tienen masas moleculares parecidas, 100.2, 100.2 y 102.1 g/mol,

**TABLA 8.4 Puntos de ebullición de tres clases de compuestos orgánicos**

| *Alcano* | *MM (g/mol)* | *PE (°C)* | *Aldehído* | *MM (g/mol)* | *PE (°C)* | *Ácido carboxílico* | *MM (g/mol)* | *PE (°C)* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Butano $CH_3(CH_2)_2CH_3$ | 58.1 | –0.5 | Butanal $CH_3(CH_2)_2CHO$ | 72.1 | 75.7 | Ácido butanoico $CH_3(CH_2)_2COOH$ | 88.1 | 164 |
| Pentano $CH_3(CH_2)_3CH_3$ | 72.2 | 36.1 | Pentanal $CH_3(CH_2)_3CHO$ | 86.1 | 103 | Ácido pentanoico $CH_3(CH_2)_3COOH$ | 102.1 | 186 |
| Hexano $CH_3(CH_2)_4CH_3$ | 86.2 | 69.0 | Hexanal $CH_3(CH_2)_4CHO$ | 100.2 | 128 | Ácido hexanoico $CH_3(CH_2)_4COOH$ | 116.2 | 205 |
| Heptano $CH_3(CH_2)_5CH_3$ | 100.2 | 98.4 | Heptanal $CH_3(CH_2)_5CHO$ | 114.2 | 153 | Ácido heptanoico $CH_3(CH_2)_5COOH$ | 130.2 | 223 |
| Octano $CH_3(CH_2)_6CH_3$ | 114.2 | 126 | Octanal $CH_3(CH_2)_6CHO$ | 128.2 | 171 | Ácido octanoico $CH_3(CH_2)_6COOH$ | 144.2 | 239 |

respectivamente, pero sus puntos específicos de ebullición son 98.4, 128 y 186°C. Para comprender la diferencia de puntos de ebullición debemos examinar la estructura de las moléculas, y determinar las clases de fuerzas intermoleculares que tienen.

Las estructuras de los tres compuestos están en la figura 8.9. Los alcanos como el heptano sólo están formados por carbono e hidrógeno. Esos dos elementos tienen electronegatividades parecidas, por lo que sus enlaces covalentes no son muy polares. Además, la estructura simétrica de los alcanos permite una distribución uniforme de carga dentro de la molécula, y da como resultado moléculas con momento dipolar muy pequeño. La adición del oxígeno electronegativo en los aldehídos y ácidos carboxílicos hace que los compuestos como el hexanal y el ácido pentanoico tengan una separación de cargas, y en consecuencia un momento dipolar apreciable. Tanto los aldehídos como los ácidos carboxílicos son polares, y pueden tener interacciones dipolo-dipolo. Esto hace que los aldehídos y los ácidos carboxílicos tengan mayores puntos de ebullición que los alcanos de pesos moleculares parecidos.

Sin embargo, el punto de ebullición del ácido pentanoico es bastante mayor que el del hexanal. Esto indica que las fuerzas intermoleculares de atracción entre sus moléculas son más fuertes que las que hay en el hexanal. La estructura del ácido pentanoico de la figura 8.9 muestra que un átomo de hidrógeno está fijo a un átomo de oxígeno, muy electronegativo. Esto permite la formación de puentes entre ese hidrógeno en una molécula, y un átomo de oxígeno en una molécula adyacente. De esta manera, el ácido pentanoico tiene fuerzas intermoleculares de dispersión, de dipolo a dipolo inducido, de dipolo a dipolo y de puentes de hidrógeno, que hacen que su punto de ebullición sea alto.

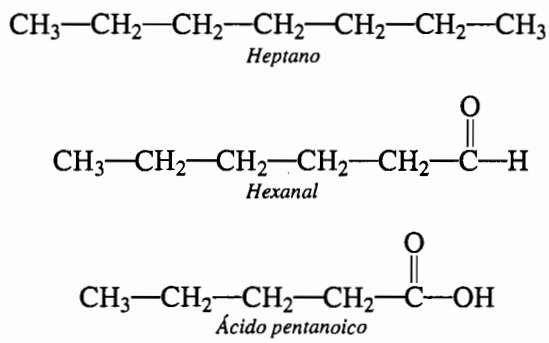



**FIGURA 8.9** Estructuras del heptano, el hexanal y el ácido pentanoico.

## Ejercicio 8.1

Los tres compuestos siguientes tienen masas moleculares parecidas. Ordénelos por punto de ebullición creciente.

Formaldehído: $H_2C{=}O$ Metanol: $CH_3{-}OH$ Etano: $CH_3CH_3$

**Solución**

Como todos los compuestos tienen masas moleculares parecidas, es de esperar que tengan las mismas fuerzas de dispersión. De acuerdo con sus estructuras, tendrían las siguientes fuerzas intermoleculares:

Formaldehído: es polar, y en consecuencia tiene interacciones de dispersión, dipolo-dipolo y dipolo-dipolo inducido.

Metanol: es polar, y también tiene un átomo de hidrógeno con enlace covalente con un oxígeno electronegativo, capaz de formar puentes de hidrógeno con las moléculas vecinas. Así, cabe esperar que tenga interacciones de dispersión, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido, y puentes de hidrógeno.

Etano: es no polar, y sólo tiene fuerzas de dispersión.

El orden de magnitud de los puntos de ebullición sería etano < formaldehído < metanol.

**Pregunta de repaso**
a) Ordene los siguientes compuestos por punto de ebullición creciente: tetracloruro de carbono ($CCl_4$), acetona ($C_3H_6O$) y tetrabromobutano ($C_4H_6Br_4$).
b) Ordene los siguientes compuestos por punto de ebullición decreciente: ácido octanoico ($C_8H_{16}O_2$), decano ($C_{10}H_{22}$) y nonanal ($C_9H_{18}O$).

Las fuerzas intermoleculares tienen un papel principal en la determinación de las propiedades de los líquidos. En las siguientes secciones describiremos esas propiedades.

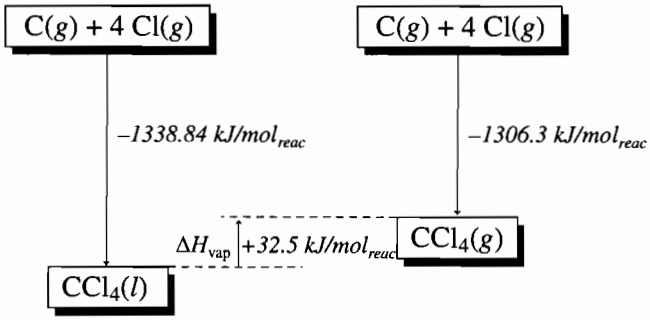
## 8.4 TEORÍA CINÉTICA DE LOS LÍQUIDOS

La teoría cinética de los gases que describimos en el capítulo 6 se puede ampliar a los líquidos. Los líquidos y los sólidos son más complejos, pero como en los gases, las partículas en un líquido están en movimiento constante. La *energía cinética promedio* de las partículas en un líquido también es igual que la energía cinética promedio de las partículas en un gas a la misma temperatura. Debemos incluir el término *promedio* en esta afirmación, porque hay un margen muy grande de energías cinéticas que poseen las moléculas a determinada temperatura. No todas las moléculas a la misma temperatura tienen la misma energía cinética.

Sin embargo, la fuerza de atracción entre las partículas de un líquido tiene el valor suficiente para mantenerlas relativamente cercanas. Por consiguiente, los choques entre las partículas de un líquido suceden con mucha mayor frecuencia que en un gas. En un gas característico, una de sus partículas choca con sus vecinas, más o menos, 109 veces por segundo, mientras que en un líquido esa frecuencia es 1013 veces por segundo.

En un líquido, las partículas tienen choques casi constantes con sus vecinas, y forman grupos que se adhieren entre sí durante un momento, y después se desintegran. La fuerza de atracción entre las partículas de un líquido se puede estimar midiendo la cantidad de calor necesaria para transformar determinada cantidad de líquido en el gas (o "vapor") correspondiente a determinada temperatura. El resultado de la medición se llama **entalpía de vaporización** del líquido, $\Delta H^\circ_{vap}$. Como era de esperarse, la entalpía de vaporización depende de la intensidad de las fuerzas de atracción que mantienen unidas a las partículas del líquido. Por ello es que $\Delta H^\circ_{vap}$ es una buena medida de la magnitud de las fuerzas intermoleculares en un líquido. Mientras mayor sea la fuerza de atracción entre las partículas, la entalpía de vaporización es mayor.

En el capítulo 7 describimos entalpías de combinación de átomos: son las energías liberadas causadas por las fuerzas de atracción que se desarrollan cuando los átomos en fase gaseosa se combinan para formar un compuesto. Las fuerzas de atracción consisten en enlaces intramoleculares y en fuerzas intermoleculares o interiónicas. Así, se pueden usar las entalpías de combinación de átomos como medida directa para comparar las fuerzas intermoleculares. Por ejemplo, las entalpías de combinación de átomos para el tetracloruro de carbono líquido y gaseoso son, respectivamente, –1338.84 y –1306.3 kJ/molreac. Los enlaces intramoleculares covalentes en el $CCl_4$ líquido y gaseoso son esencialmente iguales: enlaces covalentes entre C y Cl. Por consiguiente, cualquier diferencia entre las dos entalpías se debe a las fuerzas intermoleculares. La entalpía de combinación de átomos del $CCl_4$ líquido es más negativa, e indica que las fuerzas intermoleculares son mayores en el líquido que en el $CCl_4$ gaseoso. Como también ya vimos en el capítulo 7, el cambio de entalpía, a 298 K de la reacción $CCl_4(l) \rightarrow CCl_4(g)$ se puede calcular con esos datos.




Recuérdese que el diagrama anterior sólo se usa para ilustrar cómo se puede calcular el cambio de entalpía a partir de las entalpías de combinación de átomos, del apéndice B.14. *No* quiere decir que el cambio de fase del $CCl_2$, de líquido a gas, implica ruptura de enlaces para formar átomos. No se rompen enlaces C—Cl durante el cambio de fase.

El cambio de entalpía, que también es la entalpía de vaporización, es de 32.5 $kJ/mol_{reac}$. Es positivo, e indica que se debe agregar calor al $CCl_4(l)$ para pasarlo al estado gaseoso; esto es, se deben vencer las fuerzas intermoleculares que atraen a las moléculas de $CCl_4$ en el estado líquido.

Se puede seguir un método parecido para determinar la magnitud relativa de las fuerzas intermoleculares en los sólidos. En este caso, la reacción implica convertir un sólido en un líquido, y el cambio de entalpía que acompaña al proceso se llama **entalpía de fusión**, $\Delta H^\circ_{fus}$. La principal diferencia es que, para un cambio de fase de líquido a gas, se deben vencer casi la totalidad de las fuerzas en el líquido, porque hay muy poca interacción entre las partículas en fase gaseosa. Sin embargo, durante la fusión no se deben vencer todas las fuerzas intermoleculares de la fase sólida para formar el líquido. En el estado líquido siguen siendo importantes las interacciones intermoleculares.

**Pregunta de repaso**

La entalpía de fusión del agua es de 6 $kJ/mol_{reac}$ a 0°C.

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$$

¿Cuál cambio de fase: de líquido a gas o de sólido a líquido, implica vencer mayores fuerzas intermoleculares? ¿Cuál estado, el sólido, líquido o gaseoso, tiene las mayores fuerzas intermoleculares?

La teoría cinética de los líquidos puede explicar el efecto de los cambios de temperatura de un líquido sobre muchas de sus propiedades características. Por ejemplo, la densidad de un líquido. Esa densidad se determina por la masa y la forma de sus partículas, y la proximidad mutua de esas partículas. A medida que aumenta la temperatura de un líquido, se eleva la energía cinética de sus partículas. El mayor movimiento térmico hace que se aparten más las partículas y, como resultado, la densidad de un líquido suele disminuir al incrementarse la temperatura.

## 8.5 LA PRESIÓN DE VAPOR DE UN LÍQUIDO

Cuando se describe un cambio de fase de líquido a gas, se suele decir que el estado gaseoso es un vapor. Por lo general, el término vapor describe la forma gaseosa de una sustancia en estado líquido a temperatura y presión ambientes. Los términos vapor y gas describen el mismo estado

de la materia. El cambio de fase de un líquido a gas se llama *ebullición, evaporación*, según las condiciones en que se lleve a cabo. El cambio de fase de gas a líquido se llama **condensación**.

No es necesario calentar un líquido hasta su punto de ebullición para que se transforme en gas. Por ejemplo, el agua se evapora de un recipiente abierto a temperatura ambiente (20°C), aun cuando su punto de ebullición es de 100°C. Según la teoría cinético-molecular, la *energía cinética promedio* de las partículas en los estados líquido, sólido y gaseoso depende de su temperatura. Sin embargo, no todas las moléculas tienen la misma energía cinética a determinada temperatura. Más bien poseen un intervalo de energías cinéticas.

La figura 8.10 describe la fracción de moléculas en la fase líquida que tienen energías cinéticas promedio en dos temperaturas distintas. Cuando la temperatura aumenta de $T_1$ a $T_2$, cambia la forma de la curva y hay un aumento general en la energía cinética de las moléculas. Aun a temperaturas muy inferiores al punto de ebullición del líquido, algunas de las partículas se mueven con la suficiente rapidez como para escapar del líquido. El valor inicial de energía de la porción sombreada de la gráfica representa la energía mínima que una molécula debe tener para poder escapar a la fase vapor. Cualquier energía cinética mayor que ese valor será suficiente para permitir que la molécula escape al estado líquido y pase al estado gaseoso. A la temperatura $T_2$ hay mayor cantidad de moléculas con la energía suficiente para pasar al estado vapor a la temperatura $T_1$.

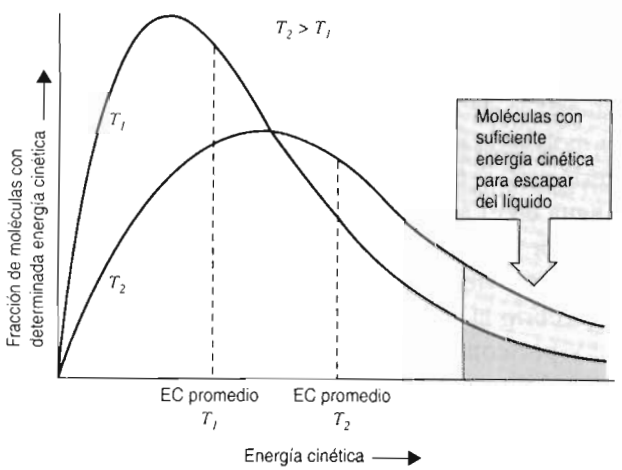



**FIGURA 8.10** A determinada temperatura, algunas de las partículas de un líquido tienen la energía suficiente para formar un gas. A medida que aumenta la temperatura, se incrementa la fracción de moléculas con la velocidad suficiente como para escapar del líquido. Esto da como resultado que también se eleve la presión de vapor del líquido.

Cuando un líquido se evapora, disminuye la energía cinética promedio de las moléculas que forman el líquido. En consecuencia, el líquido se enfría, y absorbe energía de sus alrededores hasta que regresa al equilibrio térmico. Pero cuando eso sucede, algunas de las moléculas en la fase líquida adquieren energía suficiente para salir del líquido. En un recipiente abierto, este proceso continúa hasta que se evapora todo el líquido.

La figura 8.11 describe lo que sucede a un líquido puesto en un recipiente cerrado, mantenido a una temperatura constante, a lo largo del tiempo. Como ejemplo, se usa aquí al agua, pero otros líquidos se comportarían igual. Inicialmente, hay un vacío en el recipiente, con una presión de 0 atm (todavía no se ha evaporado agua). Al pasar el tiempo, algunas de las moléculas comienzan a escapar de la superficie y forman un gas. En el momento $t_1$, la presión total ha aumentado, a causa de la presión ejercida por el vapor de agua. Esa presión se llama presión parcial del vapor de agua. En el momento $t_1$ algunas de las moléculas en la fase gaseosa se condensan en el líquido.

**FIGURA 8.11** Cambio de presión ejercida por un vapor, con respecto al tiempo. La presión de vapor del líquido es la presión parcial de equilibrio del gas (o vapor) que está sobre el líquido, en un recipiente cerrado y a determinada temperatura.

En el momento $t_2$ la presión total continuó aumentando debido a la evaporación de más agua. Sin embargo, la rapidez con que se evapora el líquido para formar un gas, se ha vuelto igual a la rapidez con la que el gas se condensa para formar el líquido; esto se ilustra mediante cantidades iguales de moléculas que entran al estado líquido y al estado gaseoso. En este punto se dice que el sistema está en **equilibrio** (del latín, "un estado de balance"). El espacio sobre el líquido está saturado de vapor de agua. La cantidad de moléculas de agua en fase vapor permanece constante y, en consecuencia, ya no cambia la presión en el recipiente, siempre que la temperatura sea constante. La presión debida al vapor de agua en el recipiente cerrado y en equilibrio se llama **presión de vapor** de agua. La presión de vapor es la presión máxima que puede ejercer un vapor a determinada temperatura. Las moléculas individuales pueden seguir pasando del estado líquido al gaseoso y viceversa, pero en el equilibrio la cantidad total de moléculas en los estados líquido y gaseoso permanecen constantes, y por consiguiente la presión permanece constante. Sin embargo, se debe observar que la cantidad de moléculas en los estados sólido y líquido no necesitan ser iguales. Las que son iguales son las cantidades de moléculas de gas que entran al estado líquido, y la de moléculas de líquido que entran al estado gaseoso.

## Ejercicio 8.2

Suponga que, en lugar de vacío en el recipiente cerrado de la figura 8.11, la presión inicial en el recipiente fuera de 1 atm. Se puede suponer que esa 1 atm de presión se debe a aire seco, formado principalmente por nitrógeno y oxígeno. Describa lo que sucede con la presión a través del tiempo.

**Solución**

La presión a $t_0$ sería de 1 atm antes de la evaporación. A medida que el tiempo pasa hasta $t_1$, el agua se evapora, y la presión total en el recipiente es igual a 1 atm más la presión parcial del vapor de agua. Cuando se establece el equilibrio en $t_2$, la presión total del recipiente será de 1 atm más la presión parcial del vapor de agua. Como el sistema está en equilibrio en $t_2$, la presión parcial del vapor de agua en ese momento es la presión del vapor de agua a la temperatura en cuestión.

Hemos usado dos términos muy parecidos, pero que es muy importante diferenciar. En la descripción anterior usamos el término *presión ejercida por el vapor* para describir la presión parcial que efectúa el vapor de agua en el recipiente cerrado. La *presión ejercida por el vapor* cambiaba con respecto al tiempo. Después usamos el término *presión de vapor* para describir la presión que ejerce un vapor bajo la condición especial de que está en equilibrio con su líquido. La *presión de vapor* es una constante para un líquido dado, mientras la temperatura sea constante.

**Pregunta de repaso**

Un líquido se coloca en un recipiente evacuado (la presión inicial es igual a 0) y se deja llegar al equilibrio con su vapor. ¿Qué sucederá con la presión ejercida por el vapor, si el volumen del recipiente disminuye sin cambiar la temperatura? Describa lo que debe suceder a nivel molecular.

La teoría cinética parece indicar que la presión de vapor de un líquido depende de su temperatura. Como se puede ver en la figura 8.10, la fracción de las moléculas que tienen la energía suficiente para escapar de un líquido aumenta con la temperatura del líquido. La presión de vapor de un líquido está determinada por la magnitud de las fuerzas intermoleculares que mantienen unidas a sus moléculas. Mientras más fuerte sea la atracción entre las moléculas, será menor su tendencia a escapar del líquido y pasar a la fase gaseosa, y por tanto, la presión de vapor será menor. Sin embargo, cualquier incremento en la temperatura del líquido elevará la energía cinética de sus moléculas. El mayor movimiento de éstas vence las fuerzas intermoleculares de atracción. Así, la presión de vapor del líquido subirá al crecer la temperatura.

Las presiones de vapor de agua entre las temperaturas de 0°C y 50°C se encuentran en el apéndice B, tabla B.3. La figura 8.12 muestra que la relación entre presión de vapor y temperatura no es lineal; en general, la presión aumenta con más rapidez que la temperatura del sistema.

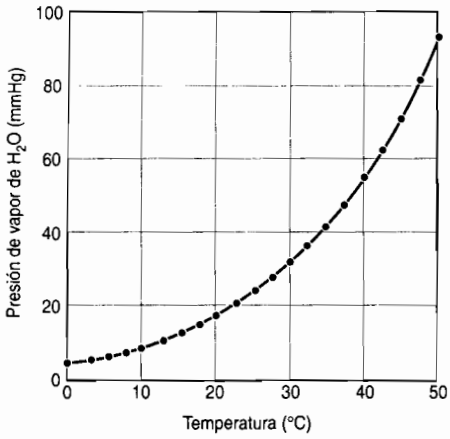



**FIGURA 8.12** Gráfica de la presión del vapor de agua en función de la temperatura.

Bajo la superficie de un líquido, la fuerza de **cohesión** (literalmente, de "pegarse entre sí") entre las partículas es igual en todas direcciones, como se ve en la figura 8.13. Las partículas en la superficie del líquido sienten una fuerza neta que las atrae hacia el cuerpo del líquido. De esta manera, el líquido asume la forma que tenga la mínima superficie posible. La fuerza que controla la forma del líquido se llama **tensión superficial**. Cuanto mayor es la fuerza de cohesión entre las partículas del líquido, la tensión superficial es mayor. A medida que la temperatura aumenta, el mayor movimiento de las partículas de un líquido supera en forma parcial las atracciones entre ellas. El resultado es que la tensión superficial del líquido disminuye al elevarse la temperatura.

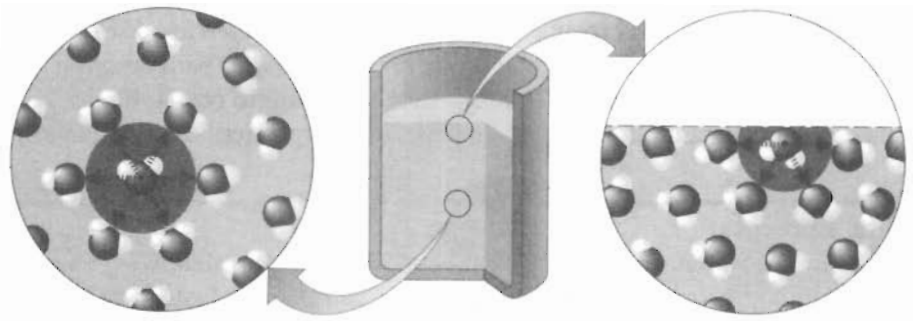


**FIGURA 8.13** Las moléculas de un líquido sienten una fuerza de cohesión que tira de ellas hacia el interior del líquido. En las moléculas del interior del líquido las fuerzas se ejercen en todas direcciones, dando como resultado una fuerza neta igual a cero. Sin embargo, las moléculas en la superficie sólo son atraídas a las que están a su lado o abajo de ellas, y la fuerza neta resultante es hacia abajo.

## 8.6 PUNTO DE FUSIÓN Y PUNTO DE CONGELACIÓN

El agua, ¿siempre se pone más caliente cuando se calienta? Imagine lo que sucede cuando se calienta una olla con agua. Primero el agua sube de temperatura, pero al final comienza a hervir. Desde ese momento, la temperatura del agua permanece igual (100°C a 1 atm), independientemente de cuánto calor se le suministre, hasta que todo el líquido haya desaparecido.

Imagine otro experimento en el que un termómetro se introduce en un vaso con agua y hielo, y el día es caluroso. El hielo se derrite en forma gradual al captar el calor del aire que le rodea. Pero la temperatura del hielo permanece en 0°C hasta que desaparece por completo.

Aparentemente hay casos en que el calor puede entrar a un sistema sin cambiar su temperatura. Esto siempre sucede cuando hay un cambio de estado de la materia. El calor puede entrar o salir de una muestra sin que haya cambio alguno de su temperatura, cuando un sólido se funde, un líquido se congela o hierve, o cuando un gas se condensa en un líquido.

La figura 8.14 muestra los resultados obtenidos cuando se calienta hielo, desde una temperatura inicial de –100°C en un recipiente expansible, pero cerrado, a 1 atm de presión. Al principio, el calor que entra al sistema se usa en aumentar la temperatura del hielo de –100°C hasta 0°C. En 0°C, el calor que entra al sistema se usa para fundir el hielo, y no hay cambio de temperatura hasta que no haya desaparecido todo el hielo. La cantidad de calor necesaria para fundir el hielo se llama **entalpía de fusión** del hielo.

Una vez fundido el hielo, la temperatura del agua aumenta de 0°C hasta 100°C. Pero una vez que comienza a hervir, el calor que entra al agua se usa para convertir al líquido en un gas, y la temperatura de la muestra permanece constante hasta que el líquido se ha evaporado todo. La cantidad de calor necesario para vaporizar un líquido se denomina **entalpía de vaporización**. Al seguir agregando calor, el vapor en el recipiente cerrado aumenta de temperatura, haciendo que el recipiente se expanda todavía más.

En el punto de ebullición de un líquido, el consumo de energía en el calentamiento vence las fuerzas intermoleculares que unen a las partículas. Como la energía se usa para superar las fuerzas intermoleculares, no hay aumento en la energía cinética de las moléculas y, en consecuencia, no cambia la temperatura del sistema.

Los sólidos cristalinos puros tienen un **punto de fusión** característico, que es la temperatura a la que se derriten y se convierten en líquido. Por ejemplo, el punto de fusión del oxígeno líquido es de –218.4°C a 1 atm de presión. Los líquidos tienen una temperatura característica a la que se vuelven sólidos, y se llama **punto de congelación**.

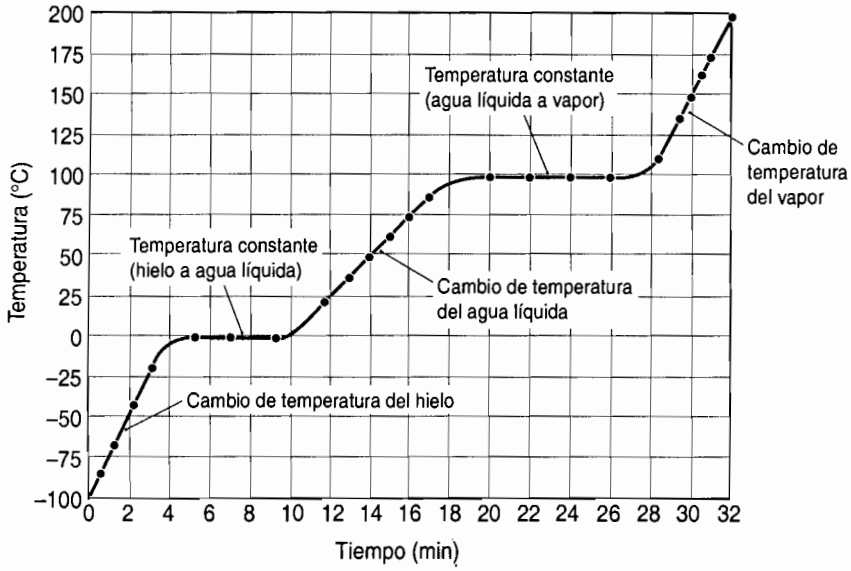



**FIGURA 8.14** Gráfica donde se ve el cambio de temperatura y los cambios de fase, cuando se calienta el hielo para formar agua líquida y después vapor.

Es difícil, si no es que imposible, calentar un sólido arriba de su punto de fusión, porque en esas condiciones el calor que entra se usa para convertirlo en un líquido. Sin embargo, sí es posible enfriar algunos líquidos a temperaturas menores a sus puntos de congelación, sin que formen sólidos. Cuando esto sucede, se dice que el líquido está *sobreenfriado*.

Como es difícil calentar sólidos a temperaturas mayores que sus puntos de fusión, y como los sólidos puros se funden dentro de un intervalo de temperaturas muy estrecho, los puntos de fusión se usan con frecuencia para identificar a los compuestos. Por ejemplo, se puede diferenciar entre tres azúcares, llamadas *glucosa* (PF = 150°C), *fructosa* (PF = 103 a 105°C) y *sacarosa* (PF = 185 a 186°C), determinando el punto de fusión de una muestra pequeña de ellas.

Las mediciones del punto de fusión de un sólido también pueden indicar la pureza de la sustancia. Los sólidos cristalinos puros se funden dentro de un intervalo muy pequeño de temperaturas, mientras que las mezclas lo hacen dentro de un intervalo amplio. También, las mezclas tienden a fundirse a temperaturas inferiores a los puntos de fusión de los sólidos puros. Como ejemplo común tenemos el de la adición de sal al hielo, con la que se baja el punto de fusión de éste.

## 8.7 PUNTO DE EBULLICIÓN

La ebullición de los líquidos moleculares se efectúa cuando se vencen las fuerzas intermoleculares que mantienen a las moléculas unidas en la fase líquida, y las moléculas pasan al estado gaseoso. La figura 8.15 muestra un diagrama de las interacciones que se deben vencer para que hierva el agua. Observe que no se rompen enlaces covalentes durante el proceso de ebullición. Cuando se calienta un líquido, al final llega a una temperatura a la que su presión de vapor es suficientemente grande como para que se formen burbujas en el seno del líquido. Esa temperatura es el **punto de ebullición**. Una vez que un líquido comienza a hervir, su temperatura permanece constante hasta que todo el líquido ha sido convertido en gas.

Se define al **punto de ebullición normal** como la temperatura a la que hierve un líquido a 1 atm de presión. El punto de ebullición normal del agua es de 100°C. Sin embargo, los líquidos pueden hervir a muchas temperaturas distintas, dependiendo de la presión que haya sobre

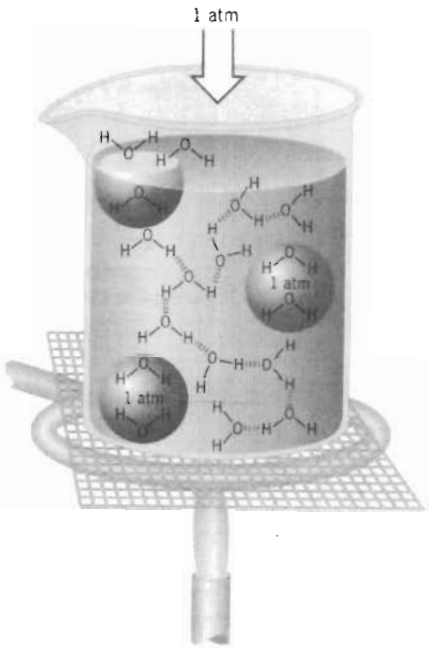



**FIGURA 8.15** Diagrama, a escala molecular, de la ebullición del agua.

ellos. Si se trata de cocinar un huevo en agua hirviente en un campamento en montañas a 3000 m sobre el nivel del mar, se notará que se tarda más, porque a esa altura el agua hierve sólo a 90°C.

Antes de que se popularizaran los hornos de microondas, se usaban ollas de presión para disminuir el tiempo necesario para cocinar los alimentos. En una de esas ollas el agua puede permanecer en estado líquido a temperaturas hasta de 120°C, y el alimento se cocina sólo en una tercera parte del tiempo normal en una olla abierta.

Para explicar por qué el agua hierve a 90°C en las montañas, y a 120°C en una olla de presión, aunque su punto de ebullición normal es de 100°C, debemos comprender por qué hierve un líquido.

**Un líquido hierve cuando la presión del vapor del líquido es igual a la presión que los alrededores ejercen sobre el líquido.**

Se ve que un líquido está hirviendo porque se forman burbujas en él. Las burbujas son bolas de vapor formadas por moléculas que han adquirido la energía suficiente para pasar a la fase vapor. El vapor de la burbuja está en equilibrio con el líquido. Por consiguiente, la presión ejercida por el vapor en el interior de la burbuja es igual a la presión de vapor del líquido, a esa temperatura. Si la presión externa, que normalmente es la presión atmosférica, es mayor que la presión de vapor que se desarrolla en las burbujas de vapor, las burbujas se aplastan, y no habrá evidencia visible de la ebullición. Sin embargo, si la presión de vapor en las burbujas es igual a la presión interna, no se aplastarán, y veremos que suben a la superficie.

Esto quiere decir que hay dos formas de hacer hervir a un líquido: aumentar su temperatura, o disminuir la presión ejercida sobre él. Cuando se eleva la temperatura de un líquido hay un incremento correspondiente en su presión de vapor, como se muestra en la figura 8.16 para el caso del agua. Cuando la presión de vapor ha crecido de tal manera que es igual a la presión ejercida sobre la superficie del líquido, comenzará la ebullición.

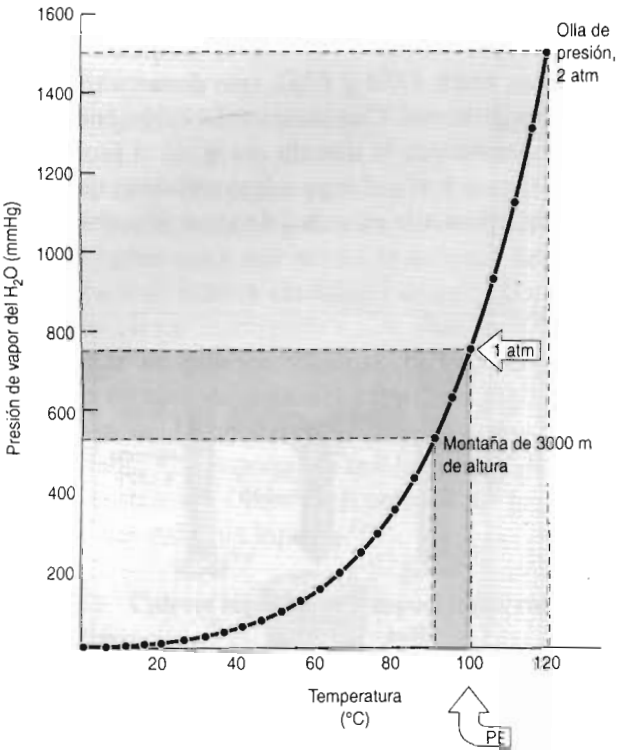



**FIGURA 8.16** Un líquido hierve cuando su presión de vapor es igual a la presión que los alrededores ejercen sobre él. El punto de ebullición normal del agua es de 100°C. En las montañas, la presión atmosférica es menor que 1 atm, y el agua hierve a una temperatura menor que 100°C. En una olla de presión a 2 atm, el agua no hierve sino hasta que la temperatura llega a 120°C.

El punto de ebullición normal del agua es de 100°C, porque es la temperatura a la que la presión de vapor de agua es 760 mmHg, o 1 atm. A 3000 m sobre el nivel del mar, la presión atmosférica sólo es de 526 mmHg, y el agua hierve cuando su presión de vapor es de 526 mmHg. La figura 8.16 muestra que sólo hay que calentar el agua a 90°C para que su presión de vapor llegue a 526 mmHg.

Las ollas de presión tienen una válvula que deja escapar gas (aire y/o vapor) cuando la presión en su interior es mayor que determinado valor fijo. Esa válvula está ajustada, con frecuencia, a 15 libras/pulg$^2$ que, sumada a la presión atmosférica del lugar, que podría ser unas 15 libras/pulg$^2$, da una presión total del vapor de agua en el interior de unas 2 atmósferas, para que pueda escapar. Como el agua tiene que aumentar de temperatura a 120°C para que su presión de vapor sea 2 atm, hierve a 120°C dentro de la olla a presión.

Una segunda manera de hacer que un líquido hierva es reducir la presión ejercida sobre su superficie. A temperatura ambiente, la presión de vapor de agua es, más o menos, de 20 mmHg. De esta manera, podemos hacer que el agua hierva a temperatura ambiente reduciendo la presión en su recipiente hasta menos de 20 mmHg.

Todo lo que influya sobre la presión de vapor de un líquido influye también sobre el punto de ebullición. Así, para sustancias formadas por moléculas de formas y masas parecidas, el líquido en el que las fuerzas intermoleculares de atracción sean mayores será el que tenga el mayor punto de ebullición.

## 8.8 CALOR ESPECÍFICO

Se puede usar el calor para causar un cambio de temperatura. Se puede absorber energía térmica, o calor, para aumentar la energía cinética de las partículas que forman un sólido, líquido o gas. También, la energía absorbida puede hacer que las moléculas se alejen entre sí, debilitando así las interacciones intermoleculares. En este caso, la energía absorbida incrementa las energías potencial y cinética. La cantidad de energía necesaria para elevar 1 grado la temperatura de can-

tidades iguales de sustancias diferentes depende de las magnitudes de las interacciones y de los enlaces intermoleculares.

Joseph Black llevó a cabo unos experimentos, entre 1759 y 1762, que demostraron lo que sucede cuando se mezclan líquidos a distintas temperaturas. Cuando mezcló volúmenes iguales de agua a 100°F y 150°F, determinó que la temperatura de la mezcla era igual al promedio de la de las dos muestras, 125°F, como se ve en la figura 8.17*a*. Llegó a la conclusión que la cantidad de calor perdido por la muestra a 150°F era igual a la cantidad de calor absorbido por la muestra a 100°F.

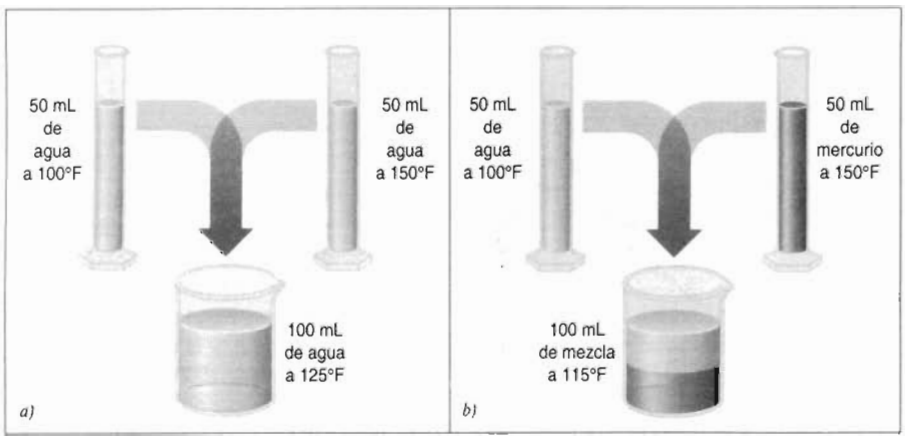



**FIGURA 8.17** (*a*) La temperatura de una mezcla de volúmenes iguales es igual al promedio de las temperaturas de las muestras antes de mezclarlas. (*b*) Cuando se mezclan volúmenes iguales de agua y mercurio, la temperatura de la mezcla se acerca más a la que tenía el agua antes de mezclarla.

Sin embargo, cuando mezcló agua a 100°F con un volumen igual de mercurio a 150°F, la temperatura de los dos líquidos, después de mezclarlos, sólo fue de 115°F (Fig. 8.17*b*). La temperatura del mercurio bajó 35°F, pero la del agua sólo aumentó 15°F. Black supuso que el calor perdido por el mercurio al enfriarse era igual al calor ganado por el agua al calentarse. Así llegó a la conclusión que la temperatura del agua cambiaba en una cantidad menor porque el agua tiene una mayor "capacidad para el calor". En otras palabras, se necesita más calor para producir determinado cambio en la temperatura del agua que el que se necesita para producir el mismo cambio en la temperatura de un volumen igual de mercurio. Los experimentos posteriores han demostrado que no sólo es la capacidad para el calor, sino también la masa, lo que determina el cambio de temperatura de una sustancia cuando se calienta.

Como el agua tiene mayor capacidad para el calor que el mercurio, se necesita más calor para elevar la temperatura de determinada masa de agua líquida, en un grado, que la necesaria para elevar un grado la temperatura de la misma masa de mercurio. Toda medición de la capacidad de calor debe tomar en cuenta no sólo la masa de la muestra que se calienta y el cambio de la temperatura que se observa, sino también la identidad de la sustancia que se calienta.

Por convención, el calor necesario para aumentar *un grado Celsius* (o *grado centígrado*) la temperatura de *un gramo* de una sustancia, se llama **calor específico**. Las unidades de calor específico fueron originalmente cal/g·°C. Como un grado en la escala Celsius es igual a un kelvin, los calores específicos también se pueden expresar en cal/g·K.

Como era de esperarse, también es posible describir el calor requerido para elevar un grado la temperatura de *una mol* de una sustancia. Al hacerlo se obtiene la **capacidad calorífica molar** (a la que se suele llamar capacidad calorífica) y sus unidades pueden ser cal/mol·°C o cal/mol·K. Por lo general, las capacidades caloríficas molares son las que se usan, porque con ellas se comparan cantidades iguales de partículas.

Cuando se introdujo el sistema SI (apéndice A), la unidad aprobada de calor fue el *joule*, definido como sigue:

$$4.184 \text{ J} = 1 \text{ cal}$$

La unidad aprobada de temperatura en este sistema es el kelvin. En el sistema SI, las unidades de calor específico son J/g·K, y las de la capacidad calorífica molar son J/mol·K.

Al absorber calor una sustancia aumenta la energía cinética de las partículas que la forman. La absorción de iguales cantidades de calor por parte de iguales cantidades de moles de sustancias, hacen elevar la temperatura de ellas de tal manera que la que tenga menor capacidad calorífica molar se calienta más que la que tenga mayor capacidad calorífica molar. Así, las sustancias de altas capacidades caloríficas molares requieren más energía térmica para comunicar a sus partículas mayor movimiento que las que tienen menores capacidades caloríficas molares. La tabla 8.5 proporciona una lista de calores específicos y capacidades caloríficas molares de varias sustancias. Observe en especial los grandes valores de calor específico y capacidad calorífica molar del agua líquida.

**TABLA 8.5 Calores específicos y capacidades caloríficas molares de algunas sustancias**

| *Sustancia* | *Calor específico (J/g·K)* | *Capacidad calorífica molar (J/mol·K)* |
|---|---|---|
| Al(*s*) | 0.901 | 24.3 |
| C(*s*) | 0.7197 | 8.644 |
| Cu(*s*) | 0.3844 | 24.43 |
| $H_2O(l)$ | 4.184 | 75.38 |
| Fe(*s*) | 0.449 | 25.1 |
| Hg(*l*) | 0.1395 | 27.98 |
| $O_2(g)$ | 0.9172 | 29.35 |
| $N_2(s)$ | 1.040 | 29.12 |
| NaCl(*s*) | 0.8641 | 50.50 |

## Ejercicio 8.3

Si 10 moles de aluminio, 10 de cobre y 10 de hierro absorben cantidades iguales de calor, ¿en cuál de los metales aumentará más la temperatura?

**Solución**

Como se comparan iguales cantidades de moles de varios metales, se deben usar capacidades caloríficas molares expresadas en J/mol·K, y no se debe usar el calor específico, cuyas unidades son J/g·K. Las capacidades caloríficas molares del aluminio, cobre y hierro aparecen en la tabla 8.5. La capacidad calorífica molar del aluminio es menor que las del cobre y del hierro. Por tanto, el aluminio tendrá el mayor aumento de temperatura.

**Pregunta de repaso**

En la tabla 8.5 se ve que el hierro tiene menor calor específico que el aluminio, pero su capacidad calorífica es mayor. ¿Por qué es distinta la relación cuando se comparan calores específicos y capacidades caloríficas molares?

## 8.9 PUENTES DE HIDRÓGENO Y LAS PROPIEDADES ANÓMALAS DEL AGUA

Estamos tan familiarizados con las propiedades del agua que es difícil apreciar hasta qué grado es anormal su comportamiento.

- La mayor parte de los sólidos se dilatan cuando se funden. El agua se expande cuando *se congela.*
- La mayor parte de los sólidos son más densos que sus líquidos. El hielo (0.917 g/cm$^3$) es menos denso que el agua; en consecuencia, el hielo flota en el agua.
- El agua tiene un punto de fusión cuando menos 100°C mayor que el que le correspondería con base en los puntos de fusión del $H_2S$, $H_2Se$ y $H_2Te$ (vea Fig. 8.8).
- El agua tiene un punto de ebullición casi 200°C mayor que el que le correspondería de acuerdo con los puntos de ebullición del $H_2S$, $H_2Se$ y $H_2Te$.
- El agua tiene la mayor tensión superficial de cualquier líquido común, a excepción del mercurio líquido.
- El agua es un excelente solvente. Puede disolver compuestos, como el NaCl, que son insolubles o muy poco solubles en otros líquidos.
- El agua líquida tiene un calor específico excepcionalmente alto. Se necesita más calor para elevar 1°C la temperatura de 1 g de agua que la de cualquier otro líquido común.

Todas las propiedades anómalas se deben a las grandes fuerzas intermoleculares en el agua. En la sección 4.17 llegamos a la conclusión de que el agua es una molécula polar, en la que hay una separación parcial de carga y se forman polos positivos y negativos. La fuerza de atracción entre un átomo de hidrógeno con carga positiva, en una molécula de agua, y el átomo de oxígeno con carga negativa de otra, da lugar a la fuerza intermolecular llamada puente de hidrógeno, que se ve en la figura 8.18. Los puentes de hidrógeno en el agua tienen gran importancia, por el papel dominante que juega el agua en la química de los sistemas vivos.

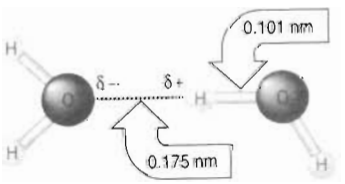



**FIGURA 8.18** La atracción principal entre moléculas vecinas de agua se llama *puente de hidrógeno*. La polaridad de las moléculas de agua crea fuerzas intermoleculares de intensidad excepcionalmente grande.

Los puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua del hielo producen la estructura abierta que vemos en la figura 8.19. Cuando se funde el hielo, algunos de los puentes de hidrógeno se rompen y la estructura se aplasta, formando un líquido que es aproximadamente 10% más denso. Esta propiedad excepcional del agua tiene varias consecuencias importantes. La expansión del agua al congelarse es la que causa, en climas fríos, grietas en el concreto, y baches en calles y carreteras. Pero también hace que el hielo flote sobre los ríos, corrientes y lagos.

Como dijimos en la sección 8.2, el agua tiene un punto de ebullición mucho mayor que el que le correspondería de acuerdo con su peso molecular. La figura 8.8 muestra un aumento continuo de puntos de ebullición en la serie $CH_4$, $SiH_4$, $GeH_4$ y $SnH_4$. Sin embargo, en las otras dos series de la figura, los puntos de ebullición del $H_2O$ y del HF son excepcionalmente altos, debido a los fuertes puentes de hidrógeno en las moléculas de esas sustancias en estado líquido. Si esto parece no tener importancia, trate el lector de imaginar lo que sería la vida si el agua hirviera a −80°C.

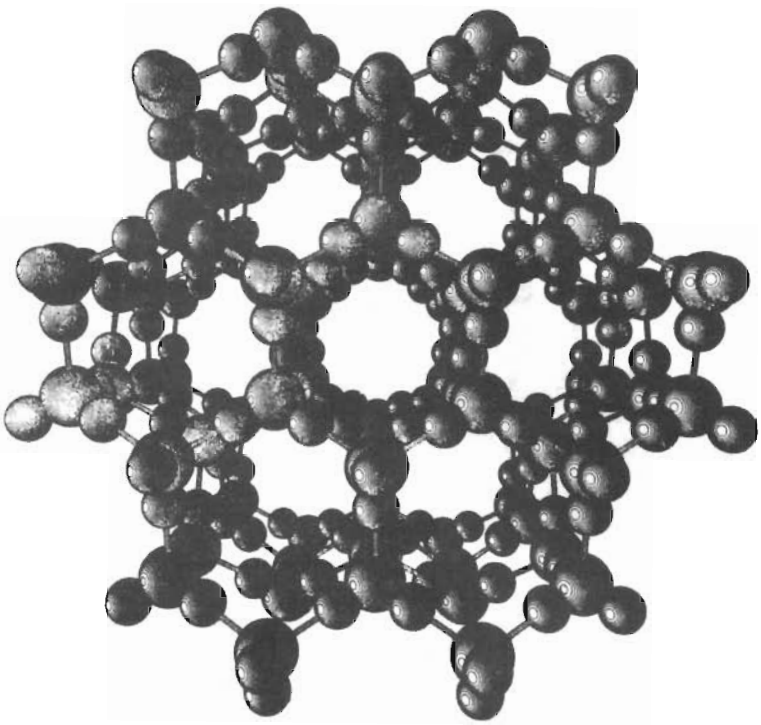


**FIGURA 8.19** Estructura del hielo. Obsérvese que en cada uno de los puentes de hidrógeno, los átomos de hidrógeno están más cerca a uno de los átomos de oxígeno que al otro.

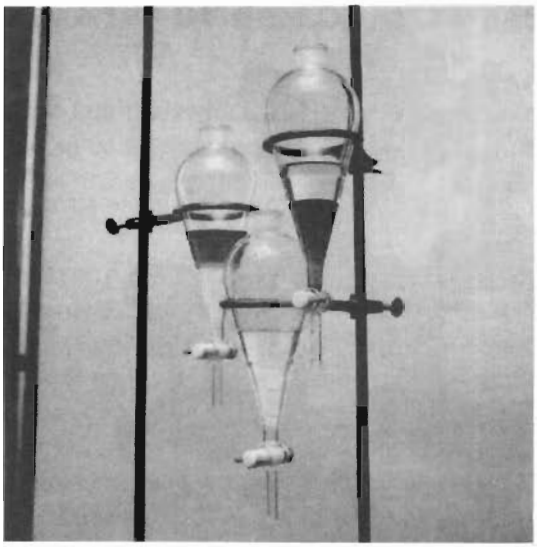
El calor específico excepcionalmente grande del agua también se relaciona con la fuerza de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua. Todo lo que aumente el movimiento de esas moléculas, y por consiguiente la temperatura del agua, debe interferir con los puentes de hidrógeno entre moléculas. El que se necesite tanta energía para romper los puentes quiere decir que el agua puede almacenar grandes cantidades de energía térmica. Aunque el agua en los lagos y ríos se calienta en verano y se enfría en invierno, su gran calor específico limita el intervalo de temperaturas; si no fuera así habría temperaturas extremas que amenazarían la vida que florece en esos ambientes. También el calor específico del agua es la causa de la capacidad que tienen los océanos como depósito de calor, que modera las oscilaciones de temperatura entre el invierno y el verano.

## 8.10 SOLUCIONES: LO SEMEJANTE DISUELVE A LO SEMEJANTE

La primera parte de este capítulo ha explicado, principalmente, la estructura y las propiedades de los líquidos puros. En las secciones finales describiremos las soluciones. Recordaremos, del capítulo 2, que en las soluciones pueden haber solventes y solutos en muchos estados de la materia. Sin embargo, la descripción de las soluciones en este capítulo se restringe a solventes líquidos.

La fotografía que acompaña a esta sección ilustra lo que sucede cuando agregamos un par de solutos a un par de solventes.

| | |
|---|---|
| Solutos: | $I_2$ y $KMnO_4$ |
| Solventes: | $H_2O$ y $CCl_4$ |



El agua y el tetracloruro de carbono forman dos fases líquidas separadas, dentro de un embudo de separación (al centro); el $KMnO_4$ se disuelve en la capa superior de agua y forma una solución de color intenso (izquierda); el $I_2$ se disuelve en la capa inferior de $CCl_4$ y forma una solución de color intenso (derecha).

Los solutos tienen dos cosas en común: son sólidos y tienen un color intenso, violeta o púrpura. Los dos solventes son líquidos incoloros que no se mezclan entre sí.

Es fácil comprender la diferencia entre los solutos. El yodo consiste en moléculas individuales de $I_2$ mantenidas juntas por fuerzas intermoleculares relativamente débiles. El permanganato de potasio está formado por iones $K^+$ y $MnO_4^-$ unidos por la gran fuerza de atracción entre cargas opuestas. En consecuencia, es mucho más fácil separar las moléculas de $I_2$ en el yodo sólido que separar al $KmnO_4$ en sus iones.

También hay una diferencia apreciable entre los solventes, $CCl_4$ y $H_2O$. La diferencia entre las electronegatividades de los átomos de carbono y de cloro en el $CCl_4$ es tan pequeña, $\Delta EN$ = 0.33, que los enlaces C—Cl tienen un carácter iónico relativamente débil. Aun cuando hubiera algo de separación de carga en sus enlaces, la molécula de $CCl_4$ no sería polar, porque tiene una forma simétrica, en la que los cuatro átomos de cloro se dirigen hacia los vértices de un tetraedro, como en la figura 8.20. Por tanto, el $CCl_4$ es un **solvente no polar**.

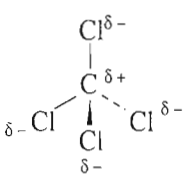



**FIGURA 8.20** Aunque hay algo de separación de cargas dentro de los enlaces individuales del $CCl_4$, no hay momento dipolar neto debido a la forma simétrica de esta molécula. En consecuencia, el $CCl_4$ es *no polar*.

La diferencia de las electronegatividades de los átomos de hidrógeno y oxígeno en el agua es mucho mayor, $\Delta EN$ = 1.31, y los enlaces H—O en esa molécula son, en consecuencia, polares. Si la molécula de $H_2O$ fuera lineal, se anularía la polaridad de los dos enlaces O—H, y la molécula no tendría momento dipolar neto. Sin embargo, las moléculas de agua tienen una forma doblada, o angular. Como resultado de ello, tienen polos positivo y negativo definidos, y la del agua es una molécula polar, como se ve en la figura 8.21. Así, se dice que el agua es un **solvente polar**.

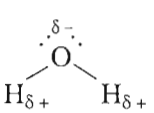



**FIGURA 8.21** Debido a que las moléculas de agua tienen forma doblada o angular, tienen polos negativos y positivos definidos. En consecuencia, la del agua es un ejemplo de *molécula polar*.

Como estos dos solventes no se mezclan, cuando se ponen los dos en un frasco se pueden ver con claridad dos fases líquidas separadas. Con las densidades del $CCl_4$, 1.594 g/cm$^3$ y del $H_2O$, 1.0 g/cm$^3$, se puede saber cuál fase es agua y cuál es tetracloruro de carbono. El $CCl_4$, más denso, va al fondo del frasco.

Cuando se agregan algunos cristales de yodo y se agita el contenido del frasco, el $I_2$ se disuelve en la capa de $CCl_4$, formando una solución violeta. La capa de agua adquiere un color café muy claro, lo que indica que en ella se disuelve muy poco $I_2$.

Cuando se repite el experimento con permanganato de potasio, la capa de agua toma el color característico, púrpura oscuro, del ion $MnO_4^-$, y la capa de $CCl_4$ permanece incolora. Esto indica que el $KMnO_4$ se disuelve en agua, pero no en tetracloruro de carbono. En la tabla 8.6 se hace un compendio de los resultados del experimento. De esa tabla surgen dos preguntas importantes: ¿Por qué el $KmnO_4$ se disuelve en agua, pero no en tetracloruro de carbono? ¿Por qué el $I_2$ se disuelve en tetracloruro de carbono, pero sólo se disuelve muy poco en el agua?

**TABLA 8.6 Solubilidades del $I_2$ y el $KMnO_4$ en $CCl_4$ y agua**

| | *$H_2O$* | *$CCl_4$* |
|---|---|---|
| $I_2$ | Poco soluble | Muy soluble |
| $KMnO_4$ | Muy soluble | Insoluble |

Se necesita gran energía para separar los iones $K^+$ y $MnO_4^-$ del permanganato de potasio. Pero los iones pueden tener grandes interacciones de atracción con las moléculas vecinas de agua, como se ve en la figura 8.22. La energía liberada en la formación de las interacciones entre ion y dipolo compensa la que se ha consumido en separar a los iones individuales del cristal de $KMnO_4$. No es posible que haya esas fuerzas entre los iones $K^+$ o $MnO_4^-$ y las moléculas de $CCl_4$, que son no polares. El resultado es que el $KMnO_4$ no se disuelve en el $CCl_4$.

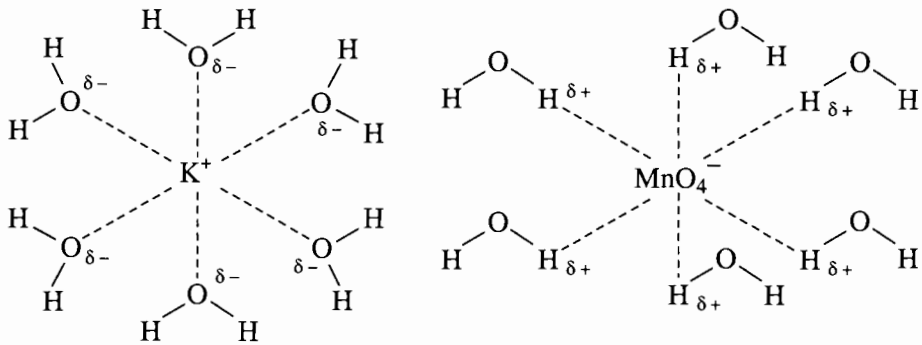



**FIGURA 8.22** El $KMnO_4$ se disuelve en el agua porque la energía liberada cuando las fuerzas entre el ion $K^+$ y el extremo negativo de las moléculas vecinas de agua, y entre el ion $MnO_4^-$ y el extremo positivo de las moléculas de solvente compensan la energía necesaria para separar los iones $K^+$ y $MnO_4^-$.

Las moléculas de $I_2$ en el yodo, y las de $CCl_4$ en el tetracloruro de carbono, se mantienen unidas por fuerzas intermoleculares débiles. Se deben romper esas fuerzas para separar entre sí las moléculas de soluto y de solvente. La figura 8.23 muestra que se forman fuerzas intermoleculares parecidas entre las moléculas de $I_2$ y de $CCl_4$, cuando el primero se disuelve en el segun-

do. Por consiguiente, el $I_2$ se disuelve con facilidad en el $CCl_4$, porque las fuerzas intermoleculares que se rompen en el soluto y el solvente son muy parecidas a las que se forman entre las moléculas de soluto y de solvente. Las moléculas de agua se mantienen unidas por puentes de hidrógeno que son más fuertes que la mayor parte de las fuerzas intermoleculares. Ninguna interacción entre las moléculas de $I_2$ y $H_2O$ tiene la fuerza suficiente como para compensar los puentes de hidrógeno entre moléculas de agua, que se deben romper para disolver el yodo en el agua, y en consecuencia es relativamente poco el $I_2$ que se disuelve en el $H_2O$.

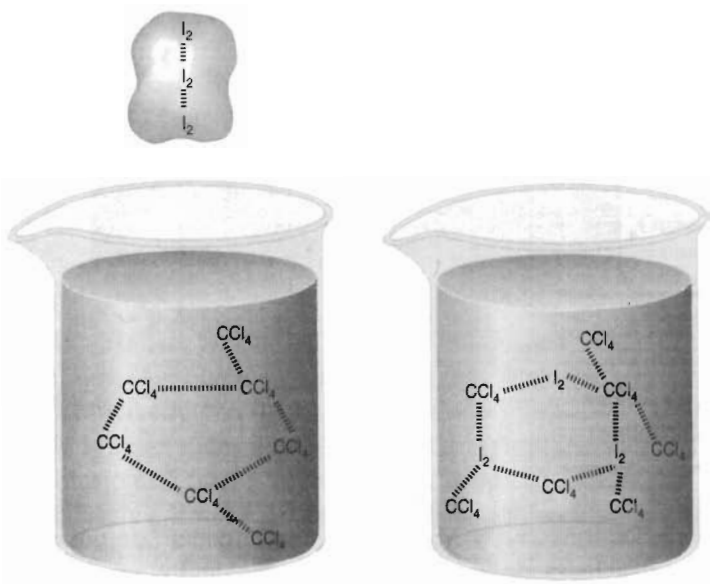



**FIGURA 8.23** El $I_2$ se disuelve en el $CCl_4$ porque las fuerzas moleculares entre el $I_2$ y el $CCl_4$ son parecidas a las fuerzas intermoleculares entre el $CCl_4$ y el $I_2$.

Se pueden resumir los resultados del experimento con la observación que los *solutos no polares*, como el $I_2$, se disuelven en *solventes no polares*, como el $CCl_4$, mientras que muchos solutos iónicos, como el $KmnO_4$, se disuelven en *solventes polares*, como el $H_2O$.

## Ejercicio 8.4

El fósforo elemental se suele guardar bajo el agua, porque no se disuelve en ella. Sin embargo, es muy soluble en disulfuro de carbono. A partir de la estructura de la molécula de $P_4$, que muestra la figura 8.24, explique por qué el $P_4$ es soluble en el $CS_2$ pero no en el agua.

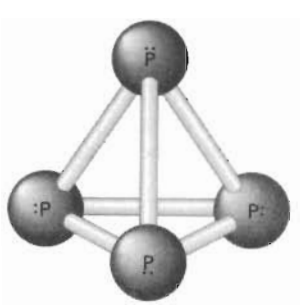
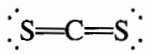



**FIGURA 8.24** El fósforo elemental puro es un sólido blanco y céreo formado por moléculas tetraédricas de $P_4$, donde el ángulo entre enlaces P—P—P sólo es de 60°.

**Solución**

La molécula de $P_4$ es un ejemplo perfecto de un soluto no polar. Por consiguiente, es más probable que sea soluble en solventes no polares, que en solventes polares como el agua.

La estructura de Lewis del $CS_2$ parece indicar que su molécula es lineal.



Así, aun cuando hay algo de separación de cargas en el doble enlace C═S, la molécula no debería tener momento dipolar neto a causa de su simetría. Sin embargo, las electronegatividades del carbono (*EN* = 2.54) y del azufre (*EN* = 2.59) parecen indicar que los dobles enlaces C═S son casi perfectamente covalentes. Por lo anterior, el $CS_2$ es un solvente no polar, que disuelve con facilidad al $P_4$ no polar. Por regla general, *lo semejante disuelve a lo semejante.*

## Ejercicio 8.5

El ion yoduro reacciona con el yodo, en solución acuosa, para formar el ion triyoduro, $I_3^-$.

$$I^-(ac) + I_2(ac) \longrightarrow I_3^-(ac)$$

¿Qué sucedería si se agregara $CCl_4$ a una solución acuosa que contuviera una mezcla de KI, $I_2$ y $KI_3$?

**Solución**

Se formarían dos capas: el $CCl_4$ en el fondo y la capa acuosa arriba. El KI y el $KI_3$ son compuestos iónicos. Uno contiene iones $K^+$ e $I^-$ y el otro contiene iones $K^+$ e $I_3^-$. Los compuestos iónicos son más solubles en solventes polares, como el agua, que en solventes no polares, como el $CCl_4$. Por consiguiente, el KI y el $KI_3$ deben quedar en la solución acuosa. La de $I_2$ es una molécula no polar, que es más soluble en un solvente no polar como el tetracloruro de carbono. Entonces algo del $I_2$ debería dejar la capa acuosa y pasar a la capa de $CCl_4$, donde tendría el color violeta característico de las soluciones de yodo molecular.

## 8.11 POR QUÉ ALGUNOS LÍQUIDOS SÍ SE DISUELVEN EN AGUA

Cuando pedimos describir lo que sucede cuando se mezcla una cucharadita de azúcar en una taza de café, es frecuente que las personas contesten: "el azúcar se asienta primero en el fondo de la taza. Cuando se agita el café, el azúcar se disuelve y se obtiene una taza de café dulce". Cuando se les pide ampliar esa descripción al nivel molecular, vacilan. Si son estudiantes de química, como el lector, con frecuencia piden se les recuerde la fórmula del azúcar. Cuando se les dice que el azúcar que se usa es *sacarosa*, $C1_2H_{22}O_{11}$, escriben ecuaciones como la siguiente:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) \xrightarrow{H_2O} C_{12}H_{22}O_{11}(ac)$$

Aunque la ecuación es correcta, no explica lo que sucede a nivel molecular cuando se disuelve el azúcar. Ni da pista alguna para comprender por qué se disuelve el azúcar, pero no otros sólidos. Para ver qué sucede al nivel molecular cuando se disuelve un sólido debemos regresar a la descripción de los sólidos moleculares e iónicos en el capítulo 5.

El azúcar con que se endulza el café o el té es un *sólido molecular*, en el que las moléculas individuales se mantienen juntas por fuerzas intermoleculares de puente de hidrógeno. Cuando el azúcar se disuelve en el agua, se rompen los puentes de hidrógeno entre las moléculas de sacarosa, y esas moléculas de $C_{12}H_{22}O_{11}$ pasan a la solución.

Se necesita energía para romper las fuerzas entre las moléculas de $C_{12}H_{22}O_{11}$. También se necesita energía para romper los puentes de hidrógeno en el agua y poder intercalar una de las moléculas de sacarosa de la solución. El azúcar se disuelve en agua, debido a que las moléculas muy polares de sacarosa forman fuerzas intermoleculares de puente de hidrógeno con las moléculas de agua, que son polares. Las fuerzas intermoleculares que se forman entre el soluto y el solvente contribuyen a compensar la energía necesaria para romper la estructura, tanto del soluto puro como del solvente. En el caso del azúcar y el agua, el proceso funciona tan bien que se pueden disolver hasta 1800 g de sacarosa en un litro de agua (vea Fig. 8.25).

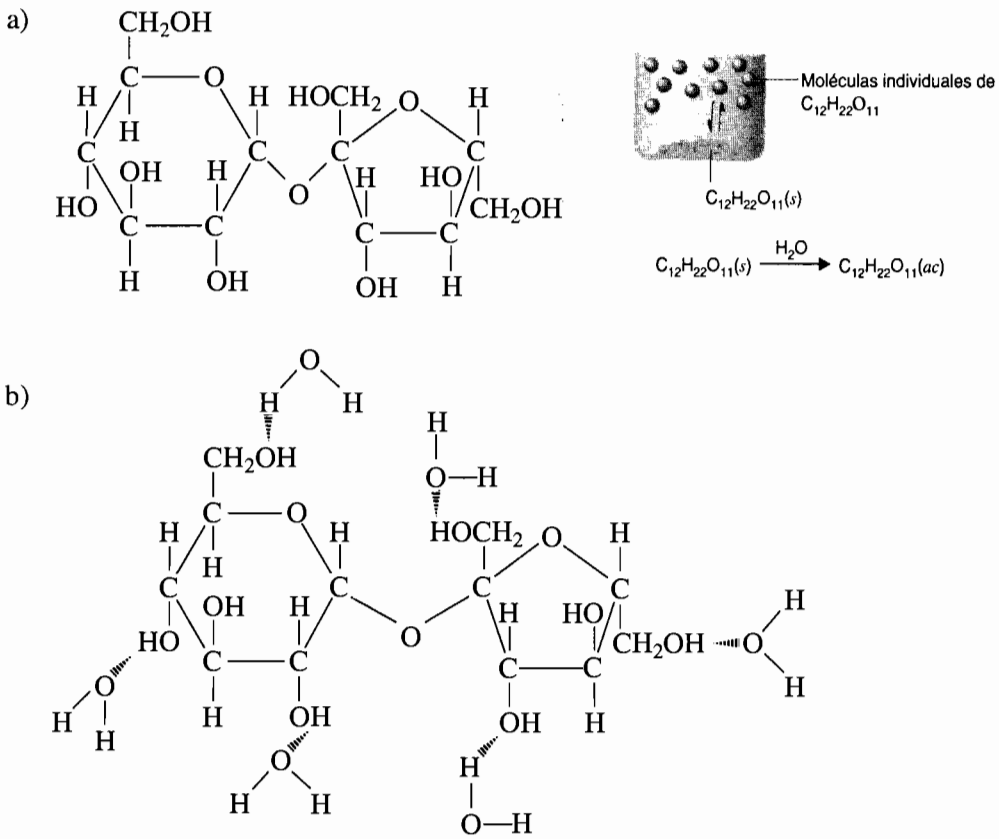



**FIGURA 8.25** *a*) Estructura de la sacarosa. *b*) Los puentes de hidrógeno se rompen tanto en la sacarosa como en el agua, y se vuelven a formar entre la sacarosa y el agua, en la solución.

Los *sólidos iónicos* (o sales) contienen iones positivos y negativos que se mantienen unidos por la gran fuerza de atracción entre partículas con cargas opuestas. Cuando se disuelve un sólido iónico en el agua, los iones que los forman son liberados en la solución, donde son atraídos a las moléculas polares del solvente (vea Fig. 8.26). En consecuencia, se puede suponer en general que las sales se disocian en sus iones cuando se disuelven en agua. Los compuestos iónicos se disuelven en el agua si la energía cedida cuando interaccionan con las moléculas de agua compensa, en forma parcial, la energía necesaria para romper los enlaces iónicos en el sólido, y la energía requerida para separar las moléculas de agua de manera que puedan pasar los iones a la solución.

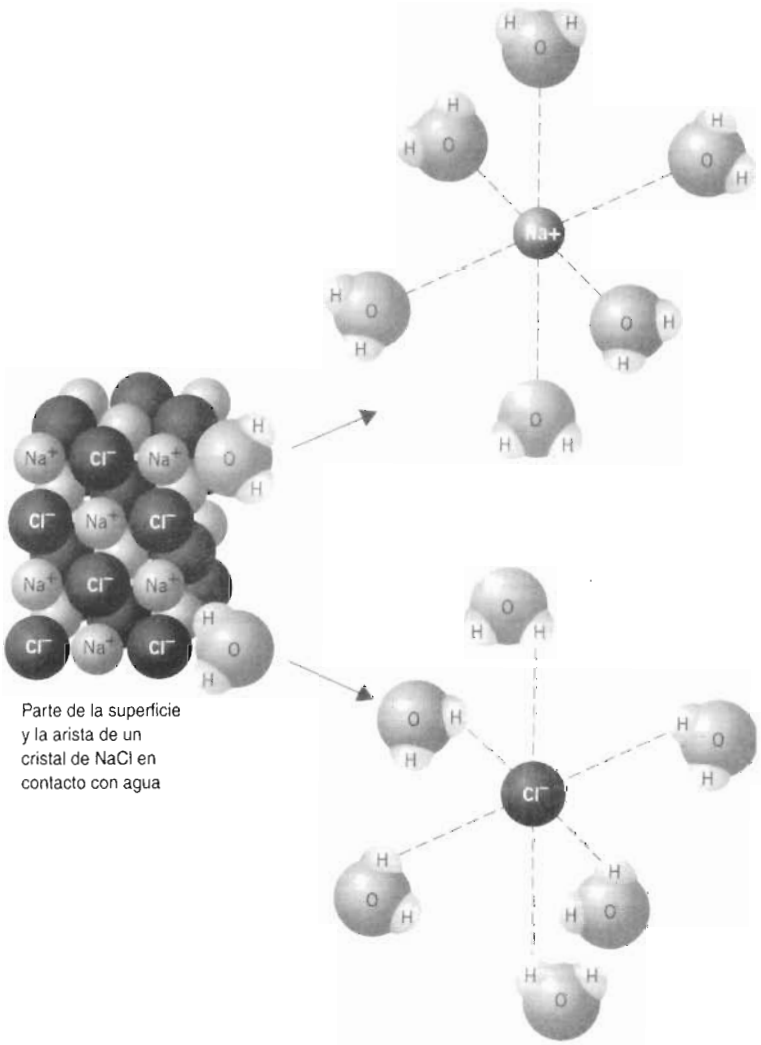



**FIGURA 8.26** Interacción del agua y los compuestos iónicos. La interacción electrostática entre las moléculas polares de agua y los iones es una fuerza entre dipolo e ion. Reimpreso de L. J. Malone, *Basic Concepts of Chemistry*, con autorización de John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1994, Pág. 351.

Se necesita una cantidad enorme de calor para disgregar un cristal iónico. Por ejemplo, se necesitan 2033 kJ/mol para transformar $BaCl_2$ sólido en iones $Ba_2^+$ y 2 $Cl^-$ en fase gaseosa.

$$BaCl_2\,(s) \longrightarrow Ba^{2+}(g) + 2\,Cl^-(g) \qquad \Delta H^\circ = 2033\ \text{kJ/mol}_{reac}$$

Es tanta la energía necesaria para separar los iones $Ba_2^+$ y 2 $Cl^-$ en el $BaCl_2$, que no cabe esperar que el compuesto se disuelva en agua. Sin embargo, la fuerza de atracción entre los iones $Ba_2^+$ y 2 $Cl^-$ y las moléculas de agua es tan grande, que se liberan 2047 kJ/mol$_{reac}$ cuando interaccionan los iones $Ba_2^+$ y 2 $Cl^-$ con moléculas de agua:

$$Ba^{2+}(g) + 2\,Cl^-(g) \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+}(ac) + 2\,Cl^-(ac) \qquad \Delta H^\circ = -2047\ \text{kJ/mol}_{reac}$$

**Pregunta de repaso**

Calcule el cambio de entalpía para la disolución del $BaCl_2(s)$ en agua para formar $Ba^{2+}(ac)$ y 2 $Cl^-(ac)$ con los datos del apéndice B.14.

La entalpía general de la reacción para el proceso en el que se disuelve $BaCl_2$ sólido en agua es exotérmica. Por tanto, la interacción de los iones con el agua más que compensa la energía necesaria para romper la estructura iónica.

$$BaCl_2(g) \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+}(ac) + 2\ Cl^-(ac) \qquad \Delta H° = 14\ \text{kJ/mol}_{reac}$$

El cloruro de plata es muy insoluble en agua. Como vimos para el $BaCl_2$, se requiere una gran cantidad de energía para separar al $AgCl(s)$ en sus iones en fase gaseosa:

$$AgCl(s) \longrightarrow Ag^+(g) + Cl^-(g) \qquad \Delta H° = 915.7\ \text{kJ/mol}_{reac}$$

El calor liberado cuando interaccionan los iones $Ag^+$ y $Cl^-$ con el agua también es grande:

$$Ag^+(g) + Cl^-(g) \xrightarrow{H_2O} Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \qquad \Delta H° = -850.2\ \text{kJ/mol}_{reac}$$

Pero el calor liberado cuando los iones interaccionan con el agua no es suficientemente grande como para compensar el calor que se necesita para separar los iones en el cristal. Por ello, la entalpía total de la reacción es muy desfavorable:

$$AgCl(s) \xrightarrow{H_2O} Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \qquad \Delta H° = -65.5\ \text{kJ/mol}_{reac}$$

Con una $\Delta H°$ positiva de esta magnitud es de esperar que se disuelva relativamente poco AgCl en el agua. De hecho, en un litro de agua se disuelve menos de 0.002 g de AgCl a temperatura ambiente. La solubilidad del cloruro de plata en el agua es tan pequeña que con frecuencia se dice que es "insoluble" en agua, aunque ese término no sea el correcto.

**Pregunta de repaso**

Calcule $\Delta H°$ para la reacción de abajo, con datos de la tabla B.14.

$$AgCl(s) \xrightarrow{H_2O} Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$$

## 8.12 SOLUBILIDADES EN EL EQUILIBRIO

Las descripciones de las solubilidades en el equilibrio se basan en la siguiente hipótesis: *cuando se disuelven los sólidos, con frecuencia se desintegran para formar principalmente las moléculas o los iones que los constituyen.* La mayor parte de los solutos moleculares se disuelven y producen las moléculas individuales:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) \xrightarrow{H_2O} C_{12}H_{22}O_{11}(ac)$$

y los sólidos iónicos se disocian y forman soluciones de los iones positivos y negativos que los forman:

$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Los solutos, como el NaCl, que se desintegran por completo en iones al disolverse, se llaman **electrólitos fuertes**. Los solutos, como la sacarosa, que no se descomponen en iones al disolverse, se llaman **no electrólitos**. Hay algunos solutos que se desintegran en forma parcial en iones, y en forma parcial en moléculas solubles en solución; se llaman **electrólitos débiles**.

Se puede descubrir la presencia de iones $Na^+$ y $Cl^-$ en una solución acuosa con el aparato de conductividad que se ve en la figura 8.27. Consiste en un foco conectado con un par de conductores que se pueden sumergir en un vaso de agua. El circuito no está completo en ese aparato. Para que se encienda el foco cuando se conecta el conjunto con un contacto eléctrico debe haber una forma para que fluyan cargas eléctricas a través de la solución, de uno de los conductores al otro.

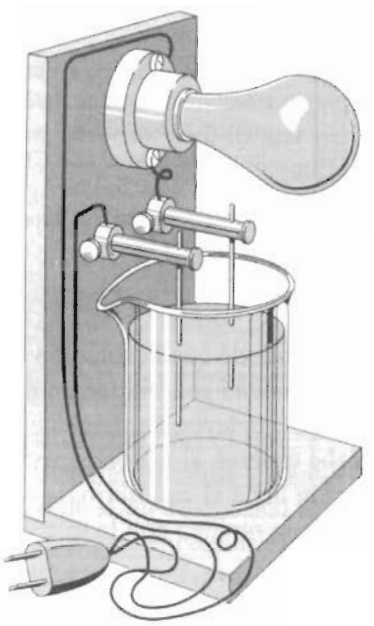


**FIGURA 8.27** Con este aparato de conductividad se puede demostrar la diferencia entre soluciones acuosas de sólidos iónicos y covalentes.

Cuando se disuelve un sólido iónico en el vaso de agua, los iones positivos y negativos que se liberan tienen libertad de movimiento por la solución acuosa. El resultado es un flujo de cargas eléctricas a través de la solución, que completa el circuito y permite que el foco se encienda. Como es de esperarse, el brillo del foco es proporcional a la concentración de los iones en la solución. Las sales poco solubles, como el sulfato de calcio, hacen que el foco brille poco. Cuando las terminales se sumergen en una solución de una sal muy soluble, como el NaCl, el foco despliega todo su brillo.

El aparato de conductividad de la figura 8.27 permite obtener sólo información cualitativa acerca de las concentraciones relativas de los iones en distintas soluciones. Es posible construir un instrumento más complicado que permita hacer mediciones cuantitativas de la conductividad de una solución, que es directamente proporcional a la concentración de los iones en ella. La figura 8.28 muestra lo que sucede con la conductividad del agua al irle agregando cantidades infinitesimalmente pequeñas de AgCl, esperando que se disuelvan antes de hacer las mediciones.

El sistema conduce una corriente eléctrica muy pequeña, aun antes de agregar AgCl, porque hay pequeñas cantidades de iones $H_3O^+$ y $OH^-$ en el agua. La solución mejora un poco su conductividad cuando se le agrega AgCl, porque parte de la sal se disuelve y forma iones $Ag^+$ y $Cl^-$, que pueden conducir la corriente eléctrica por la solución. La conductividad continúa aumentando a medida que se agrega más AgCl, hasta llegar a unos 0.002 g de la sal disuelta por litro de solución.

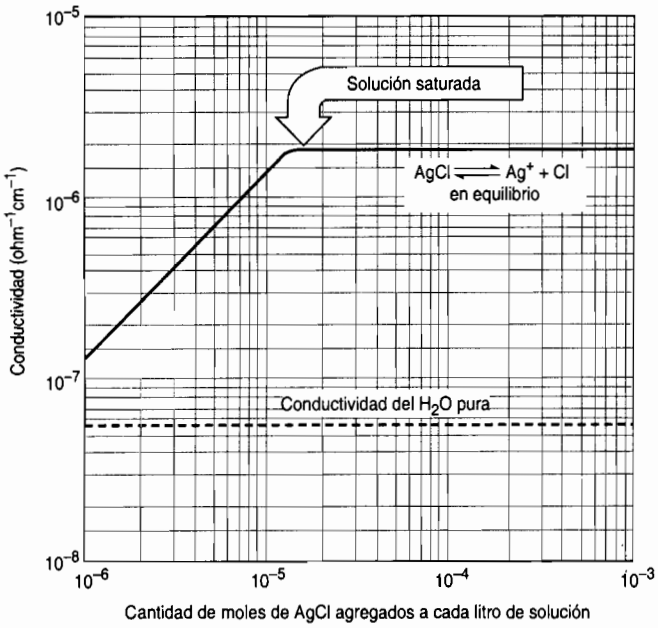



**FIGURA 8.28** La conductividad de una solución saturada de AgCl en agua aumenta primero, a medida que el AgCl se disuelve y disocia en iones $Ag^+$ y $Cl^-$. Una vez que se satura la solución con AgCl, la conductividad permanece igual, sin importar cuánto sólido más se agregue.

El hecho que no aumente más la conductividad después de que la solución llegó a la concentración de 0.002 g de AgCl/litro indica que hay un límite de la solubilidad en este caso. Una vez que la solución llega al límite no se disuelve más AgCl, independientemente de cuánto sólido agreguemos al sistema. Es exactamente lo que se debe esperar, si la conductividad del AgCl está controlada por un equilibrio. Una vez que la solución llega al equilibrio, la rapidez con la que se disuelve el AgCl y forma iones $Ag^+$ y $Cl^-$ es igual a la rapidez con la que se recombinan los iones para formar AgCl.

Las pruebas que respaldan esta conclusión se ven en la figura 8.29, donde se muestra lo que sucede con la conductividad del agua cuando se le agrega un gran exceso de cloruro de plata sólido. Cuando se comienza a agregar la sal, ya lo vimos, se disuelve y se disocia con rapidez. De esta manera, la conductividad de la solución se incrementa con rapidez al principio.

$$AgCl(s) \xrightarrow[disocia]{disuelve} Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$$

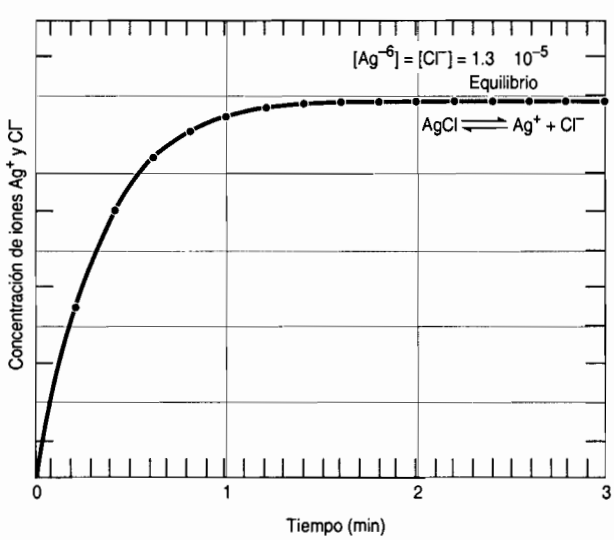



**FIGURA 8.29** Concentración de iones $Ag^+$ y $Cl^-$ en función del tiempo, al agregar AgCl sólido al agua.

Pronto, las concentraciones de los iones crecen lo bastante como para que la reacción inversa comience a competir con la reacción directa, y esto origina una disminución de la rapidez con la que los iones $Ag^+$ y $Cl^-$ entran en la solución. La reacción inversa es la formación de cloruro de plata insoluble. Las reacciones en las que las especies solubles forman un producto insoluble se llaman **reacciones de precipitación**.

$$Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \xrightarrow[precipitado]{asociado} AgCl(s)$$

Al final, las concentraciones de iones Ag+ y Cl– son suficientemente grandes como para que la rapidez de precipitación compense exactamente la rapidez de disolución del AgCl. Una vez que eso sucede no hay cambio de concentración de iones a través del tiempo, y la reacción está en equilibrio. Cuando el sistema llega al equilibrio forma una **solución saturada**, porque contiene la concentración máxima de iones (o moléculas) que puede existir en equilibrio con la sal (o la sustancia) sólida a determinada temperatura. La cantidad de sal que se debe agregar a determinado volumen de solvente para formar una solución saturada se llama **solubilidad** de la sal. Para indicar que una reacción está en equilibrio se usan flechas dobles en sentidos contrarios:

$$AgCl(s) \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$$

## 8.13 REGLAS DE SOLUBILIDAD

Hay dos factores principales con los que se puede deducir si un soluto molecular será soluble en agua: estructura molecular parecida y fuerzas intermoleculares de atracción parecidas. Sin embargo, el pronóstico de si un compuesto iónico será soluble en agua no es tan directo. Hay varias pautas en los datos obtenidos al medir las solubilidades de diversos compuestos iónicos. Esas pautas forman la base de las reglas que se ven en la tabla 8.7, con las que se puede predecir si un compuesto iónico dado se disolverá en agua. Las reglas se basan en las siguientes definiciones de los términos *soluble, insoluble* y *ligeramente soluble* (véase Fig. 8.30).

**TABLA 8.7 Reglas de solubilidad de compuestos iónicos en agua**

**Sales solubles**

Los iones $Na^+$, $K^+$ y $NH_4^+$ forman *sales solubles*. En consecuencia, el NaCl, $KNO_3$ y $(NH_4)_2CO_3$ son *sales solubles*.

El ion nitrato, $NO_3^-$, forma *sales solubles*. Así, El $Cu(NO_4)_2$ y el $Fe(NO_3)_3$ son solubles.

Los iones cloruro, $Cl^-$, bromuro, $Br^-$ y yoduro, $I^-$, suelen formar *sales solubles*. Entre las excepciones están las sales de los iones $Pb_2^+$, $Hg_{22}^+$, $Ag^+$ y Cu+. El $CuBr_2$ es soluble, pero el CuBr no lo es.

El ion sulfato, $SO_4^{2-}$, suele formar *sales solubles*. Entre las excepciones están el $BaSO_4$, $SrSO_4$ y $PbSO_4$, que son insolubles, y el $Ag_2SO_4$, $CaSO_4$ y $Hg_2SO_4$, que son poco solubles.

**Sales insolubles**

Los sulfuros, $S_2^-$, suelen ser *insolubles*. Entre las excepciones están el $Na_2S$, $K_2S$, $(NH_4)_2S$, MgS, CaS, SrS y BaS.

Los óxidos, $O_2^-$, suelen ser *insolubles*. Entre las excepciones están el $Na_2O$, $K_2O$, SrO y BaO, que son solubles, y el CaO, que es ligeramente soluble. Los hidróxidos, $OH^-$, suelen ser *insolubles*. Entre las excepciones están la NaOH, KOH, $Sr(OH)_2$ y $Ba(OH)_2$, que son solubles, y el $Ca(OH)_2$, que es poco soluble.

Los cromatos, $CrO_4^{2-}$, fosfatos, $PO_4^{3-}$ y los carbonatos, $CO_3^{2-}$, suelen ser *insolubles*. Entre las excepciones están sus sales de los iones $Na^+$, $K^+$ y $NH_4^+$, como el $Na_2CrO_4$, el $K_3PO_4$ y el $(NH_4)_2CO_3$.

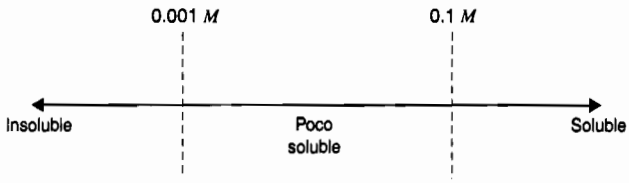



**FIGURA 8.30** Las solubilidades de los compuestos iónicos en agua abarcan un amplio intervalo, dividido en las categorías de insoluble, poco soluble y soluble.

- Una sal es soluble si se disuelve en agua y forma una solución con una concentración mínima de 0.1 mol/L a temperatura ambiente.
- Una sal es insoluble si la concentración de su solución acuosa saturada es menor que 0.001 *M* a temperatura ambiente.
- Las sales ligeramente solubles, o poco solubles, forman soluciones entre los dos límites anteriores.

Las definiciones son para agrupar las sales que tienen solubilidades parecidas. Las solubilidades de las sales abarcan un gran intervalo de concentraciones. Las sales con solubilidades muy bajas se consideran insolubles, pero se disuelven hasta cierto grado mínimo. Las sales solubles tienen un límite superior de solubilidad.

## 8.14 MOLÉCULAS HIDROFÍLICAS E HIDROFÓBICAS

Los **hidrocarburos**, como los alquenos que mencionamos en la sección 8.3, son compuestos que sólo contienen carbono e hidrógeno. Debido a su geometría molecular y a la pequeña diferencia entre las electronegatividades del carbono y el hidrógeno ($\Delta EN = 0.24$), son no polares. Como resultado de ello, no se disuelven en solventes polares como el agua. Por eso se dice que los hidrocarburos son insolubles en agua.

Cuando uno de los átomos de hidrógeno de un hidrocarburo se remplaza con un grupo —OH, el compuesto se llama **alcohol**, como se ve en la figura 8.31. Como los alcoholes tienen una estructura que contiene un grupo —OH, como en el agua, tienen propiedades intermedias entre las de los hidrocarburos y las del agua. Cuando la cadena del hidrocarburo es corta, el alcohol es soluble en agua. Por ejemplo, las solubilidades del metanol, $CH_3OH$ y del etanol, $CH_3CH_2OH$, en agua son infinitas. No hay límite a la cantidad de esos alcoholes que se puede disolver en determinada cantidad de agua. El alcohol de la cerveza, el vino y los licores es etanol, y las mezclas de etanol y agua pueden tener cualquier concentración, entre los extremos de alcohol puro (200 *proof*, graduación 200) y agua pura (0 *proof*).

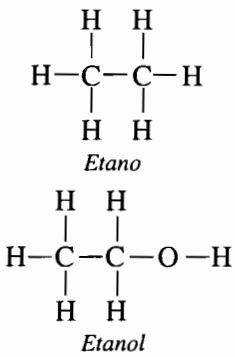



**FIGURA 8.31** Cuando un grupo —OH remplaza a un hidrógeno de un hidrocarburo, como en el etano, el compuesto que resulta se llama alcohol.

A medida que se alarga la cadena de hidrocarburo, el alcohol es menos soluble en agua, como muestra la tabla 8.8. Un extremo de las moléculas más largas de alcohol tiene tanto carácter no polar que se llama **hidrofóbico** (en forma literal: "odio al agua"), como se ve en la figura

8.32. El otro extremo contiene un grupo —OH, que puede formar puentes de hidrógeno con las moléculas vecinas de agua, y se dice en consecuencia que es **hidrofílico** (literalmente "amor al agua"). A medida que se alarga la cadena de hidrocarburo, aumenta el carácter hidrofóbico de la molécula y disminuye la solubilidad del alcohol en agua, en forma gradual, hasta que se vuelve esencialmente insoluble.

**TABLA 8.8 Solubilidades de los alcoholes en agua**

| *Fórmula* | *Nombre* | *Solubilidad en agua (g/100 g)* |
|---|---|---|
| $CH_3OH$ | Metanol | Infinitamente soluble |
| $CH_3CH_2OH$ | Etanol | Infinitamente soluble |
| $CH_3(CH_2)_2OH$ | Propanol | Infinitamente soluble |
| $CH_3(CH_2)_3OH$ | Butanol | 9 |
| $CH_3(CH_2)_4OH$ | Pentanol | 2.7 |
| $CH_3(CH_2)_5OH$ | Hexanol | 0.6 |
| $CH_3(CH_2)_6OH$ | Heptanol | 0.18 |
| $CH_3(CH_2)_7OH$ | Octanol | 0.054 |
| $CH_3(CH_2)_9OH$ | Decanol | Insoluble en agua |

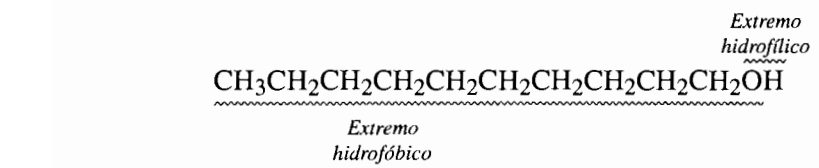



**FIGURA 8.32** Un extremo de la molécula de decano es no polar, y en consecuencia es *hidrofóbico*. El otro extremo es polar, y en consecuencia es *hidrofílico*.

Las personas que ven por primera vez los términos *hidrofílico* e *hidrofóbico* tienen dificultad en recordar cuál es para odio al agua y cuál para amor al agua. Si el lector recuerda que la amada de Hamlet se llamaba Ofelia (casi Ofila), podrá recordar que el prefijo *filo–* se usa para describir al amor; por ejemplo, en *filántropo*, *filarmónico* y *filósofo*, y que *fobia* significa desagrado.

**Pregunta de repaso**

Los aminoácidos pueden ser hidrofílicos o hidrofóbicos, según sean sus cadenas laterales. Haga un croquis de las cadenas laterales de los aminoácidos siguientes para basar sus clasificaciones respectivas.

| | *Aminoácido* | *Cadena lateral* |
|---|---|---|
| Hidrofóbico | Alanina | $-CH_3$ |
| | Cisteína | $-CH_2CH_2SCH_3$ |
| Hidrofílico | Lisina | $-CH_2CH_2CH_2CH_2NH_3^+$ |
| | Serina | $-CH_2OH$ |

En la tabla 8.9 se ve que el compuesto iónico NaCl es relativamente soluble en agua. El agua, siendo polar, puede agruparse en torno a los iones con cargas positivas y negativas que se forman al disolverse el NaCl, como se ve en la figura 8.26. A medida que el solvente se hace más semejante a un hidrocarburo, la solubilidad del NaCl disminuye, porque los solventes con cadenas de hidrocarburos más largas no interaccionan tan fuertemente con los iones $Na^+$ y $Cl^-$.

**TABLA 8.9 Solubilidad del cloruro de sodio en agua y en alcoholes**

| *Fórmula del solvente* | *Nombre del solvente* | *Solubilidad del NaCl (g /100 g de solvente)* |
|---|---|---|
| $H_2O$ | Agua | 35.92 |
| $CH_3OH$ | Metanol | 1.40 |
| $CH_3CH_2OH$ | Etanol | 0.065 |
| $CH_3(CH_2)_2OH$ | Propanol | 0.012 |
| $CH_3(CH_2)_3OH$ | Butanol | 0.005 |
| $CH_3(CH_2)_4OH$ | Pentanol | 0.0018 |

## 8.15 JABONES, DETERGENTES Y AGENTES PARA LAVADO EN SECO

La base química de la manufactura del jabón no ha cambiado desde hace casi 5000 años, cuando se fabricó por primera vez a partir de grasa animal y la ceniza de las fogatas. Las grasas animales sólidas, como por ejemplo el sebo que se obtiene en los rastros de ovejas y reses, y aceites vegetales líquidos, como el aceite de palma y de coco, se siguen calentando en presencia de una base fuerte con la que forma un material blando y céreo, que aumenta el poder del agua para lavar la grasa y el aceite que se forma sobre nuestros organismos y nuestra ropa.

Las grasas animales y los aceites vegetales contienen unas sustancias llamadas *ácidos grasos*, como el ácido esteárico de la figura 8.33, que tienen extremos pequeños polares e hidrofílicos fijos a cadenas largas, no polares e hidrofóbicas. Los ácidos grasos casi no se encuentran como tales en la naturaleza. Suelen estar unidos a moléculas de glicerina, o glicerol ($HOCH_2CHOHCH_2OH$) y forman triglicéridos, como el de la figura 8.34. Los triglicéridos se descomponen en presencia de una base fuerte para formar la sal de $Na^+$ o $K^+$ del ácido graso, como se ve en la figura 8.35. La reacción se llama de *saponificación* (de *saponis*, jabón en latín), que literalmente significa "fabricación de jabón".

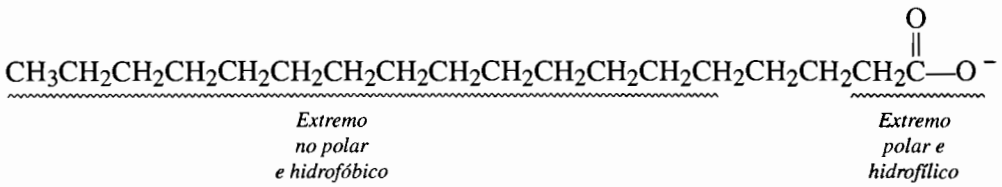



**FIGURA 8.33** La cadena de hidrocarburo en uno de los extremos de una molécula de ácido graso es no polar e hidrofóbica, mientras que el grupo —$CO_2H$ del otro extremo es polar e hidrofílico.

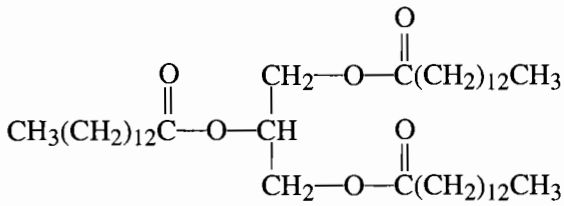


**FIGURA 8.34** Estructura del triglicérido llamado *trimiristina*, que se puede extraer, con alto rendimiento, de la nuez moscada.

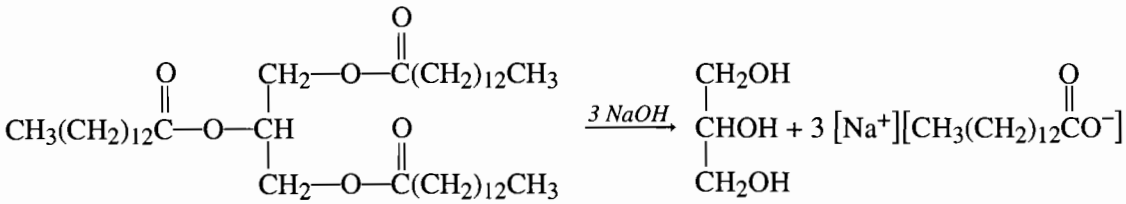



**FIGURA 8.35** Saponificación de la trimiristina extraída de la nuez moscada.

La acción limpiadora del jabón se debe a que las moléculas de jabón son *surfactantes*: tienden a concentrarse en la superficie del agua. Se adhieren a la superficie al tratar de orientar sus extremos polares con $CO_2^-$ hacia las moléculas de agua, y sus extremos no polares de $CH_3CH_2CH_2$. . . alejándose de las moléculas vecinas de agua.

El agua no puede lavar por sí misma la mugre de la ropa, porque las partículas de mugre que se adhieren a las fibras textiles están cubiertas por una capa de moléculas no polares de grasa o aceite, que repelen al agua. Los extremos no polares de las moléculas de jabón, en la superficie del agua, disuelven la grasa o el aceite que rodean a una partícula de mugre, como vemos en la figura 8.36. En consecuencia, las moléculas de jabón dispersan, o *emulsifican* a las partículas de mugre y así es posible lavarlas y desprenderlas de la ropa.

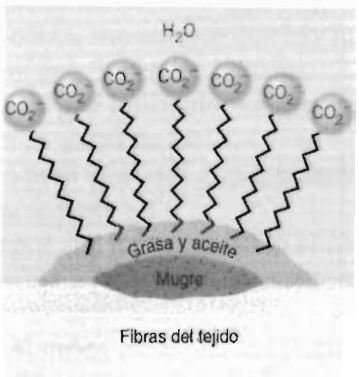



**FIGURA 8.36** Las moléculas de jabón dispersan, o emulsifican, las partículas de mugre recubiertas con una capa de moléculas no polares de grasa o aceite.

La mayor parte de los jabones son más densos que el agua. Sin embargo, se puede hacer que floten agregándoles aire en su fabricación. También, la mayor parte de los jabones son opacos: absorben la luz, no la transmiten. Se pueden fabricar jabones translúcidos agregándoles alcohol, azúcar y glicerina o glicerol, que desaceleran el crecimiento de cristales de jabón durante la solidificación. Los jabones líquidos se fabrican remplazando las sales de sodio de los ácidos grasos con sales de $K^+$ o de $NH_4^+$, que son más solubles.

En la década de 1950, más del 90% de los limpiadores que se vendieron en Estados Unidos fueron jabones. Hoy, el jabón representa menos del 20% del mercado de limpiadores. La razón principal de esta disminución es la reacción entre el jabón y el agua "dura". Los iones positivos más abundantes en el agua potable son $Na^+$, $Ca^{2+}$ y $Mg^{2+}$. El agua que contiene bastantes iones $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$ o $Fe^{3+}$ se llama dura. El agua dura interfiere con la acción del jabón, porque sus iones se combinan con las moléculas de jabón y forman precipitados insolubles que no tienen poder limpiador. Esos precipitados no sólo hacen bajar la concentración de moléculas de jabón en solución, sino en realidad hacen que las partículas sólidas de mugre se adhieran a la ropa, quedando una capa opaca y gris.

Una forma de resolver el problema es "suavizar" el agua remplazando sus iones $Ca^{2+}$ y $Mg^{2+}$ por iones $Na^+$. Muchos suavizadores de agua están llenos con una resina que contiene iones —$SO_3^-$ fijos a un polímero, como se ve en la figura 8.37. La resina se trata con NaCl hasta que cada ion

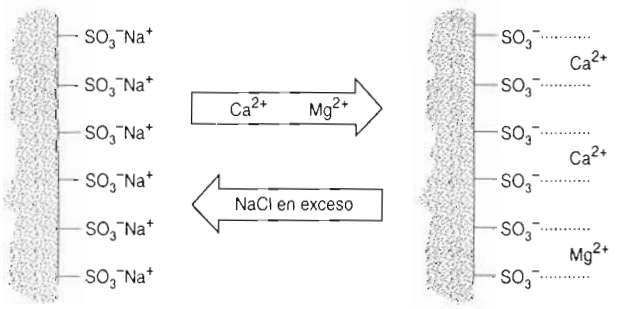



**FIGURA 8.37** Cuando se "carga" un suavizador de agua, se lava con una solución concentrada de NaCl hasta que todos los iones $-SO_3^-$ toman un ion $Na^+$. A continuación, el suavizador toma los iones $Ca_2^+$ y $Mg_2^+$ del agua dura y los remplaza con iones $Na^+$.

—$SO_3^-$ toma un ion $Na^+$. Cuando el agua dura pasa sobre la resina, los iones $Ca^{2+}$ y $Mg^{2+}$ se adhieren a los iones —$SO_3^-$ en la cadena de polímero, y se liberan iones $Na^+$ que pasan a la solución. En forma periódica, la resina se satura con iones $Ca^{2+}$ y $Mg^{2+}$. Cuando eso sucede hay que regenerarla, lavándola con una solución concentrada de NaCl.

Hay otra forma de resolver el problema del agua dura. En lugar de eliminar de ella los iones $Ca^{2+}$ y $Mg^{2+}$, se puede tratar de encontrar un agente que no forme sales insolubles con esos iones. Por ejemplo, los detergentes sintéticos, cuyas moléculas consisten en extremos largos e hidrofóbicos de hidrocarburos, fijos a extremos polares e hidrofílicos de —$SO_3^-$ o de $OSO_3^-$, como se ve en la figura 8.38. Por sí mismos, los detergentes no tienen el poder limpiador del jabón. Por tanto se les agregan "coadyuvantes" para aumentar su acción. Los fortalecedores suelen ser sales de iones con muchas cargas, como el ion trifosfato, $P_3O_{10}^{5-}$.

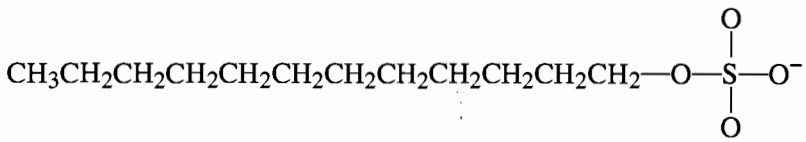


**FIGURA 8.38** Estructura de uno de los ingredientes de un detergente sintético.

Las fibras de las telas se hinchan al lavarlas con agua. Esto origina cambios en las dimensiones de la tela, que pueden causar arrugas: distorsiones locales en la estructura de la fibra, o daños todavía más graves, como encogimiento. Se pueden evitar esos problemas con el "lavado en seco", donde se usa un solvente no polar que no se adhiere, o moja, a las fibras de la tela. Esos solventes no polares disuelven la capa no polar de grasa o aceite que cubre a las partículas de mugre, liberándolas para poder eliminarlas con los detergentes que se agregan al solvente, o por la acción agitadora de la máquina. El lavado en seco tiene la ventaja adicional que puede eliminar mugre grasosa a menores temperaturas que los jabones o detergentes disueltos en agua, por lo que es más adecuado para telas delicadas.

Cuando se comenzó a usar el lavado en seco en Estados Unidos, entre 1910 y 1920, el solvente era una mezcla de hidrocarburos separados del petróleo cuando se refinaba la gasolina. A través de los años se han remplazado esos hidrocarburos, que son inflamables, por hidrocarburos halogenados, como el tricloroetano, $Cl_3C—CH_3$, el tricloroetileno, $Cl_2C{=}CHCl$ y el percloroetileno, $Cl_2C{=}CCl_2$.

## TÉRMINOS IMPORTANTES

Alcohol
Calor específico
Capacidad calorífica
Cohesión
Electrólito
Electrólito débil
Electrólito fuerte
Enlaces intramoleculares
Entalpía de fusión
Entalpía de vaporización
Equilibrio
Fuerzas de dispersión
Fuerzas de van der Waals
Fuerzas intermoleculares
Hidrocarburos
Hidrofílico
Hidrofóbico
Inmiscible
Momento dipolar
No electrólito
Polar
Presión de vapor
Puentes de hidrógeno
Punto de congelación
Punto de ebullición
Punto de fusión
Solubilidad
Solvente no polar
Solvente polar

# PROBLEMAS

## La estructura de gases, líquidos y sólidos

1. Describa las diferencias en las propiedades de gases, líquidos y sólidos a escala atómica. Explique cómo esas diferencias originan las diferenciás que se observan en las propiedades macroscópicas de los tres estados de la materia.
2. Describa la diferencia entre fuerzas *intermoleculares* y enlaces *intramoleculares*, citando ejemplos de cada una. ¿Cuáles son más fuertes?
3. Describa las diferencias entre las cuatro formas de fuerzas de van der Waals.
4. Proponga una explicación de que las fuerzas dipolo inducido–dipolo inducido aumentan a medida que se incrementa la cantidad de electrones en un átomo.
5. Describa cómo, suponiendo que hay huecos en la estructura de un líquido, se explica la facilidad con que fluyen los líquidos.
6. Explique por qué los líquidos suelen ser menos densos que sus sólidos correspondientes.
7. Calcule la cantidad de moléculas en 1.00 $cm^3$ de $O_2$ en fases sólida, líquida y gaseosa. Use esos datos para comprobar la hipótesis de que el 99.9% del volumen de un gas es espacio vacío (vea la tabla 8.1).
8. Explique por qué las sales, como el NaCl, son sólidas a temperatura ambiente.

## Fuerzas intermoleculares relativas

9. Deduzca el orden en el que los puntos de ebullición de los siguientes compuestos deben aumentar. Explique su deducción.
   a) $NH_3$ b) $PH_3$ c) $AsH_3$ d) $SbH_3$
10. Haga una lista de las clases de fuerzas intermoleculares que deben estar asociadas con cada una de las siguientes moléculas:
    a) $SO_2$ b) $CH_3OH$ c) $ICl_3$ d) $SF_4$
11. ¿Cuál compuesto cree que tiene el mayor punto de ebullición? Explique su deducción.
    a) metano, $CH_4$ b) clorometano, $CH_3Cl$ c) diclorometano, $CH_2Cl_2$
    d) cloroformo, $CHCl_3$ e) tetracloruro de carbono, $CCl_4$
12. Explique por qué aumentan los puntos de ebullición de los hidrocarburos que tienen la fórmula genérica $C_nH_{2n+2}$ al elevarse su peso molecular.
13. Explique por qué el propano, $C_3H_8$, es un gas, pero el pentano, $C_5H_{12}$, es un líquido a temperatura ambiente.
14. Explique por qué el metano, $CH_4$, sólo es líquido en un intervalo de temperaturas muy angosto.
15. Explique por qué el *n*–pentano es un líquido en un intervalo de temperaturas mucho más amplio que el neopentano.

## Presión de vapor

16. Explique por qué es importante especificar la temperatura a la que se mide la presión de vapor de un líquido.
17. Explique por qué el agua acaba evaporándose en un recipiente abierto, a temperatura ambiente de –20°C, aun cuando normalmente hierve a 100°C.
18. Un postulado de la teoría cinética de los gases es que la temperatura de un gas es directamente proporcional a la *energía cinética promedio* de sus partículas. ¿Por qué se usa el término "promedio"?
19. Explique por qué la presión de vapor de agua aumenta al incrementarse la temperatura.
20. Explique por qué la tela mojada se siente fría al ponerla sobre la frente.
21. ¿Qué sucedería con la presión de vapor del bromo líquido, $Br_2$, a 20°C, si el líquido se pasara de una probeta graduada de 10 mL, que es angosta, a una caja de Petri o a un cristalizador, que son muy anchos? ¿Aumentaría, disminuiría o quedaría igual? ¿Qué sucedería

con la presión de vapor en un recipiente cerrado, si se le agregara más líquido? ¿Aumentaría, disminuiría o quedaría igual?

22. Explique qué quiere decir que el líquido y el vapor están en *equilibrio* en un recipiente cerrado.
23. Explique por qué todo lo siguiente aumenta la rapidez con la que se evapora el agua en un recipiente abierto.
    a) aumento de la temperatura del agua
    b) aumento de la superficie del agua
    c) soplar aire sobre la superficie del agua
    d) disminuir la presión atmosférica sobre el agua
24. ¿Por qué la nieve se evapora directamente sin licuarse en un día muy seco?
25. ¿Por qué los alimentos se cocinan con más rapidez en las ollas de presión que en las ollas abiertas?

**Punto de fusión, punto de congelación y punto de ebullición**

26. Explique por qué un "huevo de 3 minutos" cocido en un campamento en las alturas no sabe tan bien como cuando se cocina en un campamento a nivel del mar.
27. Explique por qué se necesita más tiempo para cocinar los alimentos Denver que en Salt Lake City.
28. Explique por qué el agua hierve cuando la presión del sistema es reducida.
29. ¿A qué temperatura hierve el agua cuando la presión es de 50 mmHg? Vea la figura 8.12.
30. ¿Qué presión hay que alcanzar para que el agua hierva a 20°C? Vea la figura 8.12.
31. ¿Un aumento de la temperatura de un líquido provocará lo siguiente?
    a) aumento en el punto de ebullición
    b) aumento en el punto de fusión
    c) aumento en la presión de vapor
    d) aumento de la cantidad de calor necesaria para hervir una mol del líquido.
    e) todo lo anterior.
32. El aire líquido está formado principalmente por oxígeno líquido (PE = –183°C) y nitrógeno líquido (PE = –196°C). Se puede separar en sus componentes aumentando la temperatura hasta que uno de ellos hierve. ¿Cuál de ellos hierve primero?
33. Deduzca cuál de los siguientes líquidos debe tener el punto de ebullición más bajo, de acuerdo con sus presiones de vapor (Pv) a 0°C:
    a) acetona, Pv = 67 mmHg
    b) benceno, Pv = 24.5 mmHg
    c) éter, Pv = 183 mmHg
    d) alcohol metílico, Pv = 30 mmHg
    e) agua, Pv = 4.6 mmHg
34. Según los datos de la tabla 8.4, el butano, $C_4H_{10}$, debe ser un gas a temperatura ambiente (PE = –0.5°C). Use lo anterior para explicar por qué puede oír un gas que escapa al abrir una lata de líquido para encendedor con la boquilla apuntando hacia arriba. Sin embargo, si agita la lata puede oír el líquido que rebota en los lados y los extremos de la lata. Además, al abrir la lata con la boquilla hacia abajo se puede ver que sale un líquido. Explique cómo se guarda el butano en estado líquido en esas latas, a temperatura ambiente.

**Tensión superficial**

35. La fuerza de cohesión entre los átomos de mercurio es mucho mayor que la correspondiente entre moléculas de agua. Al revés, la fuerza de atracción entre las moléculas de agua y el vidrio es mucho mayor que la correspondiente entre átomos de mercurio y el vidrio. Parta de estas observaciones para explicar por qué el mercurio forma gotas pequeñas cuando se desparrama sobre el vidrio, en lugar de un cuerpo grande, como el agua.

36. Describa cómo se puede usar la tensión superficial del agua para explicar el que una aguja de acero, para costura, flote sobre la superficie del agua.
37. Si una aguja de acero flota sobre la superficie del agua, ¿por qué un balín de acero se hunde?
38. Explique por qué una gota de agua se extiende sobre la superficie de un automóvil que no ha sido encerado durante muchos años, pero forma pequeñas gotas cuando está recién encerado.
39. Explique las ventajas y desventajas de una planta cuyas hojas presentan gran superficie. Explique por qué las superficies de las hojas están cubiertas de cera. Explique por qué las plantas que crecen en climas áridos casi no tienen hojas tan amplias como las de los árboles de maple.

**Puentes de hidrógeno y las propiedades anómalas del agua**

40. Explique por qué el punto de ebullición y el de fusión del agua son mucho mayores que los que eran de esperar de acuerdo con los del $H_2S$, $H_2Se$ y $H_2Te$.
41. Explique por qué los puentes de hidrógeno son muy fuertes en el HF y el $H_2O$. Explique por qué son mucho más débiles en el HCl y el $H_2S$.
42. ¿Qué hace que un compuesto sea un buen donador de puentes de hidrógeno? ¿Qué hace que un compuesto sea un buen aceptor de puentes de hidrógeno?
43. Explique por qué la fuerza de los puentes de hidrógeno disminuye en el siguiente orden: $HF > H_2O > NH_3$.
44. Explique por qué el agua tiene una capacidad calorífica excepcionalmente grande.

**Soluciones: lo semejante disuelve a lo semejante**

45. Describa, con un esquema, lo que sucede cuando las moléculas de $I_2$ se disuelven en $CCl_4$ y cuando se disuelve el $KmnO_4$ en agua.
46. Una forma de clasificar los anestésicos potenciales es probar si el compuesto se disuelve en aceite de oliva, porque todos los anestésicos comunes, como el óxido nitroso, $N_2O$, ciclopropano, $C_3H_6$ y halotano, $C_2HF_3ClBr$, son solubles en el aceite de oliva. ¿Qué propiedad tienen en común estos compuestos?
47. Los ácidos carboxílicos que tienen la fórmula general $CH_3(CH_2)_nCO_2H$ tienen un extremo no polar $CH_3CH_2$. . . y un extremo polar, $CO_2H$. ¿Qué efecto tiene el aumento en el valor de $n$ sobre la solubilidad de ácidos carboxílicos en solventes polares, como el agua? ¿Cuál es el efecto sobre su solubilidad en solventes no polares, como el $CCl_4$?
48. ¿Cuál de los siguientes compuestos debe ser el más soluble en un solvente no polar, como el $CCl_4$?
    a) $H_2O$ b) $CH_3OH$ c) $CH_3CH_2CH_2OH$ d) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$
    e) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$
49. El yoduro de potasio reacciona con el yodo en solución acuosa y forma el ion triyoduro, $I_3^-$.

$$KI(ac) + I_2(ac) \longrightarrow KI_3(ac)$$

¿Qué sucedería si agregáramos $CCl_4$ a la mezcla de reacción?
a) El KI y el $KI_3$ se disolverían en la capa de $CCl_4$.
b) El $I_2$ se disolvería en la capa de $CCl_4$.
c) Se disolverían el KI y el $I_2$, pero no el $KI_3$, en la capa de $CCl_4$.
d) No se disolverían ni el KI, ni el $KI_3$ ni el $I_2$ en la capa de $CCl_4$.
e) No se formaría capa de $CCl_4$, porque el $CCl_4$ es soluble en agua.

50. El pentacloruro de fósforo puede reaccionar consigo mismo, en una reacción reversible, formando una sal que contiene los iones $PCl_4^+$ y $PCl_6^-$:

$$2\ PCl_5 \rightleftharpoons PCl_4^+ + PCl_6^-$$

El grado al que se lleva a cabo la reacción depende del solvente en el que sucede. Deduzca si un compuesto no polar, como el $CCl_4$, favorece a los productos o a los reactivos de la ecuación anterior. Deduzca lo que sucedería si se usara un solvente polar, como el acetonitrilo, $CH_3CN$.

### ¿Por qué algunos sólidos se disuelven en agua?

51. Explique por qué algunos sólidos moleculares son solubles en agua, pero otros no.
52. Explique por qué el $BaCl_2$ es soluble en agua, pero el AgCl no lo es.
53. Mediante un ejemplo, explique lo que quiere decir la regla general que las sales se disocian al disolverse en agua.

### Solubilidades de equilibrio

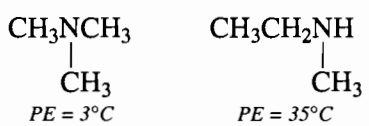
54. Explique por qué enciende el foco del aparato de conductividad, en la figura 8.27, con más intensidad cuando las terminales se sumergen en una solución de NaCl que cuando se sumergen en agua de la llave.
55. Explique por qué al agregar algunos cristales pequeños de cloruro de plata el agua se vuelve un poco mejor conductora de electricidad. Explique por qué la conductividad aumenta en forma paulatina a medida que se agrega más AgCl, hasta llegar a un máximo. Describa lo que sucede en la solución cuando su conductividad llega al máximo.

### Reglas de solubilidad

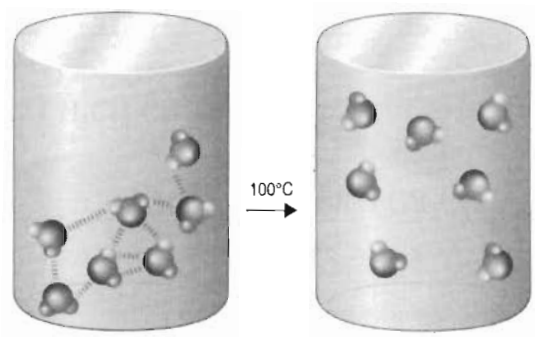
56. ¿Cuáles de las siguientes sales son *insolubles* en agua?
    a) $Ba(NO_3)_2$ b) $BaCl_2$ c) $BaCO_3$ d) BaS e) $BaC_2H_3O_2$
57. ¿Cuáles de las siguientes sales son *insolubles* en agua?
    a) $(NH_4)_2SO_4$ b) $K_2CrO_4$ c) $Na_2S$ d) $Pb(NO_3)_2$ e) $Cr(OH)_3$
58. ¿Cuáles de las siguientes sales son *solubles* en agua?
    a) PbS b) PbO c) $PbCrO_4$ d) $PbCO_3$ e) $Pb(NO_3)_2$

### Problemas integrados

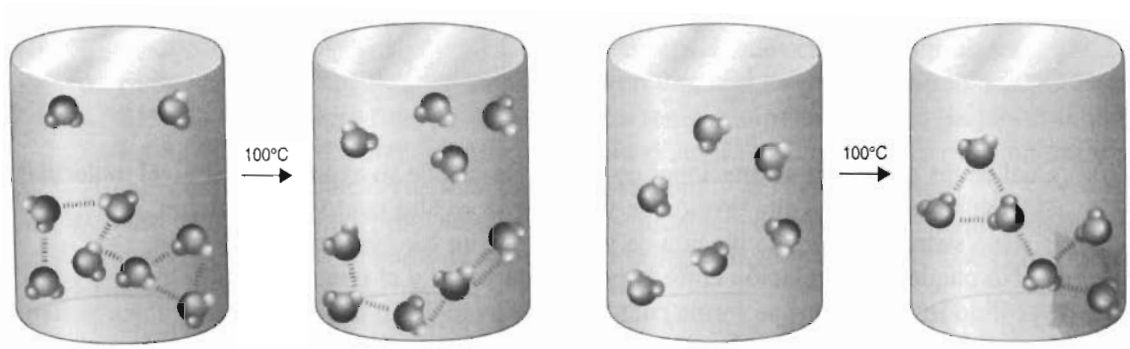
59. Los adolescentes suelen creer que el agua se descompone en sus elementos al hervir. ¿Cómo explicaría a un alumno brillante de secundaria la diferencia entre los enlaces que se rompen cuando hierven el NaCl o el diamante, y las fuerzas que se rompen cuando hierve el agua? ¿Cómo le explicaría al mismo alumno la diferencia entre los puntos de ebullición del NaCl (1465°C), del diamante (4827°C) y del agua (100°C)?
60. Por ser isómeros, el etanol, $CH_3CH_2OH$, y el éter dimetílico, $CH_3OCH_3$, tienen la misma masa molecular. Explique por qué el etanol, con PE = 78.5°C hierve a mucho mayor temperatura que el éter dimetílico, con PE = –23.6°C.
61. Los siguientes compuestos tienen la misma masa molecular. Explique por qué uno de ellos tiene mayor punto de ebullición que el otro.



62. ¿Realmente le gusta una buena taza de té caliente? Si ese fuera el único factor para elegir entre vivir en la ciudad de México o en el puerto de Veracruz, ¿dónde viviría, y por qué?
63. Un termómetro se adhiere a un frasco abierto lleno de agua. El agua se calienta hasta la ebullición y se deja hervir hasta que se consume el agua. Trace el esquema de una gráfica de cómo cambiaría la temperatura del agua respecto al tiempo, con una temperatura inicial de 25°C. Suponga que se usa el mismo aparato, pero no se agrega calor al frasco, que también está a 25° en un principio. Si regresa después de bastante tiempo, toda el agua se habrá evaporado. ¿Cómo cree que cambia la temperatura que indica el termómetro con respecto al tiempo? ¿Cuál es la diferencia entre el cambio de fase del agua a 100°C y a 25°C?
64. ¿Cuál de las siguientes ilustraciones describe en forma más correcta la ebullición del agua a 100°C?



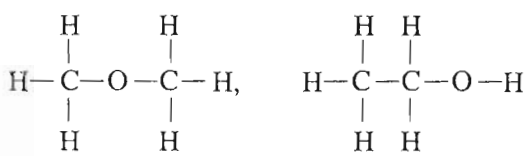

a)




b) c)

65. Para cada par de las siguientes sustancias, escoja la que tenga el mayor punto de fusión y explique su forma de deducir.

a)

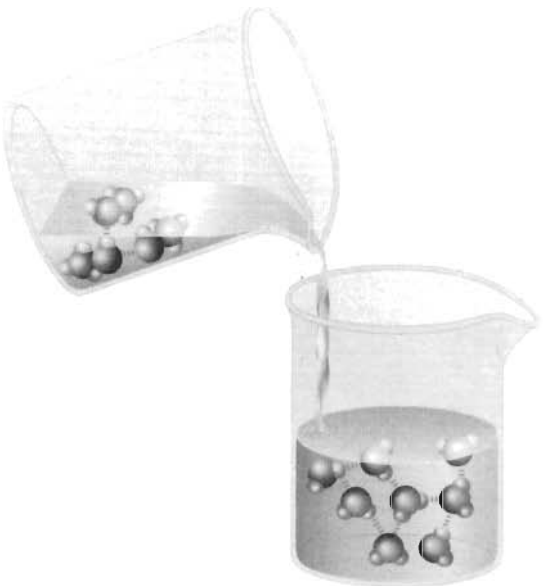


b) $CCl_4$, $CBr_4$
c) LiCl, CsCl
d) $CCl_4$, NaCl

Dispone de dos solventes, $H_2O$ y hexano, $C_6H_{14}$. Elija un compuesto de los anteriores que se deba disolver en agua, y explique por qué. Seleccione uno que se disuelva en hexano y explique por qué.

66. ¿Cuál de las siguientes soluciones contiene la máxima cantidad de iones $Na^+$: 500 mL de solución 1.5 M de $Na_2CO_3$, o 1.00 L de solución 0.75 M de NaCl?
67. Diga cuáles son las semejanzas y las diferencias entre ebullición y evaporación, a escalas macroscópica y molecular.

68. Compare el cambio de entalpía asociado con la ebullición de una mol de agua (convertir una mol de agua en vapor a 100°C) con el de evaporar una mol de agua (convertir una mol de agua en vapor a temperatura ambiente).
69. El diagrama de abajo representa al metanol líquido, $CH_3OH$, al ser vertido en un vaso de agua. Trace un esquema que ilustre la solución que resulta. Indique con claridad las fuerzas intermoleculares. Describa las que se rompen en el soluto y el solvente, y las que se forman en la solución. ¿Espera que el metanol sea muy soluble en agua?



70. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es cierta? Desarrolle su explicación al nivel molecular.
    a) Una sustancia con alta presión de vapor tiene un alto punto de ebullición.
    b) Una sustancia con alta presión de vapor tiene un bajo punto de ebullición.
    c) No puede haber relación entre la presión de vapor y el punto de ebullición.
71. Un sólido insoluble que se forma cuando se mezclan dos o más especies solubles se llama precipitado. Aplique las reglas de solubilidad de compuestos iónicos en agua para deducir si cada una de las siguientes mezclas produce un precipitado. Cuando se forme el precipitado, diga su nombre. (Sugerencia: comience determinando qué compuestos se deberían formar al mezclar las soluciones.)
    a) $FeCl_3$ y KOH
    b) $Na_2CO_3$ y $(NH_4)_2SO$
    c) $Pb(NO_3)_2$ y NaCl
72. El benceno líquido, $C_6H_6$, tiene una presión de vapor de 325 mmHg a 80°C. Si se coloca 1.00 g de benceno en un recipiente al vacío, de 1.00 L a 80°C, determine la masa de benceno que se evapora, y la presión final en el recipiente. Determine las mismas variables si se repite el experimento con un recipiente al vacío de 500 mL. Explique en qué difieren los dos experimentos.
73. Con los datos de la tabla 8.4, conteste lo siguiente:
    a) El 1–pentanol es un alcohol de fórmula molecular $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$, y masa molecular de 88.2 g/mol. ¿Cómo espera que se relacione el punto de ebullición del pentanol con los puntos de ebullición del ácido butanoico, del pentanal y del hexano? Explique su respuesta.
    b) Pronostique el punto de ebullición del nonanal, $CH_3(CH_2)_8OH$. Explique su respuesta.

74. Un recipiente sellado tiene un pistón móvil, y contiene un líquido en equilibrio con su vapor. También tiene conectado un manómetro. Explique lo que sucede a nivel molecular en cada uno de los experimentos siguientes:
    a) Una válvula del recipiente se abre y deja escapar algo de gas. Inmediatamente se observa que disminuye la presión cuando se abre la válvula. Sin embargo, cuando se cierra la válvula, se ve que la presión aumenta y a continuación se estabiliza. El volumen del recipiente y la temperatura se mantienen constantes.
    b) Se oprime al pistón móvil haciendo que el volumen disminuya. La presión aumenta al moverse el pistón, pero después se estabiliza a una presión constante, aun cuando el pistón continúa descendiendo. La temperatura del recipiente se mantiene constante.
75. El octano, el éter dibutílico y el 1–octanol tienen las siguientes estructuras:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$$

*Octano*

$$CH_3CH_2CH_2CH_2—O—CH_2CH_2CH_2CH_3$$

*Éter dibutílico*

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$$

*1–Octano*

    a) Ordene los tres compuestos por presión de vapor creciente.
    b) Ordene los tres compuestos por punto de ebullición decreciente.
    c) La capacidad calorífica molar del octano es de 188 J/mol·K, y la del éter dibutílico es de 205 J/mol·K. Explique esta diferencia de capacidades caloríficas molares.
    d) Si se mezcla una mol de octano a 50°C con una mol de éter dibutílico a 20°C, ¿será 35°C la temperatura final de la mezcla? La temperatura del octano, ¿bajará o subirá? La temperatura del éter dibutílico, ¿bajará o subirá? ¿Cuál será la relación entre el aumento o disminución de temperatura del octano y del éter dibutílico?
76. ¿Cuáles de las siguientes propiedades cree que aumenten, en términos generales, cuando la temperatura aumenta? Presión de vapor, tensión superficial y capacidad calorífica molar. Explique por qué.
77. La capacidad calorífica molar del agua líquida a temperatura ambiente es de unos 75 J/mol·K. ¿Cuál espera que sea la capacidad calorífica molar del agua gaseosa, a temperatura ambiente? Explique por qué.
78. El calor específico y la capacidad calorífica molar del $H_2S$ son menores que las del $H_2O$ gaseosa, a temperatura ambiente. ¿Cómo se puede explicar la diferencia?
79. Dos compuestos moleculares tienen la misma masa molecular, pero uno hierve a 195°C y el otro a 142°C. ¿Qué factores explican la diferencia de los puntos de ebullición? ¿Cuál compuesto tiene la menor presión de vapor? ¿Alguno de ellos o los dos tienen momento dipolar? ¿Cómo cree que se comparen las capacidades caloríficas molares?

CAPÍTULO

# 8

# TEMAS ESPECIALES

8A.1 Propiedades coligativas
8A.2 Descenso de la presión parcial de un solvente
8A.3 Elevación del punto de ebullición
8A.4 Descenso del punto de congelación

## 8A.1 PROPIEDADES COLIGATIVAS

Al disolverse un soluto en un solvente se forma una solución cuyas propiedades físicas son distintas de las del solvente puro o del soluto puro. En esta sección examinaremos algunas de las propiedades físicas de las soluciones. Las **propiedades coligativas** son las propiedades físicas de las soluciones que dependen de la cantidad de partículas de soluto en una solución, pero no de la identidad de esas partículas. Esto quiere decir que dos soluciones formadas por distintos solutos, pero con el mismo solvente y con las mismas concentraciones de partículas de soluto, presentan las mismas propiedades coligativas.

Para comenzar nuestra descripción de las propiedades coligativas debemos presentar una nueva unidad de medición de concentración: la **fracción mol** o **fracción molar**. La relación de la cantidad de soluto entre la de solvente en una solución se puede expresar en términos de fracción molar del soluto o del solvente. Por definición, la fracción molar de cualquier componente de una solución es igual a la cantidad de moles de ese componente dividida entre la cantidad total de moles de soluto y de solvente. El símbolo de la fracción molar es la letra griega *ji*, *c*. La fracción mol del *soluto* se define como la cantidad de moles de soluto dividida entre la cantidad total de moles de soluto y de solvente.

$$\chi_{\text{soluto}} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{moles de soluto + moles de solvente}}$$

Al revés, la fracción molar del *solvente* es igual a la cantidad de moles de solvente dividida entre la cantidad total de moles de soluto y de solvente:

$$\chi_{\text{solvente}} = \frac{\text{moles de solvente}}{\text{moles de soluto + moles de solvente}}$$

En una solución que sólo contenga un soluto disuelto en un solvente, la suma de las fracciones molares de soluto y de solvente debe ser igual a 1:

$$\chi_{\text{soluto}} + \chi_{\text{solvente}} = 1$$

## Ejercicio 8A.1

Se puede preparar una solución saturada de sulfuro de hidrógeno en agua haciendo burbujear $H_2S$ gaseoso en agua, hasta que ya no se disuelva más. Calcule la fracción mol de $H_2S$ y de $H_2O$ en la solución, si se disuelven 0.385 g de $H_2S$ gaseoso en 100 gramos de agua a 20°C y 1 atm.

**Solución**

Se calcula como sigue la cantidad de moles de soluto en la solución:

$$0.385\ \cancel{\text{g } H_2S} \times \frac{1 \text{ mol } H_2S}{34.08\ \cancel{\text{g } H_2S}} = 0.0113 \text{ mol } H_2S$$

Para determinar la fracción molar del soluto y del solvente también se necesita conocer la cantidad de moles de agua en la solución:

$$100\ \cancel{\text{g } H_2O} \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18.02\ \cancel{\text{g } H_2O}} = 5.55 \text{ mol } H_2O$$

La fracción mol del soluto es igual a la cantidad de moles de $H_2S$ dividida entre la cantidad total de moles: de $H_2S$ y de $H_2O$:

$$\chi_{\text{soluto}} = \frac{0.0113 \text{ mol } H_2S}{0.0113 \text{ mol } H_2S + 5.55 \text{ mol } H_2O} = 0.00203$$

La fracción mol del solvente es igual a la cantidad de moles de $H_2O$ dividida entre las moles totales de $H_2S$ y de $H_2O$:

$$\chi_{\text{solvente}} = \frac{5.55 \text{ mol } H_2O}{0.0113 \text{ mol } H_2S + 5.55 \text{ mol } H_2O} = 0.998$$

Observe que la suma de las fracciones molares de los dos componentes en la solución es igual a 1:

$$\chi_{\text{soluto}} + \chi_{\text{solvente}} = 0.00203 + 0.998 = 1.000$$

En el capítulo 6 vimos que la ley del gas ideal sólo es válida para el gas ideal. En cierta forma, las ecuaciones que usaremos para describir las propiedades coligativas de las soluciones sólo son válidas para **soluciones ideales**. Una solución ideal es aquella en que las fuerzas que mantienen unidas a las partículas de soluto son iguales a las que mantienen unidas a las partículas de solvente, y también son iguales a las fuerzas de atracción entre las partículas de soluto y solvente de la solución. Por consiguiente, las fuerzas de atracción que se deben romper en el soluto puro y en el solvente puro son iguales a las fuerzas que se forman entre las partículas de soluto y de solvente en la solución. Esto da como resultado un cambio de entalpía igual a cero del proceso de solución (fuerzas que se rompen = fuerzas que se forman). No es el caso de la mayor parte de las soluciones reales. En consecuencia, las ecuaciones que deduciremos para describir las propiedades coligativas serán buenas aproximaciones para las soluciones reales, pero no serán exactas.

## 8A.2 DESCENSO DE LA PRESIÓN PARCIAL DE UN SOLVENTE

Una de las propiedades de los líquidos que describimos en el capítulo 8 fue la presión de vapor, que es la presión de un vapor en equilibrio con su líquido. Cuando se agrega un soluto a un solvente líquido hay un descenso de la presión que ejerce el vapor del solvente sobre la solución.[3] Definiremos a $P°$ como la presión del vapor del líquido puro, el solvente (es decir, su presión de vapor), y a $P$ como la presión ejercida por el vapor del solvente sobre una solución.

$P°$ = presión de vapor del líquido puro o solvente
$P$ = presión parcial del solvente en una solución

$$\underbrace{P}_{\text{Presión parcial del solvente sobre una solución}} < \underbrace{P°}_{\text{Presión de vapor sobre el solvente puro}}$$

Francois–Marie Raoult demostró, entre 1887 y 1888, que la presión del solvente sobre una solución es igual a la fracción mol del solvente multiplicada por la presión de vapor del solvente puro. A esta ecuación se le llama **ley de Raoult**.

$$\underbrace{P}_{\text{Presión parcial del solvente sobre una solución}} = \chi_{\text{solvente}} \underbrace{P°}_{\text{Presión de vapor sobre el solvente puro}}$$

Cuando el solvente es puro, su fracción mol es igual a 1 y $P$ es igual a $P°$. Al disminuir la fracción mol del solvente, su presión parcial sobre la solución también disminuye.

Supondremos, por el momento, que el solvente es el único componente de una solución que es lo bastante volátil como para tener una presión de vapor medible. Este sería el caso, por ejemplo, de una solución de sal común, NaCl, disuelta en agua. La presión parcial de la solución será igual a la presión producida por el solvente que sale de la solución. La ley de Raoult dice que la diferencia entre la presión de vapor del solvente puro y la de la solución aumenta al disminuir la fracción mol del solvente.

Observamos que la presión de vapor de un solvente no es una propiedad coligativa. Sólo el *cambio de presión de vapor* debido a la adición de un soluto a un solvente se puede considerar entre las propiedades coligativas de una solución.

Cuando se agrega un soluto a un solvente puro, el cambio de presión parcial del solvente sobre la solución es igual a la diferencia entre la presión de vapor del solvente puro y la que ejerce el solvente sobre la solución.

$$\Delta P = P° - P$$

Al sustituir la ley de Raoult en la ecuación de arriba se obtiene el siguiente resultado:

$$\Delta P = P° - \chi_{\text{solvente}} P° = (1 - \chi_{\text{solvente}}) P°$$

Se puede simplificar la ecuación con la relación entre las fracciones molares del soluto y del solvente:

$$\chi_{\text{soluto}} + \chi_{\text{solvente}} = 1$$

[3] Una solución tiene mayor entropía, o está más desordenada que un solvente puro. En el capítulo 13.

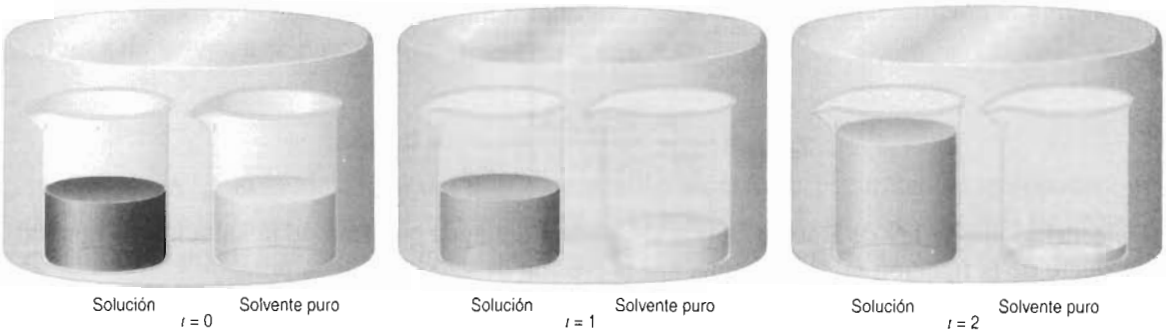



**FIGURA 8A.1** Al efectuarse la evaporación, el recipiente sellado se llena con el vapor del solvente. A causa de la diferencia de las presiones parciales del solvente sobre el solvente puro y sobre la solución, el vaso que contiene al solvente puro baja de nivel mientras que el vapor se condensa en el vaso que contiene la solución.

Al sustituir esta ecuación en la que define a $\Delta P$ se obtiene otra forma de la ley de Raoult:

$$\Delta P = \chi_{\text{soluto}} P^{\circ}$$

Esta ecuación nos recuerda que, para una solución ideal, a medida que se disuelve más soluto en el solvente, aumenta el cambio de la presión de vapor de éste, $\Delta P$.

Una de las consecuencias del descenso de presión de vapor de los solventes, causado por los solutos, se puede ver en la figura 8A.1. Se ve un vaso que contiene un solvente puro, y otro vaso que contiene una solución con un soluto no volátil. Ambos vasos están dentro de un recipiente sellado. El solvente puro y el de la solución comienzan a evaporarse y tratan de establecer el equilibrio entre las fases líquida y de vapor. Sin embargo, la presión de vapor que corresponde al solvente puro es mayor que la que ejerce el solvente en la solución. Esta diferencia de presiones originará la condensación del vapor en la superficie de la solución. A medida que pase el tiempo, el solvente se evaporará del vaso con solvente puro, y se condensará en el que contiene la solución. En general, un solvente pasará de una zona en la que la presión parcial de su vapor sea alta, hacia una en que sea baja.

Las soluciones que contienen un soluto *volátil* no sólo tendrán una presión parcial correspondiente al solvente, sino también la que corresponde al soluto.

## Ejercicio 8A.2

Se prepara una solución mezclando 500 mL de etanol, $C_2H_6O$, con 500 mL de agua a 25°C. Las presiones de vapor del agua pura y etanol puro, a esa temperatura, son 23.76 y 59.76 mmHg, respectivamente. Las densidades del agua y el etanol a 25°C son 0.9971 y 0.786 g/mL, respectivamente. Determine la presión parcial debida a cada componente de la solución, y la presión total.

**Solución**

Comenzaremos calculando la cantidad de moles de cada componente en la solución.

$$500 \text{ mL } H_2O \times \frac{0.9971 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mL } H_2O} \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18.02 \text{ g } H_2O} = 27.7 \text{ mol } H_2O$$

$$500 \text{ mL } C_2H_6O \times \frac{0.786 \text{ g } C_2H_6O}{1 \text{ mL } C_2H_6O} \times \frac{1 \text{ mol } C_2H_6O}{46.07 \text{ g } C_2H_6O} = 8.53 \text{ mol } C_2H_6O$$

A continuación, calculamos las fracciones mol de los dos componentes de la solución.

$$\chi_{\text{agua}} = \frac{27.7 \text{ mol}}{27.7 \text{ mol} + 8.53 \text{ mol}} = 0.765$$

$$\chi_{\text{etanol}} = \frac{8.53 \text{ mol}}{27.7 \text{ mol} + 8.53 \text{ mol}} = 0.235$$

De acuerdo con la ley de Raoult, la presión parcial del agua que sale de la solución es igual al producto de la fracción molar del agua por la presión de vapor del agua pura:

$$P_{\text{agua}} = \chi_{\text{agua}} P^{\circ}_{\text{agua}} = (0.765)(23.76 \text{ mmHg}) = 18.2 \text{ mmHg}$$

La presión parcial del etanol se calcula en la misma forma:

$$P_{\text{etanol}} = \chi_{\text{etanol}} P^{\circ}_{\text{etanol}} = (0.235)(59.76 \text{ mmHg}) = 14.0 \text{ mmHg}$$

La presión total de los gases que escapan de la solución es igual a la suma de las presiones parciales de los dos gases:

$$P_{\text{T}} = P_{\text{agua}} + P_{\text{etanol}} = 32.2 \text{ mmHg}$$

Aunque la solución es una mezcla de 50:50 en volumen, un poco más de las tres cuartas partes de las partículas en ella son moléculas de agua. Esto da como resultado que la presión total de la solución se parezca más a la presión de vapor del agua pura que a la del etanol puro. Además, el cambio de presión parcial del etanol es mucho mayor que para el agua.

## 8A.3 ELEVACIÓN DEL PUNTO DE EBULLICIÓN

En este capítulo describimos cómo se puede hacer hervir un líquido, calentándolo para aumentar su presión de vapor hasta igualarla con la presión que actúa sobre la superficie del líquido. Si se agrega un soluto no volátil al líquido puro, la presión de vapor resultante, del solvente sobre la solución, se reducirá. Esto quiere decir que será necesario incrementar todavía más la temperatura para que la presión del vapor del solvente sea igual a la presión sobre la superficie de la solución. En consecuencia, el punto de ebullición de una solución será mayor que el del solvente puro. A la diferencia de temperaturas se le llama elevación del punto de ebullición.

Ya que los cambios de punto de ebullición del solvente, $\Delta T_{\text{BP}}$, que se presentan al agregarle un soluto, son consecuencia de cambios en la presión parcial del solvente, la magnitud del cambio en el punto de ebullición también es proporcional a la fracción mol del soluto.

En soluciones muy diluidas, la fracción mol del soluto es proporcional a la molalidad de la solución. Se define a la molalidad, $m$, como la cantidad de moles de soluto por kilogramo de solvente:

$$m = \frac{\text{mol de soluto}}{\text{kg de solvente}}$$

La molalidad se parece a la molaridad, pero el denominador se expresa en *kilogramos* de *solvente*, y no en *litros de solución*. Tiene una ventaja importante sobre la molaridad. La molaridad de una solución acuosa cambia con su temperatura, porque la densidad del agua es función de la temperatura. La molalidad de una solución no cambia con la temperatura, porque se define en función de la masa del solvente, y no de su volumen.

La ecuación que describe la magnitud de la elevación del punto de ebullición al agregar un soluto a un solvente se puede expresar como sigue:

$$\Delta T_{PE} = k_b m$$

En ella, $\Delta T_{PE}$ es la **elevación del punto de ebullición**, esto es, el cambio de temperatura de ebullición que hay cuando un soluto se disuelve en el solvente, y $k_b$ es una constante de proporcionalidad, llamada *constante molal de elevación del punto de ebullición* del solvente. En la tabla 8A.1 se ven los valores de las constantes molales de elevación del punto de ebullición para algunos solventes.

**TABLA 8A.1 Constantes de descenso del punto de congelación y de elevación del punto de ebullición**

| *Compuesto* | *Punto de congelación (°C)* | $K_f$ *(°C/m)* |
|---|---|---|
| Agua | 0 | 1.853 |
| Ácido acético | 16.66 | 3.90 |
| Benceno | 5.53 | 5.12 |
| *p*-Xileno | 13.26 | 4.3 |
| Naftaleno | 80.29 | 6.94 |
| Ciclohexano | 6.54 | 20.0 |
| Tetracloruro de carbono | –22.95 | 29.8 |
| Alcanfor | 179.8 | 40 |
| *Compuesto* | *Punto de ebullición (°C)* | $K_b$ *(°C/m)* |
| Agua | 0 | 1.853 |
| Éter etílico | 34.55 | 2.02 |
| Disulfuro de carbono | 46.23 | 2.35 |
| Benzeno | 80.10 | 2.53 |
| Tetracloruro de carbono | 76.75 | 5.03 |
| Alcanfor | 207.42 | 5.95 |

Como las propiedades coligativas sólo dependen de la cantidad de partículas en solución, se pueden usar en el laboratorio para determinar masas moleculares.

## Ejercicio 8A.3

¿Cómo se sabe que la forma más común del azufre está en forma de moléculas de $S_8$? Calcule la masa molecular del azufre, si se disuelven 35.5 gramos de él en 100 gramos de $CS_2$, produciendo una solución cuyo punto de ebullición es 49.48°C.

### Solución

No es obvia la relación entre el punto de ebullición de la solución y la masa molecular del azufre. De esta manera, hay que comenzar preguntando: ¿qué conocemos del problema? Podríamos comenzar trazando una figura, como la 8A.2, que nos ayude a organizar los datos del problema.

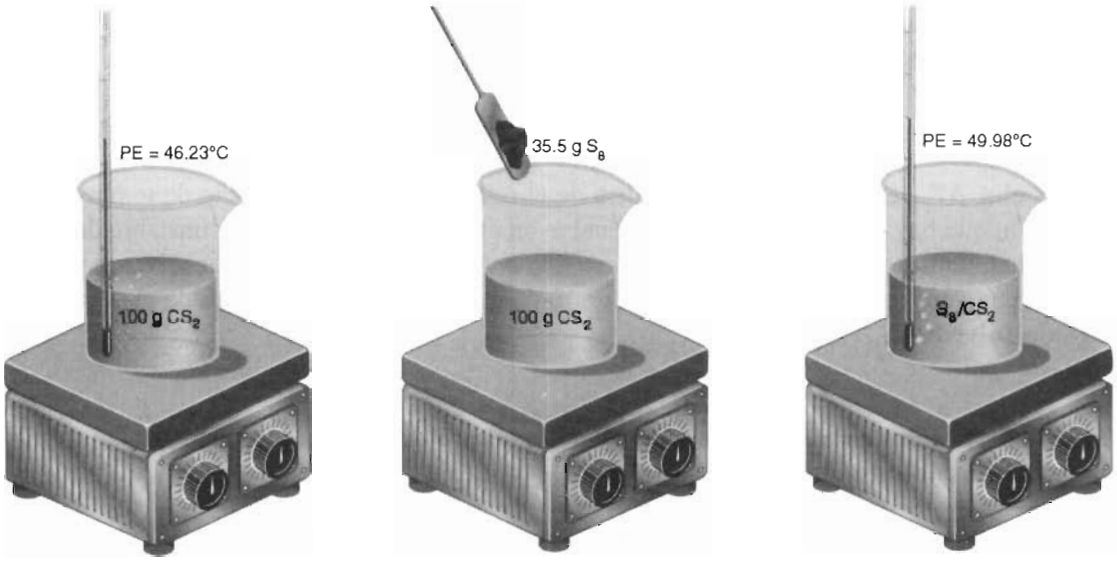



**FIGURA 8A.2** Diagrama para el ejercicio 8A.3, donde se disuelven 35.5 g de $S_8$ en 100 g de $CS_2$.

Conocemos el punto de ebullición de la solución, así que podríamos comenzar buscando el punto de ebullición del solvente puro, para calcular la elevación que se produce cuando se disuelve azufre en el $CS_2$.

$$\Delta T_{PE} = 49.48°C - 46.23°C = 3.25°C$$

También sabemos que el cambio del punto de ebullición es proporcional a la molalidad de la solución:

$$\Delta T_{PE} = k_b m$$

Como conocemos el cambio en el punto de ebullición, $\Delta T_{PE}$, y como se puede encontrar la constante de elevación de punto de ebullición, $k_b$, en una tabla, podríamos tratar de calcular la molalidad de la solución:

$$m = \frac{\Delta T_{PE}}{k_b} = \frac{3.25°\cancel{C}}{2.35°\cancel{C}/m} = 1.38\ m$$

Al tratar de llegar a la solución de un problema, se recomienda considerar, en forma periódica, a qué se ha llegado. En este punto conocemos la molalidad de la solución, y la masa del solvente que se usó para preparar la solución. Así, podemos calcular la cantidad de moles de azufre presentes en la solución con disulfuro de carbono:

$$\frac{1.38 \text{ mol de azufre}}{1000 \text{ g } \cancel{CS_2}} \times 100.0 \text{ g } \cancel{CS_2} = 0.138 \text{ mol de azufre}$$

Ahora conocemos la cantidad de moles de azufre en la solución, y la masa del azufre. Con esos datos podemos calcular la cantidad de gramos por mol de azufre.

$$\frac{35.5 \text{ g}}{0.138 \text{ mol}} = 257 \text{ g/mol}$$

En la tabla periódica vemos que la masa atómica del azufre es de 32.07 g/mol de átomos de azufre. Si dividimos la masa de una mol de moléculas de azufre entre la masa atómica, veremos que una molécula de azufre debe contener 8 átomos de azufre.

$$\frac{257 \text{ g/mol}}{32.07 \text{ g/mol}} = 8.01 \text{ átomos de azufre por molécula}$$

## 8A.4 DESCENSO DEL PUNTO DE CONGELACIÓN

Se observa que al agregar un soluto a un solvente, el punto de congelación de la solución es menor que el del solvente puro.

Como ejemplo de la utilidad del descenso del punto de congelación está el de agregar sal al hielo, para disminuir la temperatura de fusión del hielo cuando se preparan helados caseros. También tenemos el ejemplo de salar las carreteras, para evitar la formación de hielo en ellas durante el invierno.

Se puede escribir una ecuación parecida a la de la elevación del punto de ebullición, para describir lo que sucede con el punto de congelación (o punto de fusión) de un solvente, cuando se agrega un soluto a un solvente:

$$\Delta T_{PF} = -k_f m$$

En la ecuación, $\Delta T_{PF}$ es el **descenso del punto de congelación**, esto es, el cambio del punto de congelación que hay cuando el soluto se disuelve en el solvente, y $k_f$ es la *constante molal de descenso del punto de congelación* para el solvente. En esta ecuación se usa un signo negativo para indicar que el punto de congelación del solvente disminuye cuando se le agrega un soluto.

### Ejercicio 8A.4

Determine la masa molecular del ácido acético, si una solución de 30.0 g de este ácido en 1000 g de agua se congela a –0.93°C. ¿Concuerdan los resultados con la hipótesis que la fórmula del ácido acético es $CH_3CO_2H$?

**Solución**

El descenso del punto de congelación de la solución es igual a la diferencia entre los puntos de congelación de la solución, –0.93°C, y del agua pura, 0°C:

$$\Delta T_{PF} = -0.93°C - 0.0°C = -0.93°C$$

Ahora pasemos a la ecuación de la relación entre el descenso del punto de congelación y molalidad de la solución:

$$\Delta T_{PF} = -k_f m$$

Como conocemos el cambio del punto de congelación, y en vista de que podemos conocer la constante de descenso del punto de congelación del agua en la tabla 8A.1, contamos con los datos suficientes para calcular la molalidad de la solución:

$$m = -\frac{\Delta T_{PF}}{K_f} = \frac{0.93°\cancel{C}}{1.853°\cancel{C}/m} = 0.50\ m$$

Llegados a este punto podríamos regresar al enunciado del problema, para ver si hemos avanzado hacia la respuesta. Según el cálculo, hay 0.50 moles de ácido acético por kilogramo de solvente. El problema dice que hay 30.0 gramos de ácido acético por 1000 g de solvente. En vista de que conocemos tanto la cantidad de gramos como la cantidad de moles de ácido acético en la muestra, podremos calcular la masa molecular del ácido acético.

$$\frac{30.0\ \text{g}}{0.50\ \text{mol}} = 60\ \text{g/mol}$$

Los resultados del experimento concuerdan bien con la masa molecular, 60.05 g/mol, que tiene el ácido acético, con su fórmula $CH_3CO_2H$.

## Ejercicio 8A.5

Explique por qué el descenso del punto de congelación de una solución 0.100 *m* de HCl en benceno es 0.512°C, mientras que una solución 0.100 *m* de HCl en agua tiene un descenso del punto de congelación de 0.369°C.

**Solución**

Podemos deducir el cambio en puntos de congelación que deben tener las soluciones, a partir de las constantes de descenso del punto de congelación para los solventes y la molalidad de las soluciones. Para el benceno, los resultados del cálculo concuerdan con el valor experimental:

$$\Delta T_{PF} = -k_f m = -(5.12°\text{C}/\cancel{m})(0.100\ \cancel{m}) = -\ 0.512°\text{C}$$

Sin embargo, para el agua se obtiene un valor esperado de descenso del punto de congelación que es la mitad del valor observado:

$$\Delta T_{PF} = -k_f m = -(1.853°\text{C}/\cancel{m})(0.100\ \cancel{m}) = -\ 0.185°\text{C}$$

Para explicar estos resultados conviene recordar que las propiedades coligativas dependen de la cantidad relativa de partículas de soluto en una solución, y no de su identidad. Si el ácido se disocia (es decir, se desintegra en sus iones) en forma apreciable, la solución contendrá más partículas de soluto que las que cabe esperar por su molalidad.

Si el HCl se disocia totalmente en el agua, la concentración total de partículas de soluto, en este caso iones $H^+$ y $Cl^-$, en la solución, será el doble que la molalidad. El descenso del punto de congelación de la solución será, entonces, el doble que el cambio que se observaría si no se disociara el HCl.

$$\text{HCl}(g) \xrightarrow{H_2O} \text{H}^+\ (ac) + \text{Cl}^-(ac)$$

Si suponemos que el HCl 0.100 *m* se disocia y forma iones $H^+$ y $Cl^-$ en el agua, el descenso del punto de ebullición de la solución debería ser –0.371°C, un poco mayor que lo que se observa experimentalmente.

$$\Delta T_{PF} = -k_f m = -(1.853°\text{C}/\cancel{m})(2 \times 0.100\ \cancel{m}) = -\ 0.371°\text{C}$$

Este ejercicio parece indicar que el HCl no se disocia en sus iones al disolverse en benceno, pero al disolverse en agua se disocia en forma más o menos cuantitativa.

Jacobus Henricus van't Hoff introdujo, en 1884, otro término en las ecuaciones de descenso del punto de congelación y elevación del punto de ebullición, para explicar las propiedades coligativas de soluciones de compuestos que se disocian al disolverse en agua:

$$\Delta T_{PF} = -k_f(i)m$$

Al sustituir el valor experimental del descenso del punto de congelación de una solución de HCl 0.100 *m*, se obtiene un valor de 1.99 para el término *i*. Si el HCl no se disociara en agua, *i* sería 1. Si se disociara por completo, *i* sería 2. El valor experimental de 1.99 parece indicar que en la solución se disocia más o menos el 99% de las moléculas de HCl.

## PROBLEMAS

### Descenso de la presión de vapor

8A.1. Deduzca lo que sucede con la rapidez de evaporación del agua en un recipiente abierto cuando se disuelve sal en ella, y explique por qué cambia la rapidez de evaporación.

8A.2. Si se coloca un recipiente de agua pura (I) y uno de solución saturada de azúcar en agua (II), dentro de una campana sellada, el nivel del agua en el vaso I bajará con lentitud, y el de la solución de azúcar en el vaso II aumentará con lentitud. Explique por qué.

8A.3. Explique por qué la presión de vapor de un líquido a determinada temperatura no es una propiedad coligativa, pero el cambio de presión parcial del líquido al agregarle un soluto sí es una propiedad coligativa.

### Elevación del punto de ebullición y descenso del punto de congelación

8A.4. Explique por qué sucede el descenso de presión de vapor de un solvente cuando se le agrega un soluto, y ese descenso origina un aumento del punto de ebullición del solvente.

8A.5. ¿Cuál es el cambio en la presión de vapor de un solvente cuando se le agrega un soluto?

8A.6. Deduzca la forma de una gráfica del punto de congelación de una solución, en función de su molalidad.

8A.7. Explique por qué se agrega sal al hielo que rodea a la vasija en la que se prepara un helado.

8A.8. Explique por qué en muchas partes se riega sal en las carreteras heladas.

8A.9. Compare los valores de $k_f$ y $k_b$ para el agua, benceno, tetracloruro de carbono y alcanfor. Explique por qué las mediciones de masa molecular con base en el descenso del punto de congelación pueden ser más exactas que las basadas en la elevación del punto de ebullición.

### Propiedades coligativas: cálculos

8A.10. ¿Cuál es el punto de congelación aproximado de una solución saturada de cafeína, $C_8H_{10}O_8N_4 \cdot H_2O$, en agua, si se necesitan 45.6 gramos de agua para disolver 1.00 gramo de cafeína?

8A.11. Una solución de ácido sulfúrico 0.100 *m* en agua se congela a –0.371°C. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones concuerda con este dato?

a) El $H_2SO_4$ no se disocia en agua.
b) El $H_2SO_4$ se disocia en agua y forma los iones $H^+$ y $HSO_4^-$.
c) El $H_2SO_4$ se disocia en agua y forma dos iones $H^+$ y un ion $SO_4^{2-}$.
d) El $H_2SO_4$ se disocia en agua y forma moléculas de $(H_2SO_4)_2$.

8A.12. En el "consejo de la semana" de un diario local se menciona usar un fertilizante, como nitrato de amonio o sulfato de amonio, en lugar de la sal, para fundir la nieve y el hielo en las banquetas o guarniciones, porque la sal puede dañar a los prados. ¿Cuál de los siguientes compuestos tendría el mayor descenso de punto de congelación al disolver 100 gramos en 1 kilogramo de agua?

a) NaCl b) $NH_4NO_3$ c) $(NH_4)_2SO_4$

8A.13. El *p*–diclorobenceno, PDCB, está sustituyendo al naftaleno como ingrediente activo de las bolas de naftalina. Calcule el $k_f$ del alcanfor, si una solución de PDCB 0.260 *m* en él hace bajar el punto de congelación en 9.8°C.

8A.14. Si una solución acuosa hierve a 100.50°C, ¿a qué temperatura se congela?

8A.15. ¿Cuál es el punto de ebullición de una solución de 10.0 gramos de $P_4$ en 25.0 g de disulfuro de carbono?

8A.16. Por lo general se supone que sales como el KCl se disocian por completo al disolverse en agua:

$$KCl(s) \xrightarrow{H_2O} K^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Calcule el porcentaje de KCl que se disocia en realidad en el agua, si el punto de congelación de una solución 0.100 *m* de la sal en agua es –0.345°C.

8A.17. Calcule el punto de congelación de una solución de ácido acético 0.100 *m* en agua, si se ioniza el 1.33% de las moléculas de $CH_3CO_2H$ en la solución.

CAPÍTULO

# 9

# SÓLIDOS

9.1 Sólidos
9.2 Sólidos moleculares y cristalinos covalentes
9.3 Sólidos iónicos
9.4 Sólidos metálicos
9.5 Propiedades físicas debidas a la estructura de los metales
9.6 Semimetales (o metaloides)
9.7 La búsqueda de materiales nuevos
***Investigación en la década de 1990:*** *Búsqueda de superconductores de alta temperatura*
9.8 La estructura de los metales y otros sólidos monoatómicos
9.9 Los números de coordinación y las estructuras de los metales
9.10 Celdas unitarias: la unidad repetitiva más simple en un cristal
9.11 Medición de la distancia entre partículas en una celda unitaria
9.12 Determinación de la celda unitaria de un cristal
9.13 Cálculo del tamaño de un átomo o ion

## 9.1 SÓLIDOS

Los sólidos se pueden clasificar en tres categorías, con base en la forma en que las partículas se empacan entre sí. Los **sólidos cristalinos** son los análogos tridimensionales de un muro de ladrillo. Tienen una estructura regular, en la que las partículas se empacan en forma repetitiva, de una a otra fila y de una a otra capa, de una orilla del sólido a la otra. Los **sólidos amorfos** (literalmente "sólidos sin forma") tienen una estructura aleatoria con poco orden extensivo, como por ejemplo el vidrio. Muchos sólidos, como el aluminio y el acero, tienen una estructura que está entre los dos extremos anteriores. Esos **sólidos policristalinos** son agregados de gran cantidad de pequeños cristales que están ordenados al azar, pero que dentro de ellos la estructura es regular.

También se pueden clasificar los sólidos con base en las fuerzas que mantienen unidas a sus partículas. Con este método se dividen en moleculares, cristalinos covalentes, iónicos o metálicos. Como se vio en el capítulo 5, se puede recurrir a un triángulo de tipos de enlace para mostrar cómo las electronegatividades y las diferencias de electronegatividades pueden determinar si el tipo de enlace entre los átomos es iónico, metálico o covalente. El triángulo de la figura 9.1 ilustra que el enlace en el cesio elemental es metálico, que el fluoruro de cesio contiene enlaces iónicos, y que el flúor elemental tiene enlaces covalentes. Con frecuencia se imagina uno a los

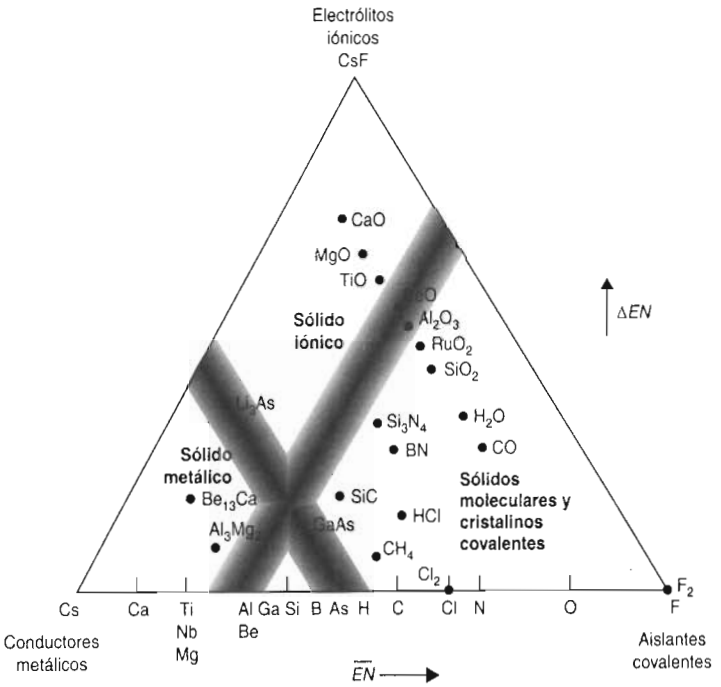



**FIGURA 9.1** Triángulo de tipos de enlace para algunos compuestos. Con estos triángulos se pueden clasificar los sólidos en moleculares, cristalinos covalentes, iónicos o metálicos.

enlaces iónicos y covalentes como si fueran los extremos opuestos de un modelo bidimensional de enlace, en el que los compuestos que forman enlaces polares están entre los dos extremos.

Iónico . . . polar . . . covalente

En realidad hay tres tipos de enlaces entre átomos adyacentes: iónicos, covalentes y metálicos. Los no metales se combinan formando elementos y compuestos que contienen enlaces covalentes, principalmente, como en el $F_2$, HCl y $CH_4$. Los metales se combinan con los no metales y forman sales, como el CsF y el CaO, que se mantienen unidos principalmente con enlaces iónicos. La fuerza de atracción entre los átomos de los metales, como el cobre, o entre los átomos de las aleaciones, como en el latón y el bronce, o en los compuestos intermoleculares, como el $Li_3As$, son enlaces metálicos, principalmente. Se puede clasificar un sólido por el tipo de enlace en él; así, si se puede localizar un compuesto en un triángulo de tipos de enlace, se pueden deducir sus propiedades.

## 9.2 SÓLIDOS MOLECULARES Y CRISTALINOS COVALENTES

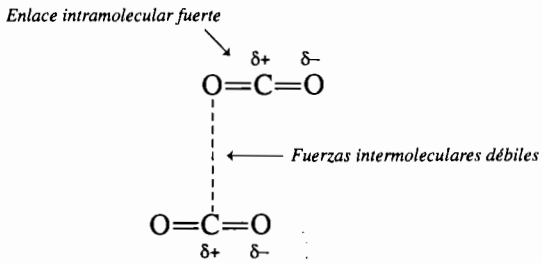
### Sólidos moleculares

El yodo, $I_2$, con el que se prepara el antiséptico llamado tintura de yodo, o el azúcar de caña, $C_{12}H_{22}O_{11}$, en una azucarera, o el polietileno con el que se fabrican las bolsas para basura, tienen una cosa en común: son ejemplos de compuestos que son **sólidos moleculares** a temperatura ambiente. El agua y el bromo son líquidos que forman sólidos moleculares cuando se enfrían: el $H_2O$ se congela a 0°C y el $Br_2$ a –7°C. Hay muchas sustancias que son gaseosas a temperatura ambiente, que forman sólidos moleculares cuando se enfrían lo suficiente: el $F_2$, que está en el extremo derecho del triángulo de tipos de enlace de la figura 9.1, se congela y forma un sólido molecular a –220°C.

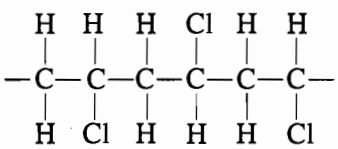
Los sólidos moleculares contienen fuerzas tanto *intramoleculares* como *intermoleculares*. Los átomos en las moléculas individuales están unidos por enlaces intermoleculares relativamen-

te fuertes. En consecuencia, los sólidos moleculares están formados por moléculas que contienen enlaces covalentes, y están en la región covalente de un triángulo de tipos de enlace. Las moléculas que contienen enlaces covalentes están unidas por fuerzas intermoleculares, que son mucho más débiles. Por esta razón los sólidos moleculares son, con frecuencia, sustancias suaves y con bajos puntos de fusión.

El hielo seco, que es dióxido de carbono sólido, es un ejemplo perfecto de sólido molecular. Las fuerzas de van der Waals que mantienen unidas a las moléculas de $CO_2$ son suficientemente débiles como para que a –78 °C el hielo seco se **sublime**: pasa en forma directa de la fase sólida a la fase gaseosa.




Los cambios en la magnitud de las fuerzas de van der Waals que mantienen unidos a los sólidos moleculares pueden tener consecuencias importantes para las propiedades del sólido. El polietileno $(—CH_2—CH_2—)_n$ es un plástico suave que se funde a temperaturas relativamente bajas. Al remplazar uno de los hidrógenos de cualquier átomo de carbono por un átomo de cloro se produce un plástico llamado policloruro de vinilo, cloruro de polivinilo o PVC, con la suficiente dureza como para fabricar tubos de plástico, que están remplazando paulatinamente a los tubos metálicos en las instalaciones sanitarias.



*Cloruro de polivinilo o PVC*

Gran parte de la solidez del PVC se puede atribuir a las fuerzas de van der Waals de atracción entre las cadenas de $(—CH_2—CHCl—)_n$ que forman el sólido. A partir del policloruro de vinilo $(—CH_2—CHCl—)_n$ y del policloruro de vinilideno $(—CH_2—CCl_2—)_n$, se forma una sustancia que tiene el nombre comercial de Sarán. El mismo aumento en la fuerza de atracción entre cadenas que hace que el PVC sea más duro que el polietileno, hace que una película delgada de Sarán tenga tendencia a ser atraída por sí misma. Por tanto, la envoltura de Sarán se adhiere a sí misma, mientras que las bolsas de polietileno para emparedados no lo hacen.

La familia de sustancias llamada *halógenos*, el $F_2$, $Cl_2$, $Br_2$ e $I_2$, puede servir como base para comprender el efecto de las diferencias de magnitud de las fuerzas intermoleculares sobre las propiedades de un sólido molecular. Por ejemplo, el cloro, que existe en forma de moléculas diatómicas de $Cl_2$ en fase gaseosa a temperatura ambiente. Cuando se enfría el gas, la energía cinética promedio de esas moléculas disminuye. Al reducirse el movimiento de las moléculas, la fuerza de atracción entre ellas tiene la suficiente magnitud para mantenerlas unidas y el gas se condensa y forma un líquido. A mayor enfriamiento, el líquido se transforma en un sólido molecular, de acuerdo con su posición en el triángulo de tipos de enlace (Fig. 9.1).

La unidad sobre la que se forma el sólido sigue siendo la molécula diatómica de $Cl_2$. El enlace covalente que une a un átomo de cloro con otro en el $Cl_2$ es relativamente fuerte, de más o menos 243 kJ/mol. Las fuerzas intermoleculares que unen a una molécula de $Cl_2$ con otra son mucho menores, sólo de unos 18 kJ/mol. Así, las fuerzas intermoleculares responsables de la formación del sólido son muy distintas de los enlaces intramoleculares.

Como la molécula de $Cl_2$ no tiene momento dipolar, las fuerzas intermoleculares que mantienen juntas a las moléculas de $Cl_2$ sólo se deben a fuerzas dipolo inducido-dipolo inducido, o de dispersión. Las fuerzas de dispersión son no direccionales, y las moléculas se agrupan en el sólido con la geometría que les permita acercarse entre sí todo lo posible.

Las moléculas covalentes que tienen momento dipolar, como las de HCl y HBr, también forman una estructura de sólido molecular (Fig. 9.1) que les permita empacarse todo lo posible. Sin embargo, las moléculas polares también tienen un componente direccional de las fuerzas intermoleculares llamadas interacciones dipolo-dipolo. Esa fuerza controla la orientación de las moléculas de HCl y HBr al empacarse, de tal manera que el extremo negativo de un dipolo se orienta hacia el extremo positivo de otro.

La principal diferencia entre las fases sólida y líquida en las moléculas covalentes es el orden regular de *empaquetamiento* en el sólido, en comparación con la estructura aleatoria del líquido. Por ejemplo, consideremos el caso del hielo. Las moléculas individuales de $H_2O$ en el sólido molecular se mantienen juntas por una combinación de fuerzas dipolares, de dispersión y de puentes de hidrógeno. Para estimar la magnitud relativa de las fuerzas intermoleculares resultantes se pueden usar dos parámetros: el punto de fusión del compuesto y su entalpía de fusión, $\Delta H_{fus}$. El punto de fusión, como vimos en la sección 8.6, es la temperatura a la que se funde el sólido a presión atmosférica. La entalpía de fusión es el calor que se requiere para fundir la sustancia, en kilojoules por mol para la reacción tal como se representa en su ecuación. La entalpía de fusión del $H_2O$ es relativamente pequeña, sólo de 6.00 $kJ/mol_{reac}$ ($H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$). Es sólo una pequeña fracción de la magnitud de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua, porque al fundirse el sólido no se rompen todos esos puentes, sino sólo algunos. Para romper todos los puentes de hidrógeno hay que hervir el agua; la entalpía de evaporación del $H_2O$ es de 40.88 $kJ/mol_{reac}$ ($H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$) en el punto de ebullición.

Los puntos de fusión y las entalpías de fusión son medidas adecuadas de las magnitudes de las interacciones intermoleculares que mantienen unidos a los sólidos moleculares. La tabla 9.1 muestra estos puntos y entalpías para los halógenos. Las únicas fuerzas que mantienen unidos a los cristales son las fuerzas de dispersión. Ya que esas fuerzas dependen de la cantidad de electrones, al aumentar el tamaño de los átomos deben incrementarse también las interacciones de fuerza de dispersión. Esto se refleja tanto en el punto de fusión como en la entalpía de fusión, que crecen al elevarse el peso molecular.

**TABLA 9.1 Puntos de fusión y entalpías de fusión de los halógenos**

| *Halógeno* | *Masa molecular (g/mol)* | *PF (°C)* | $\Delta H_{fus}$ *(kJ/mol$_{reac}$)* |
|---|---|---|---|
| $F_2$ | 38 | –219.6 | 0.51 |
| $Cl_2$ | 71 | –101 | 6.41 |
| $Br_2$ | 160 | –7.2 | 10.8 |
| $I_2$ | 254 | 112.9 | 15.3 |

El efecto de agregar las interacciones dipolo-dipolo, y las de puente de hidrógeno, a las fuerzas intermoleculares que mantienen unidas a las moléculas, se puede ver en los datos de la tabla 9.2. En los tres compuestos existen fuerzas de dispersión y dipolares. Dos de los compuestos, $H_2O$ y $CH_3OH$, también forman puentes de hidrógeno. A medida que la cantidad de átomos de hidrógeno que pueden formar puentes de hidrógeno aumenta de 0 en el $CH_3OCH_3$ hasta uno por molécula en el $CH_3OH$, y después a dos por molécula en el $H_2O$, hay un incremento apreciable en el punto de fusión. La entalpía de fusión está determinada por las fuerzas intermoleculares de atracción. La cantidad de electrones, y en consecuencia la polarizabilidad de los compuestos, disminuye desde el $CH_3OCH_3$ hasta el $H_2O$, pasando por el $CH_3OH$, y cabría esperar que el agua

tuviera la entalpía de fusión mínima. El hecho de que tenga la mayor entalpía de fusión indica la gran influencia de los puentes de hidrógeno.

**TABLA 9.2 Puntos de fusión y entalpías de fusión**

| *Compuesto* | *Masa molecular (g/mol)* | *PF (°C)* | $\Delta H_{fus}$ *(kJ/mol$_{reac}$)* |
|---|---|---|---|
| $CH_3OCH_3$ | 46 | −141.5 | 4.94 |
| $CH_3OH$ | 32 | −97.9 | 3.18 |
| $H_2O$ | 18 | 0 | 6.00 |

### Sólidos covalentes cristalinos

Los **sólidos covalentes cristalinos** son sustancias, como el diamante, cuyos cristales se pueden considerar como una sola molécula gigante formada de una cantidad casi infinita de enlaces covalentes. Cada átomo de carbono en el diamante tiene enlaces covalentes con cuatro átomos más de carbono, orientados hacia los vértices de un tetraedro, como se ve en la figura 9.2. Como todos los enlaces de la estructura tienen igual fuerza, el diamante es la sustancia natural más dura, y se funde a 3550°C. El cuarzo es un sólido cristalino covalente formado por moléculas de $SiO_2$ y está en la región covalente de la figura 9.1. Los sólidos covalentes cristalinos son muy duros y difíciles de fundir. Los sólidos moleculares y aquéllos están en la región covalente del triángulo de tipos de enlace. Por consiguiente, ese triángulo no se puede usar para diferenciar entre estos dos tipos de sólidos.

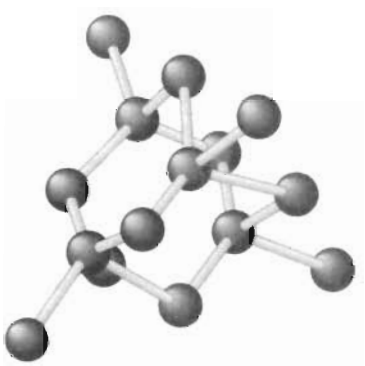


**FIGURA 9.2** Un diamante perfecto es una sola molécula en la que cada átomo de carbono está fuertemente enlazado a cuatro átomos vecinos de carbono, orientados hacia los vértices de un tetraedro.

**Pregunta de repaso**
Describa las diferencias, a escalas atómica y macroscópica, entre los sólidos moleculares y los sólidos cristalinos covalentes.

## 9.3 SÓLIDOS IÓNICOS

Como se dijo en la sección 5.7, los **sólidos iónicos** son sales, como el NaCl, que se mantienen unidas en una red tridimensional de iones debido a la gran fuerza de atracción entre iones de carga opuesta (véase Fig. 9.3). Esa fuerza se define como sigue:

$$F = \frac{q_1 \times q_2}{r^2}$$

**FIGURA 9.3** Los compuestos iónicos están formados por una red tridimensional de iones positivos y negativos.

Como depende de la inversa del cuadrado de la distancia entre las cargas positivas y negativas, la fuerza de un enlace iónico depende de la inversa de los tamaños de los iones que forman el sólido. Cuando los iones son grandes, el enlace es relativamente débil, pero sigue siendo lo suficientemente fuerte como para asegurar que las sales tengan puntos de fusión y de ebullición bastante altos. Por ejemplo, el cloruro de sodio se funde a 801 °C y hierve a 1413 °C.

Los sólidos conservan su forma, son difíciles de comprimir y son más densos que los líquidos y los gases. Esas propiedades características parecen indicar que contienen partículas empacadas lo más compacto posible. Los compuestos iónicos forman sólidos en los que la fuerza de atracción entre los iones de carga opuesta llega al máximo al mantenerse esos iones tan cerca como pueden. Los sólidos iónicos están en la región iónica de un triángulo de tipos de enlace, como se ve en la figura 9.1.

**Pregunta de repaso**

Describa las diferencias, a escalas atómica y macroscópica, entre los sólidos moleculares y los sólidos iónicos.

Se puede comprender algo la fuerza del enlace en un compuesto iónico si se recuerda la entalpía que se requiere para desintegrar por completo la estructura de un sólido iónico, para formar iones aislados en fase gaseosa:

$$NaCl(s) \longrightarrow Na^+(g) + Cl^-(g)$$

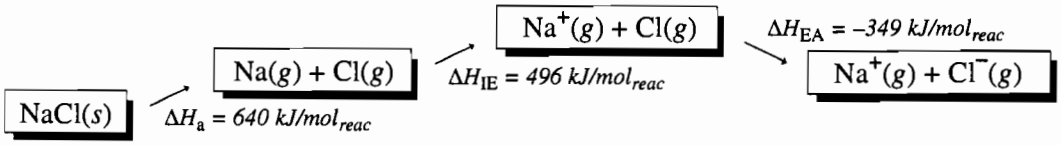
El proceso se puede visualizar transformando primero la sal en átomos de sodio y de cloro en fase gaseosa. Para esto se requieren 640 kJ/mol$_{reac}$, que es la entalpía de atomización del cloruro de sodio. Ese valor se puede calcular invirtiendo el signo de la entalpía de combinación de átomos que aparece en el apéndice B.14.

$$\boxed{NaCl(s)} \xrightarrow{\Delta H_a = 640\ kJ/mol_{reac}} \boxed{Na(g) + Cl(g)}$$

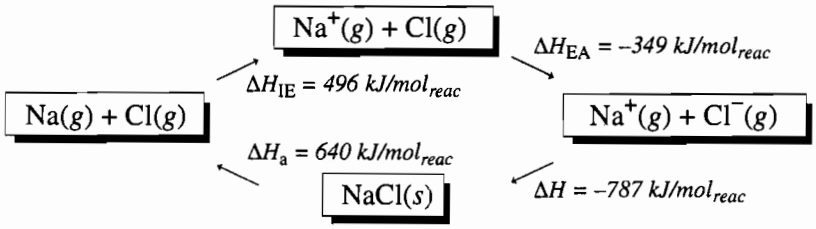
A continuación se quita un electrón al sodio, y para eso se requiere una energía igual a la de primera ionización de ese elemento:

$$\boxed{NaCl(s)} \xrightarrow{\Delta H_a = 640\ kJ/mol_{reac}} \boxed{Na(g) + Cl(g)} \xrightarrow{\Delta H_{IE} = 496\ kJ/mol_{reac}} \boxed{Na^+(g) + Cl(g)}$$

A continuación se agrega un electrón a un átomo neutro de cloro para formar un ion $Cl^-$ en fase gaseosa. La energía asociada con este paso se llama **afinidad electrónica** del elemento. Por lo general, pero no siempre, es exotérmica, porque la mayor parte de los átomos neutros ceden calor al aceptar un electrón adicional.




El ciclo termodinámico se puede cerrar juntando a los iones $Na^+$ y $Cl^-$ en fase gaseosa para formar NaCl sólido. Como la fuerza de atracción entre los iones es bastante grande, este paso es muy exotérmico:




La **energía de red** es la que se requiere para desintegrar un compuesto iónico en sus iones gaseosos. Por lo anterior, la energía de red del NaCl es +787 $kJ/mol_{reac}$.

Las energías de red de una serie de compuestos formados al combinar cada metal alcalino con cada halógeno se ven en la tabla 9.3. Observe que las energías de red de los compuestos disminuyen conforme aumenta el tamaño de los iones, debido a un incremento de la distancia entre centros de las cargas positiva y negativa. En consecuencia, se necesita menos energía para desintegrar un sólido a medida que los iones son más grandes, o se desprende menos energía cuando se forma uno de los compuestos a partir de los iones positivos y negativos correspondientes en la fase gaseosa.

**TABLA 9.3 Energías de red de los halogenuros de metales alcalinos ($kJ/mol_{reac}$)**

| | $F^-$ | $Cl^-$ | $Br^-$ | $I^-$ |
|---|---|---|---|---|
| $Li^+$ | 1046 | 861 | 818 | 762 |
| $Na^+$ | 923 | 787 | 747 | 704 |
| $K^+$ | 821 | 718 | 682 | 649 |
| $Rb^+$ | 785 | 689 | 660 | 630 |
| $Cs^+$ | 740 | 659 | 631 | 604 |

Las energías de red de los compuestos iónicos que se forman cuando uno de los metales alcalinotérreos se combina con oxígeno, para formar un óxido como el MgO y el CaO, tienen una tendencia parecida a la de los halogenuros de la tabla 9.3. Sin embargo, la energía de red para el MgO es unas 5 veces mayor que la del NaCl. Se puede explicar parte de la diferencia si se toma en cuenta que el MgO contiene, formalmente, iones con cargas de +2 y –2. Así, el producto de las cargas positivas y negativas de los iones es cuatro veces mayor en el MgO que en el NaCl; este último contiene iones +1 y –1. El resto de la diferencia se debe a que el ion $Mg^{2+}$ es más pequeño que el ion $Na^+$, y el ion $O^{2-}$ es menor que el ion $Cl^-$.

**Pregunta de repaso**

¿Qué tiene mayor energía de red, el $MgCl_2$ o el $MgF_2$?

## 9.4 SÓLIDOS METÁLICOS

Los sólidos moleculares, iónicos y cristalinos covalentes tienen una cosa en común. Con raras excepciones, en ellos los electrones están *localizados*. O están en uno de los átomos o iones, o son compartidos por un par de átomos, o por un grupo pequeño de átomos.

Como vimos en la sección 5.9, los átomos de metal no tienen los electrones suficientes para llenar sus capas de valencia compartiendo esos electrones con sus átomos vecinos. De esta manera los electrones de la capa de valencia son compartidos por muchos átomos y no sólo por dos. De hecho, los electrones de valencia están *deslocalizados*; están en muchos átomos de metal. Como no están enlazados firmemente con átomos individuales, tienen libertad de movimiento a través del metal. Por eso los metales son buenos conductores de la electricidad y del calor. Los electrones que entran al metal por un lado pueden desplazar a otros electrones, y originar un flujo neto dentro del metal.

Los enlaces que mantienen unidos a los metales son muy distintos de los enlaces iónicos y covalentes, y en consecuencia pertenecen a una categoría aparte, por mérito propio: la de los **enlaces metálicos**. El enlazamiento metálico se presenta cuando $\Delta EN$ y la electronegatividad ($EN$) promedio de los átomos son bajas (es decir, están en el vértice inferior izquierdo de la figura 9.1). En un metal, los átomos forman enlaces con muchos átomos vecinos. Por tanto, los metales suelen ser sólidos, en los que cada átomo está rodeado por tantos vecinos como es posible. Por ejemplo, el litio cristaliza en una estructura en la que cada átomo toca a 8 átomos vecinos. La distancia entre los núcleos de esos átomos es de 0.303 nm.

El litio tiene tres electrones: $1s^2\,2s^1$. Hay mucha diferencia entre la facilidad con la que puede quitarse un electrón de los orbitales $1s$ y $2s$ en un átomo de litio. Según los datos de la tabla 3.4, se necesitan 520 kJ/mol para sacar a un electrón del orbital $2s$ del litio, pero son 6260 kJ/mol los necesarios para sacar a uno de los electrones del orbital $1s$. Los electrones interiores en los orbitales $1s$ del átomo de litio están tan fuertemente enlazados con el núcleo del átomo que no los afectan otros átomos. Así, sólo hay un electrón de valencia que se puede compartir por átomo de litio en el metal, y debe compartirse entre todos los átomos vecinos.

En fase gaseosa el litio puede formar una molécula diatómica de $Li_2$, unida al compartir un par de electrones entre dos núcleos de litio.[1] La distancia entre los átomos de litio en la molécula de $Li_2$ es de 0.267 nm, bastante menor que la que hay entre los átomos de litio en el metal. Esto parece indicar que el enlace covalente en la molécula de $Li_2$ es bastante más fuerte que los enlaces metálicos del litio metálico. Sin embargo, hay más enlaces por átomo de litio en el metal. Por consiguiente, la entalpía de atomización del $Li(s) \rightarrow Li(g)$ ($-\Delta H_{ca}$ del apéndice B.14) para el litio metálico es de 159 $kJ/mol_{reac}$, mientras que el enlace que mantiene unidos a dos átomos en el $Li_2$ es sólo de 57 $kJ/mol_{reac}$.

Los metales que se identifican como metales en la tabla periódica, esto es, los que tienen valores de energía promedio de electrón de valencia (EPEV, véase el capítulo 3) que están a la izquierda de la línea divisoria de metaloides, tienen una característica común. Sus configuraciones electrónicas son tales que la cantidad de electrones externos es menor que la cantidad de huecos donde pueden caber. Por ejemplo, un átomo de sodio tiene un electrón $3s$ externo. Otro electrón podría caber en la subcapa $3s$, o podrían caber 6 electrones adicionales en la subcapa vacía $3p$. La figura 4.2 y los valores de energía promedio de electrón de valencia indican que a medida que se baja por la tabla periódica, disminuye la energía entre las capas consecutivas; esto es, que las subcapas $s$, $p$ y $d$ se acercan cada vez más en su energía. Las configuraciones electrónicas, tal como se desarrollaron en el capítulo 3, se aplican a átomos aislados. Cuando un átomo entra en combinación con otro o con un grupo de átomos, los niveles de energía son distintos de los del átomo aislado. Debido a estas pequeñas perturbaciones, la pequeña diferencia de energías entre las subcapas $s$, $p$ y $d$, es cada vez menor, y las energías de las subcapas de valencia de los áto-

[1] Aunque pueden existir moléculas de dilitio en fase gaseosa, los famosos "cristales de dilitio" del combustible de la nave *Enterprise* sólo existen en la imaginación de Gene Roddenberry.

mos metálicos se juntan. Entonces, los electrones se pueden mover con facilidad hacia todas las subcapas disponibles, y se dice que están deslocalizados. Esto significa que los electrones no están confinados al espacio que hay entre los núcleos de los átomos. El enlazamiento se hace no direccional, y los átomos se empacan en la forma más compacta posible. Así, una sustancia unida por enlaces metálicos se puede considerar como formada por interiores de átomos (los cationes) en un mar de electrones.

Al bajar por un grupo de la tabla periódica, aumentan los tamaños de los átomos, se facilita la remoción de los electrones de capa externa y los intervalos de energía entre las subcapas disminuyen. Esos dos factores explican el enlazamiento metálico característico, y también por qué crece el comportamiento metálico al recorrer la tabla periódica desde la parte derecha superior hasta la esquina izquierda inferior.

**Pregunta de repaso**

El valor de energía promedio de electrón de valencia, o de electronegatividad de un átomo, es el resultado de dos contribuciones importantes. ¿Cuáles son, y por qué son importantes para comprender el comportamiento metálico?

## 9.5 PROPIEDADES FÍSICAS DEBIDAS A LA ESTRUCTURA DE LOS METALES

Los metales tienen ciertas propiedades físicas características:

- Tienen brillo o lustre metálico.
- Por lo general son sólidos a temperatura ambiente.
- Son *maleables* ("martillo", en latín). Se pueden martillar, forjar o prensar y adquieren distintas formas.
- Son *dúctiles*: se pueden laminar o hilar sin que se rompan.
- Pueden conducir el calor y la electricidad.

Se pueden usar las estructuras de los metales para explicar estas propiedades.

Imagine el lector que pone una mano en la ventana de un automóvil que ha estado al sol en un día cálido de verano, y la otra mano en la manija cromada de una puerta. Si el vidrio no está polarizado se sentirá más frío que la manija de la puerta. La mayor parte de la luz que llega al vidrio lo atraviesa. Sin embargo, una parte de la energía que transporta la luz llega a la manija de la puerta, se absorbe en el metal y se convierte en energía térmica.

La luz se absorbe cuando la energía de la radiación es igual a la energía necesaria para excitar un electrón y pasarlo a un estado de mayor energía, o cuando se puede usar para mover a un electrón a través del sólido. Como en los metales los electrones están deslocalizados, y en consecuencia tienen libertad de movimiento en el sólido, los metales absorben con facilidad la luz. Otros sólidos, como el vidrio, no tienen electrones que se muevan en su interior, por lo que no pueden absorber la luz como los metales. Esos sólidos son incoloros, y sólo se pueden colorear agregándoles una impureza, en la que la energía necesaria para excitar a un electrón de uno a otro orbital esté en la parte visible del espectro. Por lo general, el vidrio se colorea agregándole una pequeña cantidad de uno de los metales de transición. El cobalto produce un color azul, el cromo, verde, y con huellas de oro se obtiene un color rojo profundo.

Al ver a través de la ventana del coche se nota la imagen de uno reflejada en ella. Pero la superficie cromada de la manija tiene un lustre metálico característico, porque el metal refleja (literalmente "arroja de regreso") una fracción importante de la luz que llega a su superficie. La plata refleja la luz mejor que cualquier otro metal: más o menos el 88% de la luz que le llega, la refleja.

¿Por qué son sólidos los metales? Algunos no metales, como el hidrógeno y el oxígeno, son gases a temperatura ambiente, porque sus átomos forman moléculas que se mantienen unidas por fuerzas intermoleculares débiles. Los cationes metálicos se mantienen muy unidos debido a los fuertes enlaces metálicos que forman una red tridimensional, y en consecuencia son sólidos a temperatura ambiente (excepto el mercurio).

Los metales son maleables y dúctiles porque se empacan en estructuras cúbica centrada en el cuerpo, hexagonal compacta o cúbica compacta. En teoría, el cambio de forma del metal no es más que asunto de aplicar una fuerza que haga que los átomos de uno de los planos de la red se deslicen frente a los del plano adyacente, como se ve en la figura 9.4. En la práctica es más fácil hacerlo cuando el metal está caliente. Las capas de interiores atómicos en los metales se pueden deslizar con facilidad entre sí, porque no hay fuerzas direccionales que tiendan a mantenerlos en posiciones fijas. Por lo anterior, los metales son dúctiles y maleables.

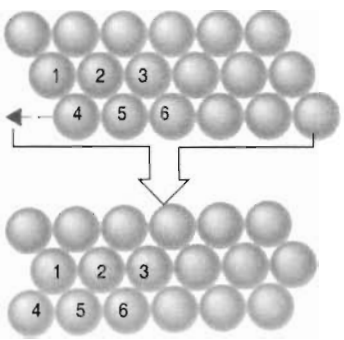



**FIGURA 9.4** Los metales son maleables y dúctiles porque los planos de átomos pueden deslizarse entre sí, llegando a posiciones equivalentes.

¿Por qué los metales son buenos conductores del calor y la electricidad? Como ya vimos, al deslocalizarse los electrones de valencia en un metal el sólido puede conducir la corriente eléctrica. Los metales conducen el calor debido al movimiento de los electrones. Como los electrones están relativamente libres en los metales, pueden transportar con rapidez el calor.

**Pregunta de repaso**
Describa las diferencias, a escalas atómica y macroscópica, entre los sólidos metálicos y los iónicos.

La tabla 9.4 resume la estructura y las propiedades físicas de los sólidos, que se explican en este capítulo.

## 9.6 SEMIMETALES (O METALOIDES)

La clasificación química de las sustancias de acuerdo con el tipo de enlaces: metálicos, covalentes o iónicos, no se basa en una propiedad que se mida con facilidad. Sin embargo, hay características que sí se miden con facilidad, que también sirven para clasificar a las sustancias. En los triángulos de tipos de enlace se aprovecha la correspondencia entre el tipo de enlace y las propiedades observables.

Los metales conducen electricidad en los estados sólido y líquido. Las sustancias iónicas sólo producen iones al disolverse en agua y al fundirse, y por tanto conducen la electricidad en solución acuosa o en estado líquido, pero no en estado sólido. Así, las soluciones de sales iónicas en agua o las sales iónicas fundidas se llaman **electrólitos**. En vista de que en las sustancias covalentes los electrones están localizados, es decir, fuertemente fijos entre núcleos, esos compuestos son malos conductores de electricidad, y con frecuencia son aislantes. Las leyendas electrólitos, conductores y aisladores que están en los vértices del triángulo en la figura 9.1 son propiedades observables, muy relacionadas con el tipo de enlace. Cuanto mayor es la distancia a los vértices del triángulo, las propiedades de los materiales se hacen más indefinidas, o se mezclan más.

**TABLA 9.4 Clasificaciones y propiedades de los sólidos**

| *Clasificación del sólido* | *Tipo principal de enlace* | *Fuerza que mantiene unido al sólido* | *Propiedades físicas* | *Ejemplos* |
|---|---|---|---|---|
| Molecular | Covalente | Fuerzas Intermoleculares | Bajo punto de fusión, aislantes eléctricos | $H_2O$, $Cl_2$, HCl, $CO_2$ |
| Covalente Cristalino | Covalente | Enlaces covalentes | Punto de fusión muy alto, aislantes eléctricos, muy duros | Diamante (C), cuarzo ($SiO_2$) |
| Iónico | Iónico | Enlaces iónicos | Alto punto de fusión, conductor eléctrico en estado fundido y acuoso. | NaCl, CaO, LiF, $BaCl_2$ |
| Metálico | Metálico | Enlaces metálicos | Intervalo de puntos de fusión, conductores de calor y electricidad, lustrosos, maleables, dúctiles | Na, Fe, Al, $CuAl_2$, $BaZn_5$ |

En general, los elementos que tienen bajos valores de energía promedio de electrón de valencia, o bajo valor de electronegatividad, tienen huecos pequeños de energía entre sus subcapas de valencia, y tienden a formar enlaces deslocalizados o metálicos. Los elementos que tienen grandes valores de EPEV o de electronegatividad, tienen una gran separación de energías entre sus subcapas de valencia. En ellos no se favorece el enlazamiento deslocalizado como el localizado, tienden a formar enlaces covalentes y son aisladores. Los semimetales están entre los extremos de los enlazamientos deslocalizados o metálicos, y los localizados (covalentes o iónicos).

En la tabla periódica, una línea divisoria separa a los metales y los no metales. Los elementos a lo largo de esa línea divisoria se llaman semimetales o metaloides, y tienen propiedades intermedias entre las de los metales y los no metales. En el triángulo de tipos de enlace de la figura 9.1, la región acotada por el Al y el As es la región de semimetales (vea también Fig. 5.10). Como los semimetales están entre los conductores de electricidad y los aisladores, se puede hacer que conduzcan la electricidad o que sean aisladores. A esto se debe el nombre de semiconductores, que se suele aplicar a esas sustancias.

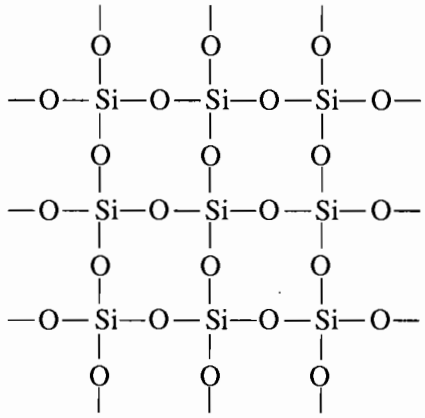
## 9.7 LA BÚSQUEDA DE MATERIALES NUEVOS

Los investigadores en materiales tratan de comprender las características físicas y químicas de los sólidos, así como sus propiedades. Con frecuencia, esa comprensión requiere conocimientos de química, física, ingeniería y biología. La química de materiales se ocupa de la relación entre la estructura, las propiedades y el funcionamiento de un material. Entre los ejemplos de esos materiales están los cristales piezoeléctricos, que se deforman cuando se les aplica un campo eléctrico. Esos materiales se usan en los altoparlantes o bocinas, las celdas de presión y los zumbadores o chicharras. Los disquetes y los discos duros de las computadoras usan otros materiales nuevos, producto de la investigación en ciencia de materiales. Los convertidores catalíticos, los anteojos para el sol y la superconductividad son producto del avance en la comprensión de la estructura atómica de los sólidos.

Cuando menos hace 5000 años, los antiguos egipcios mezclaron arena, $SiO_2$, con el residuo térreo depositado por el Nilo en sus inundaciones anuales, que contiene una mezcla de $CaCO_3$, $Na_2CO_3$, NaCl y CuO, calentaron la mezcla y obtuvieron el **vidrio**. El vidrio es un material fas-

cinante. En algunos aspectos, su estructura se parece más a la de un líquido que a la de un sólido. Así, se le ha definido como material análogo al estado líquido, que se forma como resultado de un cambio reversible de su viscosidad al enfriarse, viscosidad que es tan alta que, para todo fin práctico, se puede considerar que el vidrio es rígido. También se puede definir como el producto de un proceso de fusión que se ha enfriado hasta que se vuelve rígido sin formar cristales.

La diferencia entre las estructuras de la arena y del vidrio está en el ordenamiento de gran alcance. La arena forma cristales regulares. Hay un conjunto de enlaces alternos de Si—O, ordenados en geometría tetraédrica en torno a cada átomo de silicio, que forma un sólido tridimensional:



Cada uno de los átomos de oxígeno en la arena forma un puente entre dos átomos de silicio. Como los enlaces Si—O son más o menos covalentes, la estructura es un sólido cristalino covalente: es un cristal que se puede considerar como una sola molécula gigante.

Cuando se calienta la arena y al líquido fundido se le agregan diversas impurezas, ya no se puede recuperar la estructura regular del sólido. En promedio, uno de cada tres átomos de oxígeno ya no forma puente entre átomos de silicio; se vuelve un átomo terminal de oxígeno. El resultado es un material que ya no tiene el orden de gran alcance de un cristal perfecto, y ni siquiera el orden de corto alcance de un material policristalino. Dentro del material hay suficientes enlaces como para hacerlo rígido, pero no los bastantes como para hacerlo cristalino.

El vidrio es tan sólo un ejemplo de una familia de materiales llamados **cerámicas**. Por definición, las cerámicas son materiales duros, fuertes y ligeros, aunque con frecuencia son frágiles. El término *cerámica* proviene de una palabra griega que significa "materia quemada". Como con frecuencia se fabrican con reacciones a alta temperatura, la mayor parte de las cerámicas son resistentes al calor. También son aisladores excelentes, tanto de calor como de electricidad.

Las cerámicas se suelen fabricar a partir de minerales tan comunes como la arcilla y la arena, en condiciones normales, que se calcinan a gran temperatura. Son sólidos inorgánicos que se clasifican como no metálicos. Como tales, los enlaces en las cerámicas pueden ser covalentes cristalinos o iónicos. Las cerámicas tienen distintas propiedades, que dependen de su estructura atómica.

Otro componente básico en la fabricación de las cerámicas, que se ha usado al menos durante 5000 años, es la arcilla, esencialmente un compuesto hidratado de aluminio y silicio de fórmula empírica $H_2Al_2Si_2O_9$. Cuando está mojada, es plástica y se puede conformar a voluntad. Cuando se calienta al horno, conserva su forma. Los ladrillos fabricados con arcilla tienen una estructura porosa y se rompen con facilidad. Si se agregan los minerales feldespato ($KAlSi_3O_8$) y cuarzo ($SiO_2$) a la arcilla antes de quemarla se forma un material uniforme y liso, llamado porcelana, cuya superficie es vítrea y en consecuencia es menos porosa.

Edward Acheson sintetizó una nueva clase de cerámica en 1891, al hacer reaccionar dióxido de silicio con un exceso de carbón en un horno eléctrico, a 2300 K:

$$SiO_2(s) + 3\ C(s) \longrightarrow SiC(s) + 2\ CO(g)$$

La estructura y las propiedades del carburo de silicio que se obtiene son análogas a las del diamante. Ambos materiales son inertes a las reacciones químicas, excepto a temperaturas muy altas; ambos tienen puntos de fusión muy altos y ambos están entre las sustancias más duras que se conocen. Poco después de sintetizar el carburo de silicio, Acheson fundó la empresa Carborundum Company para vender el material. Entonces, como ahora, los materiales de esta clase se usan más como abrasivos.

La mayor parte de las cerámicas que se producen cada año son vidrio, porcelana, losetas de piso, ladrillos, tubos de drenaje, concreto, cemento o alguno de los abrasivos, como el SiC. Sin embargo, desde la Segunda Guerra Mundial ha habido cada vez más interés en las propiedades eléctricas y magnéticas de ciertas cerámicas. Se pueden fabricar cerámicas que varían por un factor de $10^{19}$, en su capacidad de conducir una corriente eléctrica. Algunas cerámicas, como el $CrO_2$, conducen la electricidad tan bien como los metales. Otras, como el SiC, que están cerca de la frontera entre covalente y semimetal, en la figura 9.1, son semiconductores, igual que los semimetales silicio y germanio. Todavía hay otras, como el vidrio y la porcelana, que son aisladores. Hasta es posible producir cerámicas que tengan grandes campos magnéticos, pero que no conduzcan electricidad. Esas cerámicas juegan un papel importante en el desarrollo de los circuitos de memoria y en los imanes permanentes.

Las propiedades de los sólidos dependen de varios factores. Sin embargo, uno de los primeros a considerar es la probabilidad de que los materiales sean sólidos iónicos, metálicos o covalentes. También hay posibilidades intermedias como los semimetales, semiconductores y semielectrólitos. Muchas de las características de los sólidos se pueden anticipar con base en su posición en un triángulo de tipos de enlace.

Supongamos que el lector quisiera preparar una cerámica que fuera cristalina, resistente al calor y buen aislante. El mejor lugar para buscarla sería hacia la parte inferior y en el centro del triángulo de tipos de enlace, como el que se ve en la figura 9.1. Los compuestos que se encuentran en el vértice derecho tienden a formar moléculas que carecen del orden de gran alcance necesario para formar una cerámica. Los compuestos cercanos al vértice izquierdo formarían, con más probabilidad, enlaces metálicos, que harían que el material fuera un conductor. Los compuestos cercanos a la parte superior del triángulo tendrían el orden de gran alcance y las propiedades aislantes que se desean, pero con frecuencia serían demasiado frágiles para formar materiales útiles.

Tanto el carburo de silicio, SiC, como el nitruro de boro, BN, forman materiales cerámicos. Las características de ambos es que son resistentes, pero frágiles. Ambos son malos conductores de electricidad, y ambos son materiales muy duros. De hecho, el BN tiene una dureza comparable a la del diamante.

Supongamos que al lector le interesara producir un nuevo sólido con conductividades eléctricas intermedias entre las de los metales y las de los aislantes, esto es, un nuevo semiconductor. De nuevo, debería buscar en la parte inferior del triángulo, pero esta vez un poco hacia la izquierda del centro. Por ejemplo, el GaAs está en el límite de la región de semimetales, y en la región covalente (de aislantes), y es un semiconductor (Fig. 9.1). El elemento silicio es un semiconductor, que se ha usado en la fabricación de chips de silicio para circuitos integrados. El GaAs es un nuevo material semiconductor que tiene ciertas ventajas sobre el silicio. También, el GaP promete como semiconductor.

Supongamos que las características que se desean en un material son que sea cristalino, que resista altas temperaturas y que no conduzca electricidad ni calor. ¿Qué elementos formarían ese material? Estas características las llenan átomos cuyas electronegatividades los colocan en las regiones medias superiores de un triángulo de tipos de enlace. Esas combinaciones podrían ser de aluminio y oxígeno, o de magnesio y oxígeno.

El triángulo de tipos de enlace en la figura 9.1 puede ayudar a comprender las notables diferencias en las propiedades de los sólidos, que cabría esperar no se diferenciaran mucho de acuerdo con las posiciones de sus elementos en la tabla periódica. Por ejemplo, examinemos el BeO y

el CO. Al BeO también se le llama berilia; se funde a 2250°C, es muy duro y es cerámico. El monóxido de carbono está en la región covalente del triángulo de tipos de enlace, y forma un sólido molecular a temperaturas menores que –200°C. La diferencia de electronegatividades del Be y del O es mayor que las del C y del O, y la electronegatividad promedio es menor en el BeO que en el CO. Esas dos condiciones colocan al BeO en una región muy distinta del triángulo.

Los compuestos como el $Li_3As$ están en la región metálica. Al apartarnos de esa región, las combinaciones de átomos forman compuestos que son cada vez más aislantes. Los materiales cerámicos, como el SiC, BN y BeO están cerca, o a lo largo de la frontera entre las zonas iónicas y covalentes. Los semiconductores están en la frontera entre semimetal y covalente, reflejando el cambio de materiales, de conductores a aislantes.

**Pregunta de repaso**
¿Qué tipos de sólidos son el $B_4C$ y el MoC? Sugiera una aplicación para cada uno.

## *Investigación en la década de 1990*

### *Búsqueda de superconductores a alta temperatura*

Cuando se hace pasar una corriente eléctrica a través de cualquier material a temperatura ambiente, algo de la energía de los electrones se disipa en forma de calor. En los metales, la resistencia al paso de la corriente disminuye a medida que se enfría el metal. En 1911, Heike Onnes encontró que al enfriar el mercurio a temperaturas menores que 4.1 K, su resistencia bajaba a cero. A temperaturas mayores, el mercurio es conductor de electricidad. Abajo del punto de transición se volvió **superconductor**. Hacia 1913, Onnes había encontrado que también el estaño y el plomo se volvían superconductores a temperaturas menores que 4 K.

Onnes se dio cuenta del potencial de la superconductividad, al construir imanes con campos magnéticos extraordinariamente intensos. Los electroimanes normales se fabrican devanando una bobina de alambre aislado de cobre en torno a un núcleo de aleación de hierro. Cuando pasa la corriente por el alambre, se crea un campo magnético. Este campo induce un alineamiento de los electrones en el núcleo de aleación de hierro, que a su vez produce allí un campo magnético, que puede ser hasta 1000 veces mayor que el campo producido por la bobina de cobre. Sin embargo, hay un límite de la intensidad o fuerza del campo que puede obtenerse con los imanes de aleación de hierro. Esos imanes se "saturan" con un campo magnético de más o menos 2 teslas, campo que es unas 40,000 veces mayor que el campo magnético terrestre.

Onnes creía que se podrían producir imanes superconductores con los que se obtendrían campos mucho mayores. Desafortunadamente, ninguno de los metales superconductores que estudió fue capaz de conducir la corriente eléctrica suficiente. Se necesitaron 50 años para descubrir aleaciones de niobio y tantalio, que pueden conducir la corriente necesaria para producir imanes de gran fuerza.

Los espectrómetros comerciales donde se usaban imanes superconductores hechos de aleaciones de niobio y tantalio se comenzaron a emplear a finales de la década de 1960. Su desventaja principal era que había que enfriar la aleación a la temperatura del helio líquido, 4.2 K, para volverlo superconductor. El costo de mantenimiento de esos instrumentos bajaría en un factor de 1000 si pudiera trabajar a la temperatura del nitrógeno líquido, 77 K.

La búsqueda de superconductores "de alta temperatura" es una lección importante y objetiva de los papeles adecuados de la teoría y el experimento. A primera vista cabría esperar que el $ReO_3$ y el $RuO_2$ fueran aislantes, como otros óxidos metálicos. En la práctica, esos óxidos conducen la electricidad como si fueran metales. En 1964 se encontró que otros óxidos metálicos, como el NbO y el TiO, conducen la electricidad tan bien, que se vuelven

superconductores al enfriarlos a temperaturas extremadamente bajas, de 1 K. Esto también no era de esperarse, de acuerdo con su posición en un triángulo de tipos de enlace.

Un gran avance en la evolución de los superconductores a alta temperatura, sucedió en 1986, cuando Alex Müller y Georg Bednorz, en el Laboratorio de Investigación de IBM en Zurich, descubrieron que ciertos materiales cerámicos que contienen lantano, bario, cobre y oxígeno, se volvían superconductores al enfriarlos a temperaturas menores que 35 K. En sus resultados había dos cosas sorprendentes. En primer lugar, se consideraba que las cerámicas, como los platos donde comemos, son aislantes y no conductores. En segundo lugar, la temperatura de transición a la superconductividad, en el material nuevo, era mayor que la de cualquier metal o aleación conocidos.

En pocos años más se descubrió una familia de cerámicas superconductoras, basadas todas en compuestos de cobre y oxígeno. Müller y Bednorz trabajaron con cerámicas derivadas de un compuesto de fórmula $La_2CuO_4$. Si tuvieran que asignar estados de oxidación a ese compuesto, la mayoría de los químicos lo escribirían como $[La^{3+}]_2[Cu^{2+}]\ [O^{2-}]_4$. El compuesto primitivo es aislante. Sin embargo, cuando algunos de los átomos de lantano se remplazan por bario, se obtiene un superconductor no estequiométrico de fórmula $La_{2-x}Ba_xCuO_4$.

Al aplicar el concepto de los estados de oxidación al compuesto, se remplaza, formalmente, un ion $La^{3+}$ por un ion $Ba^{2+}$ cada vez que entra un átomo de bario en la estructura. Para que la carga neta del compuesto permanezca igual, el estado de oxidación del átomo de cobre debe aumentar. Cada vez que un ion $Ba^{2+}$ sustituye a uno $La^{3+}$, un ion $Cu^{2+}$ se vuelve, formalmente, un ion $Cu^{3+}$. Müller y Bednorz encontraron que al agregar el bario suficiente para elevar el estado promedio de oxidación del cobre a +2.2, el compuesto se volvía superconductor a bajas temperaturas.

El electrón que se quita formalmente al átomo de cobre queda deslocalizado, aparentemente, y en consecuencia es capaz de moverse a través del sólido al enfriarlo a bajas temperaturas. Se obtienen resultados parecidos al incorporar estroncio o calcio al $La_2CuO_4$. El $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$ tiene la máxima temperatura de transición de los miembros de esa familia: 40 K.

También se ha observado la superconductividad en una familia de compuestos llamados superconductores 1-2-3. El primer miembro de la familia fue descubierto en 1987, cuando se determinó que el $YBa_2Cu_3O_7$ es superconductor al enfriarlo a 95 K, una temperatura mayor que la del nitrógeno líquido. Este nombre de los superconductores se debe a que contienen tres metales en proporciones 1:2:3. El compuesto también contiene al cobre en estado de oxidación fraccionario. Se puede suponer que el átomo de itrio está en el estado de oxidación +3. Así, un ion $Y^{3+}$ y dos iones $Ba^{2+}$ aportan una carga de +7 para balancear la carga de −14 de los 7 oxígenos. La carga restante, de +7, se debe distribuir entre los tres átomos de cobre, y su estado promedio de oxidación es +2.33.

La demostración más frecuente de los superconductores de alta temperatura se basa en el efecto Meissner. Los físicos alemanes W. Meissner y R. Ochsenfeld encontraron, en 1933, que los superconductores repelen un campo magnético externo. En escala macroscópica, el superconductor parece repeler al imán que produjo el campo magnético. Por consiguiente, cuando se enfría con nitrógeno líquido uno de los superconductores a alta temperatura, levita sobre la superficie de un imán.

## 9.8 LA ESTRUCTURA DE LOS METALES Y OTROS SÓLIDOS MONOATÓMICOS

La estructura de los metales puros se puede describir suponiendo que todos sus átomos son esferas perfectas e idénticas. Con el mismo modelo se puede describir la estructura de los gases nobles sólidos, He, Ne, Ar, Kr y Xe, a bajas temperaturas. Todas esas sustancias cristalizan en una

de cuatro estructuras básicas, que se llaman cúbica simple, cúbica centrada en el cuerpo, hexagonal compacta y cúbica compacta.

Es muy difícil comprimir a los sólidos, porque el espacio entre sus partículas es el mínimo. Así, se puede suponer que la estructura más probable de un sólido es aquella donde el espacio se usa con más eficiencia. Cuando cristaliza un sólido, sus partículas se empacan en la forma más estrecha posible. Para ilustrar este principio imaginemos la mejor manera de empacar esferas, como por ejemplo pelotas de *ping-pong* o tenis de mesa, en una caja vacía.

Uno de los métodos consiste en empacar las pelotas formando un plano de esferas dispuestas en cuadro, como se ve en la figura 9.5. Directamente arriba de él se puede apilar un segundo plano de esferas. El resultado es una estructura regular, en la que la unidad repetitiva más simple es un cubo de 8 esferas, como se ve en la figura 9.6. Esa estructura se llama **empacamiento cúbico simple**. Cada esfera en ella toca a cuatro esferas idénticas en el mismo plano. También toca una esfera en el plano superior a ella y una en el plano inferior. Por esa razón se dice que cada esfera tiene un **número de coordinación** igual a 6. Si las esferas representan átomos, cada átomo de la estructura puede formar enlaces con sus seis vecinos más cercanos.

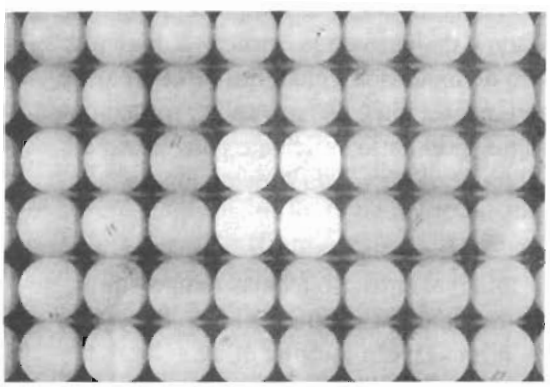


**FIGURA 9.5** Un plano con empacamiento cuadrado de esferas.

**FIGURA 9.6** Empacamiento cúbico simple de esferas.

Una forma de decir si la estructura cúbica simple es una forma eficiente de empacar esferas es preguntar: ¿qué sucede si agitamos la caja? ¿Permanecen las pelotas en las mismas posiciones, o se asientan y forman una estructura distinta? Es muy fácil demostrar que una estructura cúbica simple no es una forma eficiente de usar el espacio. En realidad, las esferas sólo ocupan el 52% del espacio disponible, en la estructura cúbica simple. El resto es espacio vacío. Por esta ineficiencia sólo hay un elemento, el polonio, que cristaliza en esa estructura.

Surge entonces una pregunta importante: ¿cómo se puede usar el espacio con más eficiencia? En otro método se comienza separando las esferas para que formen un plano con cuadros, en donde las esferas no se llegan a tocar, como en la figura 9.7. Las esferas en el segundo plano se empacan arriba de los huecos del primer plano, como se ve en la figura 9.8; las esferas en el tercer plano caen sobre los huecos del segundo plano; las esferas del cuarto plano están sobre los huecos del tercer plano, y así sucesivamente. Resulta una estructura en la que los planos atómi-

cos de número impar y los de número par son idénticos. La estructura repetitiva *ABABABAB*. . . de planos de cuadros empacados se llama **empacamiento cúbico centrado en el cuerpo**.

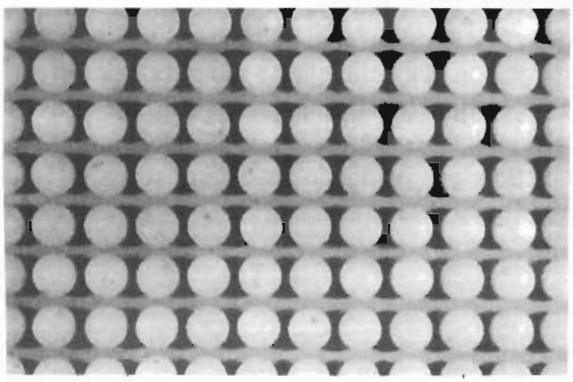


**FIGURA 9.7** Un plano con empacamiento cuadrado, donde las esferas no llegan a tocarse.

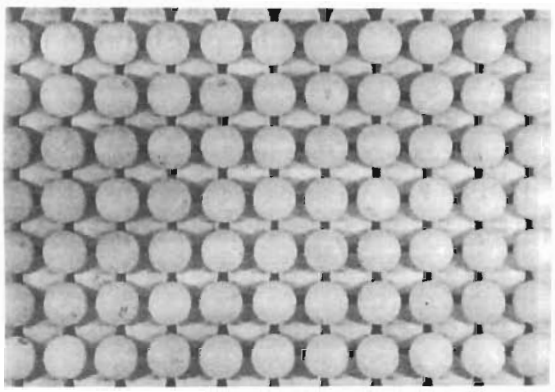


**FIGURA 9.8** Las esferas en el segundo plano de una estructura cúbica centrada en el cuerpo caen sobre los huecos del plano de la figura 9.7.

Se llama *cúbica centrada en el cuerpo* porque cada esfera toca a cuatro esferas en el plano superior y a cuatro más en el plano inferior, que están en los vértices de un cubo. Así, la unidad repetitiva en la estructura es un cubo de 8 esferas, con una novena esfera idéntica en el centro del cuerpo; en otras palabras, es un cubo centrado en el cuerpo, como se ve en la figura 9.9. El número de coordinación de la estructura es 8.

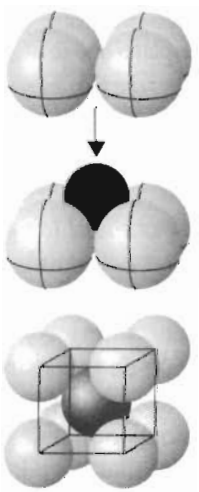


**FIGURA 9.9** Estructura cúbica centrada en el cuerpo. Todas las esferas representan átomos idénticos.

Este empacamiento cúbico centrado en el cuerpo es más eficiente en el uso del espacio que el empacamiento cúbico simple, porque se llena el 68% de la estructura. El empacamiento cúbico centrado en el cuerpo es una estructura importante en los metales. Todos los metales del grupo IA: Li, Na, K, Rb, Cs y Fr, el bario del grupo IIA y varios de los primeros metales de transición (V, Cr, Mo, W y Fe) tienen la estructura cúbica centrada en el cuerpo.

Hay dos estructuras donde las esferas se empacan con tanta eficiencia, que se llaman **estructuras con empacamiento compacto**, o **estructuras compactas**. Comienzan agrupando a las esferas en planos donde cada esfera toca a otras seis, en los vértices de un hexágono, como se ve en la figura 9.10. A continuación se forma un segundo plano poniendo las esferas sobre los huecos triangulares del primer plano, como muestra la figura 9.11.

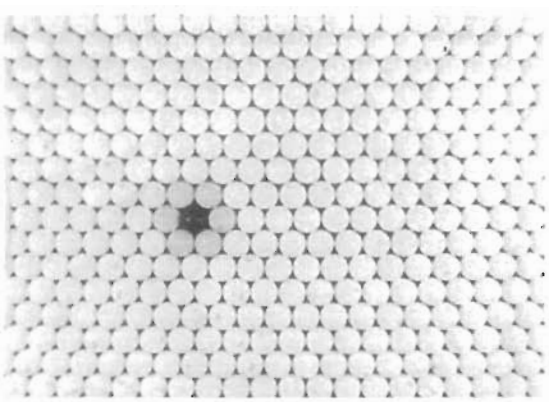


**FIGURA 9.10** Un plano con empacamiento compacto, en el que cada esfera toca a otras 6, orientadas hacia los vértices de un hexágono.

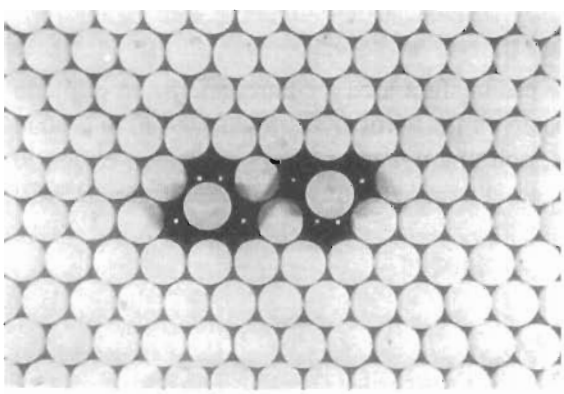


**FIGURA 9.11** Los átomos del segundo plano de las estructuras de empacamiento compacto caen sobre los huecos triangulares del primer plano que se mostró en la figura 9.10.

¿Y el siguiente plano de esferas? Las del tercer plano se podrían empacar *sobre las esferas* del primer plano, y formar una estructura repetitiva *ABABABAB*. . . Como esa estructura consta de planos alternos de esferas con empacamiento hexagonal compacto, se llama estructura **hexagonal compacta**. Cada esfera toca a tres en el plano superior, tres en el plano inferior y seis en su mismo plano, como se ve en la figura 9.12. Así, el número de coordinación de una estructura hexagonal compacta es 12, y tiene lleno el 74% del espacio en ella. No se conoce otra forma más eficiente de empacar esferas, y la estructura hexagonal compacta es importante en metales como el Be, Co, Mg y Zn, al igual que para el gas raro (noble) He a baja temperatura.

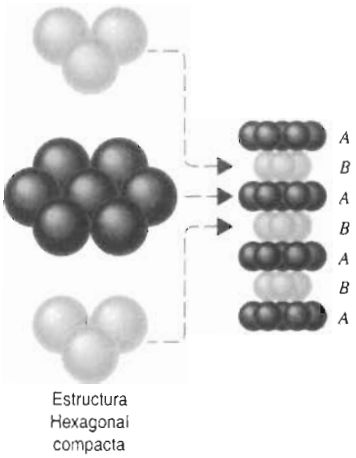



**FIGURA 9.12** Cada átomo en una estructura hexagonal compacta toca a 6 átomos del mismo plano, tres del plano superior y tres del plano inferior. El resultado es una pauta repetitiva *ABABAB* . . . de planos con empacamiento compacto. Todas las esferas representan átomos idénticos.

Hay otra forma de apilar planos de esferas con empacamiento hexagonal compacto. Los átomos del tercer plano se pueden empacar *sobre los huecos* del primer plano, que no se usaron para formar el segundo plano. El cuarto plano hexagonal compacto de átomos se apila entonces directamente arriba del primero. El resultado neto es una estructura *ABCABCABC* . . ., que se llama **cúbica compacta**. Cada esfera de la estructura toca a otras 6 de su mismo plano, tres en el plano superior y tres en el plano inferior, como se ve en la figura 9.13. Así, el número de coordinación sigue siendo 12.

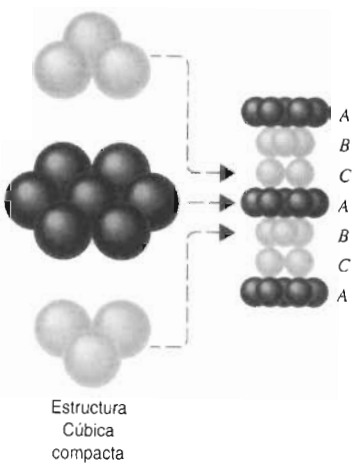



**FIGURA 9.13** Cada átomo de una estructura cúbica compacta también toca a 6 átomos del mismo plano, tres en el plano superior y tres en el plano inferior. Pero los átomos del plano superior están girados 180° en relación con los del plano inferior. En consecuencia, los planos forman una pauta repetitiva *ABCABCABC* . . . Todas las esferas representan átomos idénticos.

La diferencia entre las estructuras cúbica y hexagonal compactas se puede comprender si se comparan las figuras 9.12 y 9.13. En la estructura hexagonal compacta, los átomos del primer y el tercer planos están directamente unos sobre otros. En la estructura cúbica compacta los átomos en esos planos están orientados en distintas direcciones.

La estructura cúbica compacta es tan eficiente como la estructura hexagonal compacta. Ambas usan el 74% del espacio disponible. Muchos metales, entre ellos Ag, Al, Au, Ca, Cu, Ni, Pb y Pt, cristalizan en esa estructura. Todos los gases raros, excepto el helio, se comportan igual al enfriarlos a temperaturas lo bastante bajas como para que se solidifiquen.

## 9.9 LOS NÚMEROS DE COORDINACIÓN Y LAS ESTRUCTURAS DE LOS METALES

Los números de coordinación de las cuatro estructuras que describimos en la sección anterior se resumen en la tabla 9.5. Algunos metales forman estructuras compactas, hexagonales o cúbicas.

En esas estructuras no sólo se usa el espacio en la forma más eficiente, sino que también tienen los números de coordinación mayores, que permiten que cada átomo de metal forme enlaces con la cantidad máxima de átomos vecinos.

**TABLA 9.5 Números de coordinación en estructuras cristalinas comunes**

| *Estructura* | *Número de coordinación* | *Orden de apilamiento* |
|---|---|---|
| Cúbica simple | 6 | *AAAAAAAA* . . . |
| Cúbica centrada en el cuerpo | 8 | *ABABABAB* . . . |
| Hexagonal compacta | 12 | *ABABABAB* . . . |
| Cúbica compacta | 12 | *ABCABCABC* . . . |

Es menos obvio el que un tercio de los metales se empaque en una estructura cúbica centrada en el cuerpo, en donde el número de coordinación sólo es 8. Se puede comprender la frecuencia con que se ve la estructura cúbica centrada en el cuerpo viendo la figura 9.14. El número de coordinación de esas estructuras, que aparece en la tabla 9.5, sólo toma en cuenta a los átomos que realmente tocan a determinado átomo de la estructura. La figura 9.14 muestra que cada átomo también *casi toca* a cuatro vecinos en el mismo plano, a un quinto vecino dos planos arriba, y a un sexto dos planos abajo. La distancia de cada átomo a los núcleos de los átomos cercanos sólo es 15% mayor que la que hay entre núcleos de átomos que realmente se tocan. Cada átomo de una estructura cúbica centrada en el cuerpo interactúa, en consecuencia, con otros 14 átomos: 8 interacciones fuertes con los átomos que toca y 6 interacciones más débiles, con los átomos que casi toca.

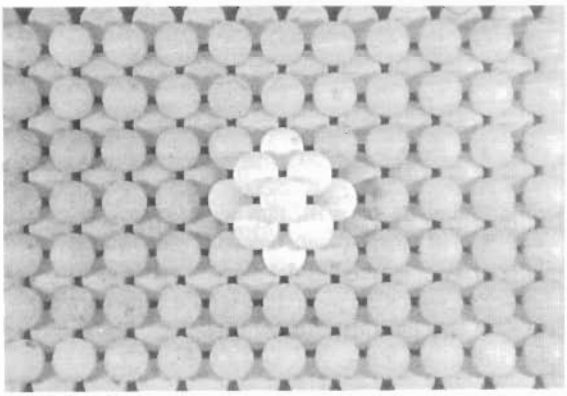


**FIGURA 9.14** Cada átomo de una estructura cúbica centrada en el cuerpo toca a 4 átomos en el plano superior y a 4 en el plano inferior. Además, cada átomo *casi* toca a 6 átomos más.

Con lo anterior se comprende con más facilidad por qué un metal puede tener la estructura cúbica centrada en el cuerpo, de preferencia a las estructuras de empaquetamiento compacto. Cada átomo de metal en estas últimas interactúa con 12 átomos vecinos. En la estructura cúbica centrada en el cuerpo, cada átomo interactúa con 14 átomos vecinos.

## 9.10 CELDAS UNITARIAS: LA UNIDAD REPETITIVA MÁS SIMPLE EN UN CRISTAL

Hasta ahora, nuestra descripción de los sólidos se ha centrado en la forma en que se empacan las partículas para llenar el espacio. En la sección 5.8 se presentó otra forma de describir las estructuras de los sólidos. En este método se supone que los cristales son análogos tridimensionales del pa-

pel tapiz. Éste tiene un dibujo repetitivo regular, que va de un lado al otro. Los cristales tienen un diseño repetitivo parecido, pero en este caso se extiende en tres dimensiones, de una arista a otra.

Se puede describir de manera única un trozo de papel tapiz mediante el tamaño, la forma y el contenido de la unidad repetitiva más simple de su dibujo. También se puede describir un cristal tridimensional mediante el tamaño, la forma y el contenido de la unidad repetitiva más simple, y la forma en que se apilan las unidades repetitivas para formar el cristal. La unidad repetitiva más simple en un cristal se llama **celda unitaria**, que se define en función de **puntos de red**, los puntos del espacio respecto a los que las partículas vibran en un cristal.

En esta sección se detallan las tres celdas unitarias de la figura 9.15: cúbica simple, cúbica centrada en el cuerpo y cúbica centrada en las caras. Esas celdas unitarias son importantes por dos razones. La primera, que hay varios metales, sólidos iónicos y compuestos intermetálicos que cristalizan en celdas unitarias cúbicas. En segundo lugar, esas celdas unitarias tienen longitudes idénticas de arista, para determinada celda cúbica, y todos los ángulos en la celda son de 90°. Los sólidos iónicos tienen estructuras parecidas a las que describimos en la sección 9.8. Sin embargo, están formados por dos o más iones distintos. Podemos describir la estructura de los sólidos iónicos suponiendo que los iones son esferas perfectas, pero de distintos tamaños (véase Fig. 9.3).

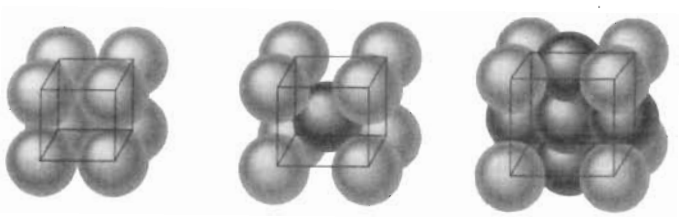


**FIGURA 9.15** Modelos de celdas unitarias cúbica simple (izquierda), cúbica centrada en el cuerpo (centro) y cúbica centrada en las caras (derecha).

La **celda unitaria cúbica simple** es la unidad repetitiva más simple en una estructura cúbica simple. Cada vértice de la celda unitaria queda definido por un punto de red donde se puede encontrar una partícula idéntica. Por convención, la arista de una celda unitaria une siempre a puntos equivalentes. Cada uno de los 8 vértices de la celda unitaria deben contener, por consiguiente, una partícula idéntica. Puede haber otras partículas en las aristas o en las caras de la celda unitaria, o en el interior de la misma. Pero lo mínimo que debe haber en la celda unitaria, para que sea cúbica simple, son 8 partículas equivalentes en los 8 vértices.

La **celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo** es la unidad repetitiva más simple en una estructura cúbica centrada en el cuerpo. De nuevo hay 8 partículas idénticas en los 8 vértices de la celda unitaria. Sin embargo, en este caso hay una novena partícula idéntica en el centro de la celda unitaria.

---

**Pregunta de repaso**

El hierro metálico y el cloruro de cesio tienen estructuras semejantes. La unidad repetitiva más simple en el hierro es un cubo de 8 átomos de hierro, con un noveno en el centro del cubo. La unidad repetitiva más simple en el CsCl es un cubo de iones $Cl^-$ con un ion $Cs^+$ en el centro del cuerpo. Explique por qué una de las estructuras tiene celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo, y la otra tiene celda unitaria cúbica simple.

---

La **celda unitaria cúbica centrada en las caras** también comienza con partículas idénticas en los 8 vértices del cubo. Pero también contiene las mismas partículas en los centros de las seis caras de la celda unitaria, haciendo un total de 14 puntos de red idénticos. La celda unitaria cúbica centrada en las caras es la unidad repetitiva más simple en una estructura cúbica compacta. De hecho, la presencia de celdas unitarias cúbicas centradas en las caras en una estructura hace que la estructura se llame *cúbica* compacta.

## 9.11 MEDICIÓN DE LA DISTANCIA ENTRE PARTÍCULAS EN UNA CELDA UNITARIA

En la sección 9.8 dijimos que el níquel es uno de los metales que cristaliza en una estructura cúbica compacta. Como un átomo de níquel sólo tiene una masa de $9.75 \times 10^{-23}$ g y su radio sólo es de $1.24 \times 10^{-10}$ m, es gran mérito poder describir la estructura del metal. La pregunta obvia es: ¿cómo se sabe que el níquel forma una estructura cúbica compacta?

La única forma de determinar la estructura de la materia a escala atómica es usar un sensor que sea menor. Como vimos ya, uno de los mejores sensores para estudiar la materia a escala atómica es la radiación electromagnética. Max von Laue encontró, en 1912, que los rayos X que llegan a la superficie de un cristal se difractan y forman figuras parecidas a las que se producen cuando la luz pasa por una rendija muy angosta. Poco después, William Lawrence Bragg, que estaba terminando su licenciatura de física en la Universidad de Cambridge, explicó los resultados de Von Laue. Dijo que los rayos X se reflejan en los planos de átomos cerca de la superficie del cristal, como se ve en la figura 9.16. A continuación llegó a la conclusión de que la única forma para que los rayos X se mantuvieran en fase es que el producto de un entero ($n$) por la longitud de onda de la radiación ($\lambda$) fuera igual al doble de la distancia ($d$) entre planos adyacentes de átomos, multiplicada por el seno del ángulo $\theta$, de incidencia del rayo sobre el plano.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

Esta relación, llamada **ecuación de Bragg**, permite calcular la distancia entre planos de átomos en un cristal a partir de las figuras de difracción de rayos X de longitud de onda conocida.

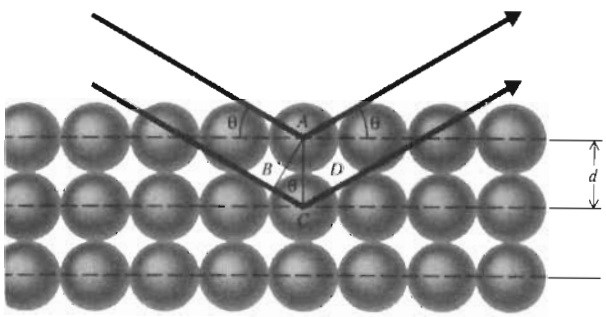



**FIGURA 9.16** Difracción de rayos X por el primero y segundo planos en un cristal.

La figura que forman los rayos X al ser difractados por el níquel metálico indica que ese metal se empaca en celdas unitarias cúbicas, y que la distancia entre planos de átomos es de 0.3524 nm. Por consiguiente, la longitud de la arista de una celda unitaria del cristal debe ser de 0.3524 nm. No es suficiente saber que el níquel cristaliza en una celda unitaria cúbica. Todavía hay que investigar si es cúbica simple, cúbica centrada en el cuerpo o cúbica centrada en las caras. Como veremos en la siguiente sección se puede determinar la estructura midiendo la densidad del metal.

**Pregunta de repaso**

¿Por qué, de acuerdo con la difracción de rayos X en los sólidos, se demuestra que los sólidos están formados por un arreglo ordenado de partículas?

## 9.12 DETERMINACIÓN DE LA CELDA UNITARIA DE UN CRISTAL

Los átomos en los vértices, en las aristas y en las caras de un cristal están compartidos por más de una celda unitaria, como muestra la figura 9.17. Un átomo de una cara es compartido entre

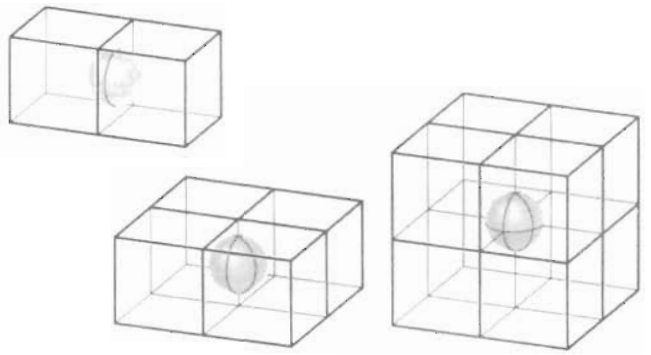


**FIGURA 9.17** Como un átomo en la cara de una celda unitaria está compartido por dos celdas unitarias, sólo la mitad del átomo pertenece a cada una. Por razones parecidas, un cuarto de cada átomo en la arista de una celda y un octavo de cada átomo en el vértice de una celda pertenecen a la celda unitaria.

dos celdas unitarias, y así sólo la mitad del átomo pertenece a cada celda. Un átomo en una arista es compartido por cuatro celdas unitarias, y uno en un vértice es compartido por 8 celdas unitarias. Así, sólo se puede asignar un cuarto de átomo en una arista, y un octavo de un átomo en un vértice a cada una de las celdas unitarias que los comparten.

Si el níquel cristalizara en una celda unitaria cúbica simple habría un átomo de níquel en cada uno de los 8 vértices de la celda. Ya que sólo se puede atribuir un octavo de cada átomo a determinada celda unitaria, en una estructura cúbica simple habría un átomo completo de níquel:

*Estructura cúbica simple:*
8 vértices × 1/8 = 1 átomo neto/celda unitaria

Si el níquel formara una estructura cúbica centrada en el cuerpo, habría dos átomos por celda unitaria, porque el átomo de níquel en el centro no estaría compartido con alguna otra celda unitaria:

*Estructura cúbica centrada en el cuerpo:*
(8 vértices × 1/8) + 1 centro de cuerpo = 2 átomos netos/celda unitaria

Si el níquel cristalizara en una estructura cúbica centrada en las caras, los 6 átomos de las caras de la celda unitaria aportarían 3 átomos netos de níquel, haciendo un total de 4 átomos por celda unitaria:

*Estructura cúbica centrada en las caras:*
(8 vértices × 1/8) + 6 caras por 1/2) = 4 átomos netos/celda unitaria

Por tener distintas cantidades de átomos en una celda unitaria, cada una de las estructuras debería tener una densidad bastante distinta.Por tanto, calcularemos la densidad teórica del níquel con base en cada estructura y la longitud de arista de celda unitaria para el níquel, que mencionamos en la sección anterior: 0.3524 nm. Para hacerlo necesitamos conocer el volumen de una celda unitaria, en centímetros cúbicos, y la masa de un átomo de níquel. Con los resultados del cálculo de la densidad teórica del níquel para cada celda se puede determinar el tipo de celda cúbica asociada con ese metal. La densidad calculada que coincida con la densidad experimental corresponderá a la celda unitaria del níquel.

El volumen $V$ de la celda unitaria es igual a la longitud de su arista, $a$, elevada al cubo:

$$V = a^3 = (0.3524 \text{ nm})^3 = 0.04376 \text{ nm}^3$$

Como hay $10^9$ nm en un metro, y 100 cm en un metro, debe haber $10^7$ nm en un cm:

$$\frac{10^9 \text{ nm}}{1 \cancel{\text{m}}} \times \frac{1 \cancel{\text{m}}}{100 \text{ cm}} = 10^7 \text{ nm/cm}$$

Al pasar el volumen de la celda unitaria a centímetros cúbicos se obtiene lo siguiente:

$$4.376 \times 10^{-2} \cancel{\text{nm}}^3 \times \frac{(1 \text{ cm})^3}{(10^7 \cancel{\text{nm}})^3} = 4.376 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

Se puede calcular la masa de un solo átomo de níquel a partir de la masa atómica del metal y de la constante de Avogadro:

$$\frac{58.69 \text{ g Ni}}{1 \cancel{\text{mol}}} \times \frac{1 \cancel{\text{mol}}}{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos}} = 9.746 \times 10^{-23} \text{ g/átomo}$$

Ahora que se conoce el volumen, se puede determinar la densidad teórica que tendría el níquel en cada una de las tres celdas unitarias.

*Estructura cúbica simple:*

$$\frac{9.746 \times 10^{-23} \text{ g/}\cancel{\text{celda unitaria}}}{4.376 \times 10^{-23} \text{ cm}^3\text{/}\cancel{\text{celda unitaria}}} = 2.227 \text{ g/cm}^3$$

La densidad del níquel, si cristalizara en una estructura cúbica simple, sería de 2.227 g/cm$^3$.

*Estructura cúbica centrada en el cuerpo:*

$$\frac{2(9.746 \times 10^{-23} \text{ g/}\cancel{\text{celda unitaria}})}{4.376 \times 10^{-23} \text{ cm}^3\text{/}\cancel{\text{celda unitaria}}} = 4.454 \text{ g/cm}^3$$

Como habría el doble de átomos de níquel por celda unitaria, si cristalizara en una estructura cúbica centrada en el cuerpo, la densidad correspondiente del níquel sería el doble que para la cúbica simple:

*Estructura cúbica centrada en las caras:*

$$\frac{4(9.746 \times 10^{-23} \text{ g/}\cancel{\text{celda unitaria}})}{4.376 \times 10^{-23} \text{ cm}^3\text{/}\cancel{\text{celda unitaria}}} = 8.909 \text{ g/cm}^3$$

Habría 4 átomos de níquel por celda unitaria en una estructura cúbica centrada en el cuerpo, y la densidad del níquel con esa estructura sería cuatro veces la de la cúbica simple.

El valor experimental de la densidad del níquel es de 8.90 g/cm$^3$. La conclusión obvia es que el níquel cristaliza en celdas unitarias cúbicas centradas en las caras, y en consecuencia su estructura es cúbica compacta.

**Pregunta de repaso**

¿Cuáles son los tres factores que explican la densidad de un metal?

## 9.13 CÁLCULO DEL TAMAÑO DE UN ÁTOMO O ION

Las estimaciones de los radios de la mayor parte de los átomos de metales se pueden ver en el apéndice B.4. ¿De dónde provienen esos datos? ¿Cómo se sabe, por ejemplo, que el radio metá-

lico de un átomo de níquel es de 0.1246 nm? El punto de partida para calcularlo está en los resultados de las dos secciones anteriores. Ya se sabe que el níquel cristaliza en una celda unitaria cúbica, que tiene 0.3524 nm de arista, y sabemos que la celda unitaria del cristal es cúbica centrada en las caras.

En la figura 9.18 se ve una de las caras de esa celda unitaria.

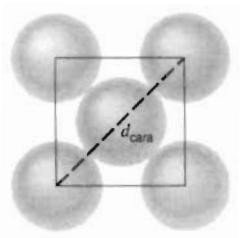



**FIGURA 9.18** La diagonal que atraviesa la cara de una celda unitaria cúbica centrada en la cara es igual a cuatro veces el radio de los átomos que forman la celda.

De acuerdo con esta figura, la diagonal de la cara de la celda unitaria mide cuatro veces el radio metálico de un átomo de níquel.

$$d_{\text{cara}} = 4\ r_{\text{Ni}}$$

Según el teorema de Pitágoras, el cuadrado de la hipotenusa de un triángulo rectángulo es igual a la suma de los cuadrados de los catetos. Así, la diagonal de la cara de la celda unitaria se relaciona con la longitud de la celda unitaria con la siguiente ecuación:

$$d^2_{\text{cara}} = a^2 + a^2$$

Sacamos raíz cuadrada de ambos lados para llegar al siguiente resultado:

$$d_{cara} = a\sqrt{2}$$

Como la diagonal de la cara es cuatro veces el radio metálico de un átomo de níquel, se puede sustituir como sigue:

$$4r_{\text{Ni}} = a\sqrt{2}$$

Por consiguiente, el radio metálico de un átomo de níquel es de 0.1246 nm.

$$r_{\text{Ni}} = \frac{a\sqrt{2}}{4} = \frac{0.3524\ \text{nm} \times \sqrt{2}}{4} = 0.1246\ \text{nm}$$

Se puede seguir un método parecido para estimar el tamaño de un ion. Por ejemplo, tenemos al cloruro de cesio, que cristaliza con celdas unitarias cúbicas simples de iones $Cl^-$ con un ion $Cs^+$ en el centro de la celda, como se ve en la figura 9.19. El ion $Cs^+$ del centro debe tocar los iones $Cl^-$ que están en las esquinas. La diagonal que cruza al cuerpo de la celda unitaria del CsCl es igual a la suma de los radios de dos iones $Cl^-$ y dos veces el radio de un ion $Cs^+$:

$$d_{\text{cuerpo}} = 2\ r_{Cs^+} + 2\ r_{Cl^-}$$

El equivalente tridimensional del teorema de Pitágoras indica que el cuadrado de la diagonal del cubo es igual a la suma de los cuadrados de los tres lados:

$$d^2_{\text{cuerpo}} = a^2 + a^2 + a^2$$

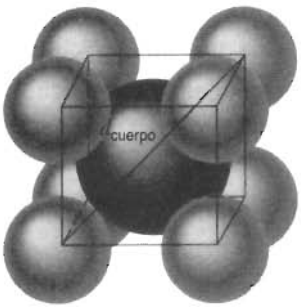



**FIGURA 9.19** La diagonal que atraviesa el cubo de la celda unitaria del CsCl es igual al doble de la suma de los radios de los iones $Cs^+$ y $Cl^-$.

Sacando raíz cuadrada de ambos lados de la ecuación se llega al siguiente resultado:

$$d_{cuerpo} = a\sqrt{3}$$

Si la longitud de la arista de la celda en el CsCl mide 0.4123 nm, dato experimental, la diagonal del cuerpo de esa celda será de 0.7141 nm.

$$d_{cuerpo} = a\sqrt{3} = 0.4123 \text{ nm} \times \sqrt{3} = 0.7141$$

La suma de los radios de los iones $Cs^+$ y $Cl^-$ es igual a la mitad de esa distancia, es decir, 0.3571 nm:

$$r_{Cs^+} + r_{Cl^-} = \frac{d_{cuerpo}}{2} = \frac{0.7141 \text{ nm}}{2} = 0.3571 \text{ nm}$$

Si contáramos con un estimado del tamaño del ion $Cs^+$ o del $Cl^-$, podríamos calcular el tamaño del otro ion con el resultado de nuestro cálculo. Si se combinan los análisis de muchos compuestos iónicos es posible formar un conjunto consistente de datos del tamaño de los iones que forman los cristales. Algunos de los datos se mostraron en la sección 3.20; en el apéndice B.4 se puede ver un conjunto más completo. La pequeña discrepancia entre la suma de los radios iónicos del ion $Cs^+$, 0.169 nm, y el ion $Cl^-$, 0.181 nm, que se ven en las tablas, y los resultados del cálculo para el CsCl indican que los radios iónicos parecen variar muy poco de un cristal a otro.

**Pregunta de repaso**

De las tres estructuras cúbicas que estudiamos, ¿cuál tiene la relación más sencilla entre radios de iones y longitud de la arista de la celda unitaria?

## TÉRMINOS IMPORTANTES

Afinidad electrónica
Celda unitaria
Celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo
Celda unitaria cúbica centrada en las caras
Celda unitaria cúbica simple
Cerámica
Ecuación de Bragg
Empacamiento cúbico centrado en el cuerpo
Empacamiento cúbico compacto
Empacamiento cúbico simple
Empacamiento hexagonal compacto
Energía de red
Enlace metálico
Estructura de empaquetamiento compacto
Número de coordinación
Puntos de red
Semiconductor
Sólido amorfo
Sólido cristalino
Sólido cristalino covalente
Sólido iónico
Sólido metálico
Sólido molecular
Sólido policristalino
Superconductor

# PROBLEMAS

## Sólidos moleculares, covalentes, iónicos y metálicos

1. ¿Cuáles de los siguientes compuestos deben conducir la corriente eléctrica al disolverlos en agua?
   a) $MgCl_2$ b) $CO_2$ c) $CH_3OH$ d) $KNO_3$ e) $Ca_3P_2$
2. ¿Por qué los compuestos iónicos conducen mejor la electricidad en estado líquido que en estado sólido?
3. Una de las formas más sencillas de diferenciar entre dos compuestos covalentes es medir sus puntos de fusión o de ebullición. Por ejemplo, el naftaleno se funde a 80.5°C y el alcanfor a 179.8°C. Explique por qué este procedimiento no es tan útil para diferenciar entre compuestos iónicos, como el NaCl y el $Al_2O_3$.
4. El cloruro de hidrógeno es un compuesto covalente, gaseoso a temperatura ambiente. Al enfriarse se condensa y forma un líquido. Ni el HCl gaseoso ni el HCl líquido conducen la electricidad. Pero cuando se disuelve HCl en agua se forma ácido clorhídrico, que conduce muy bien la electricidad. Explique por qué.
5. ¿Cuáles de las siguientes sustancias cree que conduzcan una corriente eléctrica?
   a) Na metálico sólido b) Na metálico líquido c) NaCl sólido d) NaCl líquido
   e) NaCl disuelto en agua.
6. Clasifique los siguientes sólidos como molecular, covalente cristalino, iónico o metálico. Le pueden ayudar las figuras 9.1 y 5.10.
   a) $BaSO_4$ b) NaOH c) Xe d) $I_2$
   e) aluminio f) latón (mezcla de Cu y Zn) g) $P_4$ h) $P_4O_{10}$
7. ¿Cuáles de los siguientes sólidos se mantienen unidos por una red de enlaces covalentes?
   a) cloruro de sodio b) grafito c) oro
   d) carbonato de calcio e) diamante f) hielo seco ($CO_2$ sólido).
8. ¿Cuál fuerza se debe vencer para sublimar al hielo seco, que es $CO_2$ sólido?
   a) enlace metálico b) enlace iónico c) enlace covalente
   d) fuerzas de dispersión
9. ¿Cuál fuerza se debe vencer para fundir argón sólido?
   a) enlace metálico b) enlace iónico c) enlace covalente
   d) fuerzas de dispersión
10. ¿Cuál de las siguientes categorías contiene con mayor probabilidad un compuesto mal conductor de electricidad en estado sólido, pero muy buen conductor cuando está fundido?
    a) sólidos moleculares b) sólidos covalentes
    c) sólidos iónicos d) sólidos metálicos

## Energías de red y magnitud del enlace iónico

11. Defina el término *energía de red.*
12. ¿A cuál de las siguientes reacciones se refiere la energía de red del NaCl?
    a) $2\ Na(s) + Cl_2(s) \longrightarrow 2\ NaCl(s)$ b) $NaCl(s) \longrightarrow Na(g) + Cl(g)$
    c) $Na(g) + Cl(g) \longrightarrow NaCl(g)$ d) $NaCl(s) \longrightarrow Na^+(g) + Cl^-(g)$
    e) $Na^+(g) + Cl^-(g) \longrightarrow NaCl(s)$
13. ¿Cuál de las siguientes sales tiene la mayor energía de red?
    a) LiF b) LiCl c) LiBr d) LiI
14. ¿Cuál de las siguientes sales tiene la mayor energía de red?
    a) NaCl b) NaI c) KI d) MgO e) MgS
15. Explique las siguientes tendencias en energías de red.

$$MgF_2 > MgCl_2 > MgBr_2 > MgI_2$$
$$BeF_2 > MgF_2 > CaF_2 > SrF_2 > BaF_2$$

16. Use un manual como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*[2] para determinar la solubilidad del NaF, NaCl, NaBr y NaI en agua. Describa la relación entre las solubilidades de esas sales y sus energías de red.
17. Explique, con energías de red, por qué el MgO es mucho menos soluble en agua que el CaO.
18. Use los datos de entalpía del apéndice B.14 y sabiendo que el cambio de entalpía de la reacción $O(g) + 2e^- \rightarrow O^{2-}(g)$, es +448 $kJ/mol_{reac}$ calcule las entalpías de red del MgO, CaO y BaO. Explique la tendencia que observe.

**Propiedades físicas debidas a la estructura de los metales**

19. Explique por qué los metales son sólidos a temperatura ambiente.
20. Explique por qué los metales son maleables y dúctiles.
21. Explique por qué los metales conducen calor y electricidad.

**La estructura de los metales y otros sólidos monoatómicos**

22. Describa la diferencia en la forma en que se apilan los planos de átomos para formar las estructuras *hexagonal compacta, cúbica compacta, cúbica centrada en el cuerpo* y *cúbica simple*.
23. Explique por qué se dice que la estructura del polonio es *cúbica simple*; por qué la estructura del hierro es *cúbica centrada en el cuerpo* y por qué la estructura del cobalto es *hexagonal compacta*.
24. Determine los números de coordinación de los átomos metálicos en cada una de las siguientes estructuras:
    a) aluminio cúbico compacto
    b) magnesio hexagonal compacto
    c) cromo cúbico centrado en el cuerpo
    d) polonio cúbico simple
25. ¿En cuál de las siguientes estructuras un átomo de xenón formará la cantidad máxima de interacciones dipolo inducido y dipolo inducido?
    a) cúbica simple
    b) cúbica centrada en el cuerpo
    c) cúbica compacta
    d) hexagonal compacta
26. El sodio cristaliza en una estructura en la que el número de coordinación es 8. ¿Cuál estructura describe mejor al cristal de Na?
    a) cúbica simple
    b) cúbica centrada en el cuerpo
    c) cúbica compacta
    d) hexagonal compacta

**Celdas unitarias: cálculo de radios metálicos e iónicos**

27. El cromo metálico ($d$ = 7.20 $g/cm^3$) cristaliza en celdas unitarias cúbicas centradas en el cuerpo. Calcule el volumen de la celda unitaria y el radio de un átomo de cromo.
28. El radio metálico de un átomo de vanadio es 0.1321 nm. ¿Cuál es su densidad, si cristaliza en una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo?
29. Calcule el radio atómico del Ar, suponiendo que el argón cristaliza a baja temperatura en una celda unitaria cúbica centrada en las caras, cuya densidad es 1.623 $g/cm^3$.
30. La plata cristaliza en una celda unitaria cúbica centrada en las caras, con una longitud de arista de 0.40862 nm. Calcule la densidad de la Ag metálica, en gramos por centímetro cúbico.
31. El potasio cristaliza en celdas unitarias cúbicas, de 0.5247 nm de lado. La densidad del potasio es de 0.856 $g/cm^3$. Determine si el elemento tiene estructura cúbica simple, cúbica centrada en el cuerpo o cúbica centrada en las caras.

---

[2] CRC Press, Boca Raton, Florida.

32. Determine si el calcio cristaliza en celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo o cúbica centrada en las caras, suponiendo que la longitud de la arista de la celda es de 0.5582 nm, y que la densidad del metal es de 1.55 g/cm$^3$.
33. Determine si el molibdeno cristaliza en una celda unitaria cúbica simple, cúbica centrada en el cuerpo o cúbica centrada en las caras, suponiendo que la longitud de la arista de la celda es de 0.3147 nm, y que la densidad del metal es de 10.2 g/cm$^3$.
34. ¿Cuál de los siguientes metales cristaliza en celdas unitarias cúbicas centradas en las caras, con longitud de arista de 0.3608 nm, si la densidad del metal es de 8.95 g/cm$^3$?
    a) Na b) Ca c) Tl d) Cu e) Au
35. El bario cristaliza en una estructura cúbica centrada en el cuerpo, en la que la longitud del lado de la celda es de 0.5025 nm. Calcule la distancia más corta entre los átomos vecinos de bario, en el cristal.
36. El NaH cristaliza en una estructura parecida a la del NaCl. Si la longitud de la arista de la celda del cristal de NaH es de 0.4880 nm, ¿cuál es la longitud media del enlace Na—H?
37. El TlI cristaliza en una estructura semejante a la del CsCl, con longitud de arista de celda igual a 0.4198 nm. Calcule la longitud media del enlace Tl—I en el cristal. Si el radio de un ion $I^-$ es 0.216 nm, ¿cuál es el radio iónico del ion $Tl^+$?
38. Calcule el radio iónico del $Cs^+$, suponiendo que la longitud del lado de la celda del CsCl es de 0.4123 nm, y que el radio iónico del $Cl^-$ es de 0.181 nm.
39. El CdO cristaliza en una celda unitaria cúbica de 0.4695 nm de lado. Calcule la cantidad de iones $Cd^{2+}$ y $O^{2-}$ por celda unitaria, suponiendo que la densidad del cristal es de 8.15 g/cm$^3$.
40. El LiF cristaliza en celdas unitarias cúbicas de 0.4017 nm de lado. Calcule la cantidad de iones $Li^+$ y $F^-$ por celda unitaria, suponiendo que la densidad de esa sal es de 2.640 g/cm$^3$.
41. El hierro ($d$ = 7.86 g/cm$^3$) cristaliza en estructura cúbica centrada en el cuerpo, a temperatura ambiente. Calcule el radio de un átomo de hierro en el cristal. A temperaturas mayores que 910°C, el hierro pasa a una estructura cúbica centrada en las caras. Si suponemos que el cambio de tamaño de un átomo de hierro es insignificante al calentarlo a 910°C, ¿cuál es la densidad del hierro en la estructura cúbica centrada en las caras? Con los resultados del cálculo pronostique si el hierro se debe expandir o contraer al pasar de la estructura centrada en el cuerpo a la centrada en las caras.

## Problemas integrados

42. Con los datos de entalpías en el apéndice B.14, calcule el cambio de entalpía requerido para romper los enlaces en las siguientes sustancias: $F_2(g)$, $Cl_2(g)$, $Br_2(g)$ e $I_2(g)$. Compare los resultados con la entalpía requerida para *fundir* cada halógeno, que está en la tabla 9.1. ¿Qué conclusiones saca acerca de las fuerzas que mantienen a los átomos unidos, y las que mantienen unidas a las moléculas entre sí?
43. Con los datos del apéndice B calcule la energía de red del $BaCl_2$. Compare el resultado con la energía de red del NaCl y explique las diferencias que haya.
44. Con los datos del apéndice B calcule la energía de red del $BeCl_2$, y compárela con la del $BaCl_2$. Explique las diferencias que haya.
45. A continuación vemos las entalpías de fusión de los metales alcalinos:

| *Metal* | $\Delta h_{fus}$ *(kJ/mol$_{reac}$)* |
|---|---|
| Li | 2.9 |
| Na | 2.6 |
| K | 2.4 |
| Rb | 2.2 |

Identifique el sólido que forman y explique la tendencia en las entalpías necesarias para fundir los sólidos. Ordene los sólidos por punto de ebullición creciente.

46. Para cada una de las propiedades de la lista de abajo (de la A a la J), elija la electronegatividad característica [de la (a) a la (f) abajo] de un compuesto binario.
    A. Buen conductor de electricidad.
    B. Material duro que conduce la electricidad cuando está fundido.
    C. Aislante.
    D. Material que conduce la electricidad al disolverse en agua.
    E. Semiconductor.
    F. Cerámica.
    G. Cristal molecular.
    H. Compuesto metálico.
    I. Compuesto iónico.
    J. Material duro y aislante.
    a) $\Delta EN$ grande, baja $EN$ en ambos átomos.
    b) $\Delta EN$ pequeña, gran $EN$ en ambos átomos.
    c) $\Delta EN$ moderada, $EN$ moderada en ambos átomos.
    d) $\Delta EN$ moderada, gran $EN$ en ambos átomos.
    e) $\Delta EN$ pequeña, baja $EN$ para ambos átomos.
    f) $\Delta EN$ grande.
47. Explique por qué los materiales binarios se pueden clasificar en las regiones iónica, covalente, semimetal o metálica mediante un triángulo de tipos de enlace.
48. Diga si cada uno de los siguientes compuestos binarios es principalmente metálico, molecular, covalente cristalino o iónico. Le pueden ayudar las figuras 9.1 y 5.10.

| | | | |
|---|---|---|---|
| a) $B_2H_6$ | b) $B_4C$ | c) InAs | d) $HgI_2$ |
| e) $Hg_2Na_3$ | f) $K_2S$ | g) $Cd_3Mg$ | h) KBr |
| i) $MgH_2$ | j) GaS | k) LiH | l) $Be_3P_2$ |

C A P Í T U L O

# 10

# INTRODUCCIÓN A LA CINÉTICA Y AL EQUILIBRIO


10.1 Reacciones que no llegan a terminarse
10.2 Reacciones en fase gaseosa
10.3 La velocidad de una reacción química
10.4 La teoría de colisiones para reacciones en fase gaseosa
10.5 Ecuaciones de la constante de equilibrio
10.6 Cocientes de reacción: una forma para decidir si una reacción está en equilibrio
10.7 Cambios de concentración cuando una reacción llega al equilibrio
10.8 Hipótesis ocultas que facilitan los cálculos del equilibrio
10.9 Efecto de la temperatura sobre una constante de equilibrio
10.10 Principio de Le Châtelier
10.11 Reacciones de equilibrio donde intervienen sólidos y líquidos puros
10.12 El principio de Le Châtelier y el proceso Haber


## 10.1 REACCIONES QUE NO LLEGAN A TERMINARSE

Si le pidieran describir los pasos para calcular la masa del sólido blanco, finamente dividido, que se produce al quemar una cinta de magnesio de 2.00 g, podría organizar su trabajo como sigue:

- Suponer que el magnesio reacciona con el oxígeno atmosférico al quemarse.
- Deducir que la fórmula del producto es MgO.
- Con esa fórmula, plantear la siguiente ecuación balanceada:

$$2\ Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ MgO(s)$$

- Con la masa de una mol de magnesio, convertir los gramos de magnesio en moles de magnesio:

$$2.00\ \cancel{g\ Mg} \times \frac{1\ mol\ Mg}{24.31\ \cancel{g\ Mg}} = 0.0823\ mol\ Mg$$

- Usar la ecuación balanceada para convertir las moles de magnesio en moles de óxido de magnesio:

$$0.0823\ \cancel{\text{mol Mg}} \times \frac{2\ \text{mol MgO}}{2\ \cancel{\text{mol Mg}}} = 0.0823\ \text{mol MgO}$$

- Usar la masa de una mol de óxido de magnesio para pasar de moles de MgO a gramos de MgO:

$$0.0823\ \cancel{\text{mol MgO}} \times \frac{40.30\ \text{g MgO}}{1\ \cancel{\text{mol MgO}}} = 3.32\ \text{g MgO}$$

Antes de seguir leyendo, se podría preguntar: "¿qué tanto confío en el resultado?"

Antes de confiar en un resultado hay que considerar si hay hipótesis ocultas en los cálculos, para comprobar la validez de ellas. Para estos cálculos se hicieron tres hipótesis:

- Se supuso que la cinta metálica era de magnesio puro.
- Se supuso que el magnesio sólo reacciona con el oxígeno en la atmósfera para formar MgO sin considerar la posibilidad de que algo del magnesio pueda reaccionar con el nitrógeno en la atmósfera para formar $Mg_3N_2$.
- Se supuso que la reacción no se detenía sino hasta que todo el magnesio metálico se había consumido.

Es relativamente fácil hacer una corrección para tomar en cuenta que el material no es magnesio puro. También se puede corregir el resultado en el caso que el 5% del producto de la reacción sea $Mg_3N_2$, y no MgO. Pero lo que tiene especial importancia en este capítulo es la tercera hipótesis.

El creer que todas las reacciones químicas se completan se refuerza por cálculos como el de determinar la cantidad de MgO producida al quemar una cantidad conocida de magnesio. También se refuerza con demostraciones como la reacción en la que una moneda de cobre se disuelve en ácido nítrico concentrado, que parece continuar hasta que la moneda desaparece.

Sin embargo, las reacciones químicas no siempre se completan. La siguiente ecuación es un ejemplo de una reacción química que parece detenerse en forma prematura:

$$2\ NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

A 25°C, cuando se pone 1 mol de $NO_2$ en un matraz de 1.00 L, la reacción parece detenerse cuando se ha convertido el 95% del $NO_2$ en $N_2O_4$. Una vez alcanzado este punto, ya no avanza la reacción. Mientras la mezcla se deje reposar a 25°C, quedará en el matraz más o menos el 5% del $NO_2$ que había al principio. Se dice que las reacciones que parecen detenerse antes de consumir al reactivo limitante alcanzan el **equilibrio**.

Es bueno reconocer la diferencia entre las reacciones que llegan al equilibrio y las que se detienen al agotarse el reactivo limitante. La reacción entre una moneda de cobre y ácido nítrico es ejemplo de una reacción que continúa hasta que se ha agotado el reactivo limitante. Esto se indica cuando la reacción se escribe con una sola flecha, que va de los reactivos a los productos:

$$Cu(s) + 4\ HNO_3(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2\ NO_3^-(ac) + 2\ NO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

Cuando se quiere indicar que una reacción llega al equilibrio se escribe un par de flechas, que apuntan en direcciones opuestas hacia los dos lados de la ecuación:

$$2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

Para trabajar con reacciones que llegan al equilibrio se necesita una forma de especificar la cantidad de cada reactivo o producto que hay en el sistema en cualquier momento. Por convención, esa información se expresa en función de la concentración de cada componente del sistema, y las unidades son moles por litro. Esta cantidad se indica con un símbolo formado por la fórmula del reactivo o producto, escrita entre paréntesis. Por ejemplo:

$(NO_2)$ = concentración de $NO_2$ en moles por litro, en determinado momento

También se necesita una forma para describir al sistema cuando está en equilibrio. Para esto, se escriben los símbolos de cada componente del sistema entre corchetes, o paréntesis rectangulares:

$[NO_2]$ = concentración de $NO_2$ en moles por litro si, y sólo si, la reacción está en equilibrio

El que algunas reacciones lleguen al equilibrio hace surgir varias preguntas interesantes:

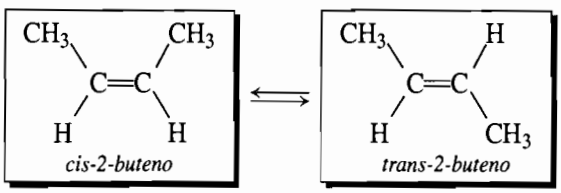
- ¿Por qué las reacciones parecen detenerse antes de que todos los reactivos se conviertan en los productos?
- ¿Cuál es la diferencia entre las reacciones que parecen completarse y las que llegan al equilibrio?
- ¿Hay alguna forma de deducir si una reacción se completará o alcanzará un equilibrio?
- ¿Cómo influye un cambio en las condiciones de la reacción sobre la cantidad del producto que se forma?

Antes de poder comprender por qué y cómo una reacción química llega al equilibrio, habrá que formular un modelo de los factores que influyen sobre la velocidad de ella. A continuación aplicaremos el modelo a las reacciones químicas más sencillas: las que se efectúan en fase gaseosa. En el siguiente capítulo tomaremos en cuenta las interacciones entre los componentes de la reacción y el solvente en el que se lleva a cabo.

**Pregunta de repaso**
Si se pone $N_2O_4(g)$ en un recipiente al vacío a 25°C, ¿cuál especie química habrá en el recipiente después de algún tiempo?

## 10.2 REACCIONES EN FASE GASEOSA

Las reacciones químicas más sencillas son las que se efectúan en fase gaseosa y en un solo paso, como por ejemplo la siguiente, en la que una sustancia llamada *cis*-2-buteno se convierte en su isómero, *trans*-2-buteno:



La reacción consiste en girar un extremo del doble enlace C=C respecto al otro extremo. Sin embargo, a temperatura ambiente no hay rotación en torno a los enlaces C=C. Los dos isómeros tienen propiedades distintas: el *cis*-2-buteno se funde a –139°C, mientras que la forma *trans* se funde a –106°C. El isómero *cis* hierve a más de 4°C, mientras que la forma *trans* hierve a 1°C. Se puede obtener una muestra pura del reactivo, *cis*-2-buteno, para ver lo que sucede al transformarse en el producto, *trans*-2-buteno cuando se calienta esa muestra.

Una muestra que al principio contenía 1.000 mol del isómero *cis* en un recipiente de 10.0 L se calentó a 400°C. En la tabla 10.1 se describen las cantidades de *cis*- y *trans*-2-buteno en el sistema, en función del tiempo. Al principio, en el sistema no hay *trans*-2-buteno; sin embargo, al pasar el tiempo, el *cis*-2-buteno disminuye en forma gradual a medida que se convierte en el isómero *trans*.

**TABLA 10.1 Datos experimentales para la isomerización del *cis*-2-buteno a *trans*-2-buteno, a 400°C en un recipiente de 10.0 L**

| *Tiempo* | *Moles de cis-2-buteno* | *Moles de trans-2-buteno* |
|---|---|---|
| 0 | 1.000 | 0 |
| 5.00 días | 0.919 | 0.081 |
| 10.00 días | 0.848 | 0.152 |
| 15.00 días | 0.791 | 0.209 |
| 20.00 días | 0.741 | 0.259 |
| 40.00 días | 0.560 | 0.440 |
| 60.00 días | 0.528 | 0.472 |
| 120 días | 0.454 | 0.546 |
| 1 año | 0.441 | 0.559 |
| 2 años | 0.441 | 0.559 |
| 3 años | 0.441 | 0.559 |

La cantidad del isómero *trans* que hay en cualquier momento se puede calcular a partir de la cantidad del isómero *cis* que queda en el sistema, y viceversa. Como la cantidad de átomos se conserva, la cantidad total de moles de los dos isómeros siempre debe ser igual que la que había al inicio de la reacción. En este caso, comenzamos con 1.000 mol del isómero *cis*. En cualquier momento, la cantidad de moles del isómero *cis* que quedan en el sistema es $1.000 - x$, y la cantidad de moles del isómero *trans* es igual a $x$.

$$n_{cis\text{-2-buteno}} = 1.000 - x$$
$$n_{trans\text{-2-buteno}} = x$$

La figura 10.1 es una gráfica de la cantidad de moles de los isómeros *cis* y *trans* del 2-buteno, en función del tiempo. Se ve con claridad que una vez que la reacción llega al punto en que el sistema contiene 0.441 mol de *cis*-2-buteno y 0.559 mol de *trans*-2-buteno, ya no cambian las cantidades de moles. Sin importar todo lo que queramos esperar, ya no se convertirá más *cis*-2-buteno en *trans*-2-buteno. Como hemos explicado, lo anterior es un indicio de que la reacción ha llegado al equilibrio.

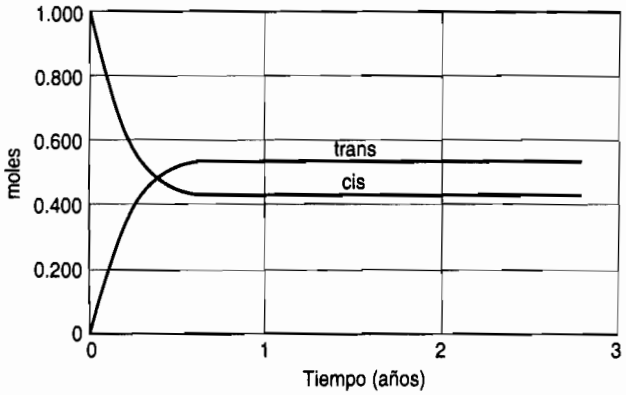



**FIGURA 10.1** Variación de la cantidad de moles de los isómeros *cis* y *trans* del 2-buteno respecto al tiempo, a 400°C. Al principio no hay *trans*-2-buteno, pero al transcurrir el tiempo disminuye la concentración del isómero *cis* y aumenta la del isómero *trans*.

Las reacciones químicas en equilibrio se describen en función de la cantidad de moles por litro de cada componente del sistema, y no de la cantidad de moles de cada componente. Como explicamos ya, la primera cantidad se representa con un símbolo compuesto de la fórmula química de la sustancia, entre corchetes. Por ejemplo:

[*cis*-2-buteno] = concentración de *cis*-2-buteno en el equilibrio, en moles por litro
[*trans*-2-buteno] = concentración de *trans*-2-buteno en equilibrio, en moles por litro

Las concentraciones del *cis*- y *trans*-2-buteno en equilibrio dependen de las condiciones iniciales del experimento. Pero a una temperatura dada, la relación de las concentraciones de los dos componentes de la reacción es siempre igual. No importa si se parta de mucho *cis*-2-buteno, o de una cantidad relativamente pequeña, o de una muestra pura de *cis*-2-buteno, ni de una que ya contenga algo del isómero *trans*. Cuando la reacción llega al equilibrio a 400°C, la concentración del isómero *trans*, dividida entre la del isómero *cis* siempre es igual a 1.27.

La ecuación que describe la relación entre las concentraciones de los dos componentes de una reacción en equilibrio se llama **ecuación de la constante de equilibrio**, en la que $K_c$ es la **constante de equilibrio** de la reacción.

$$K_c = \frac{[\textit{trans}\text{-2-buteno}]}{[\textit{cis}\text{-2-buteno}]}$$

El subíndice c de la constante de equilibrio indica que esa constante se calculó con las concentraciones de reactivos y productos expresadas en moles por litro.

**Pregunta de repaso**
Si se pone 1.0 mol de *trans*-2-buteno en un recipiente vacío a 400°C, ¿cuál será la relación de equilibrio del *trans*-2-buteno entre la del *cis*-2-buteno?

## Ejercicio 10.1

Calcule la constante de equilibrio de la conversión del *cis*-2-buteno en *trans*-2-buteno para las siguientes condiciones experimentales:

a) Una muestra de 5.00 mol del isómero *cis* se pone en un recipiente de 10.0 L, se calienta a 400°C hasta que la reacción llega al equilibrio. En el equilibrio, el sistema contiene 2.80 mol del isómero *trans*.

b) Una muestra de 0.100 mol del isómero *cis* se pone en un recipiente de 25.0 L y se calienta a 400°C, hasta que la reacción llega al equilibrio. En el equilibrio, el sistema contiene 0.0559 mol del isómero *trans*.

**Solución**

a) Si se forman 2.80 moles de *trans*-2-buteno a partir de 5.00 moles de *cis*-2-buteno, entonces deben quedar 2.20 moles del isómero *cis* cuando la reacción llega al equilibrio. Como el experimento se hizo en un recipiente de 10.0 L, las concentraciones de equilibrio de los dos componentes de la reacción tienen los siguientes valores:

$$[\textit{trans}\text{-2-buteno}] = \frac{2.80 \text{ mol}}{10.0 \text{ L}} = 0.280\ M$$

$$[\textit{cis}\text{-2-buteno}] = \frac{2.20 \text{ mol}}{10.0 \text{ L}} = 0.220\ M$$

La constante de equilibrio $K_c$ de la reacción es, en consecuencia, 1.27:

$$K_c = \frac{[\textit{trans}\text{-2-buteno}]}{[\textit{cis}\text{-2-buteno}]} = \frac{0.280\ M}{0.220\ M} = 1.27$$

b) El sistema llega al equilibrio con las siguientes concentraciones de los isómeros *cis* y *trans*:

$$[\textit{trans}\text{-2-buteno}] = \frac{0.0559 \text{ mol}}{25.0 \text{ L}} = 0.00224\ M$$

$$[\textit{cis}\text{-2-buteno}] = \frac{0.0441 \text{ mol}}{25.0 \text{ L}} = 0.00176\ M$$

Aun cuando las concentraciones de equilibrio de los dos isómeros sean muy distintas de los valores obtenidos en el experimento anterior, su relación es exactamente igual:

$$K_c = \frac{[\textit{trans}\text{-2-buteno}]}{[\textit{cis}\text{-2-buteno}]} = \frac{0.00224\ M}{0.00176\ M} = 1.27$$

## 10.3 LA VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN QUÍMICA

Experimentos como el que generaron los datos de la tabla 10.1 son mediciones de la **cinética** (de una palabra griega que significa "mover") **química**. El objetivo de los experimentos es describir la **velocidad de reacción**, esto es, la rapidez con la que los reactivos se transforman en los productos en una reacción.

La palabra *rapidez* se usa para describir el cambio de una cantidad por unidad de tiempo. Por ejemplo, la rapidez de la inflación es el cambio en el costo promedio de una colección de artículos estándar por año. La rapidez con la que un objeto viaja por el espacio es la distancia que recorre por unidad de tiempo, como por ejemplo, los kilómetros por hora o por segundo. En cinética química la distancia recorrida es el cambio en la concentración de uno de los componentes de la reacción. La rapidez de reacción es, por tanto, el cambio en la concentración de uno de los componentes $\Delta(X)$, que ocurre durante determinado tiempo $\Delta t$. Se usaron aquí los paréntesis debido a que la concentración de $X$ está cambiando —la reacción no está en equilibrio. En general, $\Delta$ representa las codiciones *finales* menos las condiciones *iniciales*. Así, $\Delta(X)$ representa la

concentración final, $X_{final}$ (o la concentración después de cierto tiempo $t$), menos la concentración inicial, $X_{inicial}$. Como la concentración del reactivo $X$ disminuye al avanzar la reacción, $\Delta(X)$ es negativa. Por consiguiente, para tener una rapidez positiva se usa un signo menos en la ecuación:

$$\text{Velocidad} = \frac{-\Delta(X)}{\Delta t}$$

Vamos a calcular la rapidez con la que el *cis*-2-buteno se transforma en *trans*-2-buteno con los datos de la tabla 10.1, durante cada uno de los siguientes periodos:

- Durante el primer intervalo, cuando la cantidad de moles del *cis*-2-buteno en el recipiente de 10.0 L baja de 1.000 a 0.919.
- Durante el segundo intervalo, cuando la cantidad de *cis*-2-buteno baja de 0.919 a 0.848 mol.
- Durante el tercer intervalo, cuando la cantidad del *cis*-2-buteno baja de 0.848 a 0.791 mol.

Antes de poder calcular la velocidad de reacción durante cada uno de los intervalos, hay que recordar que esa velocidad se define en función de cambios de cantidad de moles por litro de uno de los componentes, y no de la cantidad de moles de ese reactivo o producto. De esta manera, se debe tomar en cuenta que 1.000 mol de *cis*-2-buteno en un recipiente de 10.0 L corresponde a una concentración de 0.1000 *M*.

Durante el primer periodo, la velocidad de reacción es $1.6 \times 10^{-3}$ moles por litro por día.

$$\text{Velocidad} = \frac{-\Delta(X)}{\Delta t} = \frac{-(0.0919\ M - 0.1000\ M)}{(5.00\ \text{días} - 0\ \text{días})} = 1.6 \times 10^{-3}\ M/\text{día}$$

Durante el segundo, la velocidad de reacción es un poco menor:

$$\text{Velocidad} = \frac{-\Delta(X)}{\Delta t} = \frac{-(0.0848\ M - 0.0919\ M)}{(10.00\ \text{días} - 5.00\ \text{días})} = 1.4 \times 10^{-3}\ M/\text{día}$$

Durante el tercero, la velocidad de reacción es todavía más pequeña.

$$\text{Velocidad} = \frac{-\Delta(X)}{\Delta t} = \frac{-(0.0791\ M - 0.0848\ M)}{(15.00\ \text{días} - 10.00\ \text{días})} = 1.1 \times 10^{-3}\ M/\text{día}$$

Estos cálculos ilustran algo importante: la velocidad de reacción no es constante; cambia con el tiempo. Como en el caso de la mayor parte de las reacciones, la velocidad de reacción disminuye en forma gradual a medida que se consumen los reactivos, lo que quiere decir que la velocidad de reacción se modifica al estarla midiendo.

Se puede reducir al mínimo el error que representa lo anterior, midiendo la velocidad de reacción en periodos que sean cortos en comparación con el tiempo en el que transcurre la reacción. Por ejemplo, podríamos tratar de medir el cambio infinitesimalmente pequeño de concentración, $d(X)$, que se efectúa durante un intervalo infinitesimalmente pequeño, $dt$. A esta relación se le llama *velocidad instantánea de reacción.*

$$\text{Velocidad} = \frac{-d(X)}{dt}$$

La velocidad instantánea de reacción en cualquier momento se puede calcular a partir de una gráfica de la concentración del reactivo, o producto, en función del tiempo. En la figura 10.2 vemos cómo se puede calcular la velocidad de isomerización del *cis*-2-buteno a partir de la gráfica. En cualquier momento, la velocidad de reacción es igual a la pendiente de una tangente a la curva trazada en ese momento.

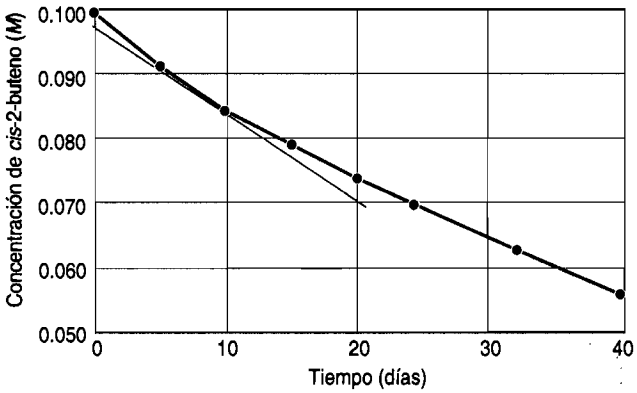



**FIGURA 10.2** La velocidad de reacción, en determinado momento, de la isomerización del *cis*-2-buteno es la pendiente de una tangente trazada en la curva de concentración en ese momento.

Se obtiene un resultado interesante al calcular la velocidad instantánea de reacción en diversos puntos de la curva de la figura 10.2. La velocidad de reacción en todos los puntos de la curva es directamente proporcional a la concentración del *cis*-2-buteno en ese instante:

$$\text{Velocidad} = k(cis\text{-2-buteno})$$

Esta ecuación, válida para los datos experimentales, describe la velocidad de reacción. Se llama **ley de velocidad** de la reacción. La constante de proporcionalidad $k$ se llama **constante de velocidad**.

**Pregunta de repaso**

Se obtuvieron los siguientes datos de constante de velocidad de descomposición de un metabolito, que es un reactivo que aporta materiales o energía en un sistema bioquímico:

| *Temperatura (°C)* | *Constante de velocidad ($s^{-1}$)* |
|---|---|
| 15 | $2.5 \times 10^{-2}$ |
| 20 | $4.5 \times 10^{-2}$ |
| 25 | $8.1 \times 10^{-2}$ |
| 30 | $1.6 \times 10^{-1}$ |

De acuerdo con esos datos, ¿qué puede suceder con la velocidad de la reacción al aumentar la temperatura?

## 10.4 LA TEORÍA DE COLISIONES PARA REACCIONES EN FASE GASEOSA

Una forma de comprender por qué algunas reacciones llegan al equilibrio es ver lo que sucede en una reacción sencilla en fase gaseosa, que se efectúe en una sola etapa, como por ejemplo la transferencia de un átomo de cloro del $ClNO_2$ al NO para formar $NO_2$ y ClNO.

$$ClNO_2(g) + NO(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + ClNO(g)$$

Esta reacción se puede comprender si se escriben las estructuras de Lewis de los cuatro componentes en ella. Como contienen una cantidad impar de electrones, el NO y el $NO_2$ se pueden combinar con un átomo neutro de cloro y formar una molécula en la que todos los electrones estén apareados. La reacción, en consecuencia, implica el paso de un átomo de cloro de una a otra molécula, como se ve en la figura 10.3.

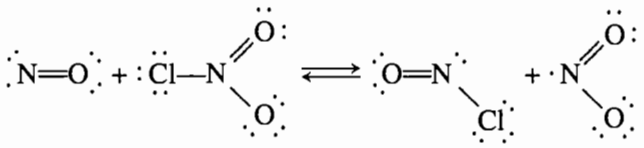


**FIGURA 10.3** La reacción entre el $ClNO_2$ y el NO para formar $NO_2$ y ClNO es simple y en un solo paso, que implica la transferencia de un átomo de cloro.

En la figura 10.4 se muestran las gráficas de la desaparición del $ClNO_2$, que se consume en la reacción, y de la formación de $NO_2$, que se produce en la reacción. Los datos de esa figura son consistentes con la siguiente ley de velocidad de reacción:

$$\text{Velocidad} = k(ClNO_2)(NO)$$

Según esta ley, la rapidez con la que se convierten el $ClNO_2$ y el NO en $NO_2$ y ClNO es proporcional al producto de las concentraciones de los dos reactivos. Al principio, la velocidad de reacción es grande. Sin embargo, a medida que los reactivos se convierten en productos, las concentraciones de $ClNO_2$ y NO disminuyen y la reacción se desacelera.

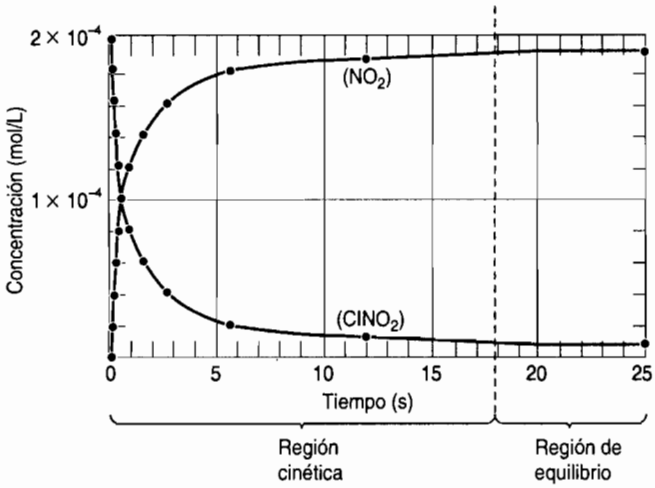



**FIGURA 10.4** Gráfica del cambio de concentración del $ClNO_2$, superpuesta a una gráfica del cambio de concentración de $NO_2$, a medida que el $ClNO_2$ reacciona con el NO para producir $NO_2$ y ClNO. Esa gráfica se puede dividir en regiones cinética y de equilibrio.

Cabría esperar que la reacción se detuviera al consumirse el $ClNO_2$ o el NO. En realidad, la reacción parece detenerse antes de que esto suceda. Ésta es una reacción muy rápida: la concentración de $ClNO_2$ baja en un factor de 2 en menos de un segundo. Y sin embargo, independientemente de cuánto tiempo esperemos, quedará algo de $ClNO_2$ y NO en el recipiente de reacción.

En la figura 10.4, la gráfica de cambio de concentraciones de $NO_2$ y $ClNO_2$ se divide en una **región cinética** y una **región de equilibrio**. La región cinética es el periodo durante el cual las concentraciones de los componentes de la reacción cambian en forma constante. La región de equilibrio es el periodo después del cual parece que se detiene la reacción, cuando ya no hay cambio importante en las concentraciones de los componentes.

El hecho de que la siguiente reacción parezca detenerse antes de consumirse todos los reactivos se puede explicar con la **teoría de colisiones** de las reacciones químicas.

$$ClNO_2(g) + NO(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + ClNO(g)$$

En esta teoría se supone que deben chocar las moléculas de $ClNO_2$ y NO para que pueda pasar un átomo de cloro de una molécula a otra. Esta hipótesis explica por qué la velocidad de la reacción es proporcional a la concentración tanto del $ClNO_2$ como del NO:

$$\text{Velocidad} = k(ClNO_2)(NO)$$

La cantidad de choques por segundo entre moléculas de $ClNO_2$ y NO depende de sus concentraciones. Al consumirse esas dos sustancias en la reacción, la cantidad de colisiones por segundo entre sus moléculas es menor, y la reacción se desacelera.

Supongamos que partimos de una mezcla de $ClNO_2$ y NO, pero que no contiene $NO_2$ ni ClNO. La única reacción que puede efectuarse al principio es la transferencia de un átomo de cloro del $ClNO_2$ al NO:

$$ClNO_2(g) + NO(g) \longrightarrow NO_2(g) + ClNO(g)$$

Después, el $NO_2$ y el ClNO se acumulan en el recipiente de reacción, y también esas moléculas chocan entre sí. Las colisiones entre ellas pueden dar como resultado la transferencia de un átomo de cloro en dirección contraria:

$$ClNO_2(g) + NO(g) \longleftarrow NO_2(g) + ClNO(g)$$

En la teoría de colisiones en las reacciones químicas se supone que la velocidad de una reacción sencilla y de una etapa es proporcional al producto de las concentraciones de las sustancias que se consumen en esa reacción. Por tanto, la velocidad de la reacción directa es proporcional al producto de las concentraciones de los dos reactivos:

$$\text{Velocidad}_{\text{directa}} = k_f(ClNO_2)(NO)$$

Por otro lado, la velocidad de la reacción inversa es proporcional a las concentraciones de los productos de la reacción:

$$\text{Velocidad}_{\text{inversa}} = k_r(NO_2)(ClNO)$$

Al principio, la velocidad de la reacción directa es mucho mayor que la de la reacción inversa, porque el sistema contiene $ClNO_2$ y NO, pero casi no contiene $NO_2$ ni ClNO.

$$\text{Al principio:} \quad \text{Velocidad}_{\text{directa}} >> \text{Velocidad}_{\text{inversa}}$$

A medida que se consumen el $ClNO_2$ y el NO, baja la velocidad de la reacción directa. Al mismo tiempo se acumulan el $NO_2$ y el ClNO, y se acelera la reacción inversa.

Al final, el sistema llega a un punto en el que las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales:

$$\text{Al final:} \quad \text{Velocidad}_{\text{directa}} = \text{Velocidad}_{\text{inversa}}$$

En este punto ya no cambian las concentraciones de reactivos y de productos. El $ClNO_2$ y el NO se consumen en la reacción directa con la misma rapidez con la que se producen en la reacción inversa. Lo mismo sucede con el $NO_2$ y el ClNO. Cuando las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales, ya no hay cambio de concentraciones de reactivos o productos de la reacción. En otras palabras, la reacción está en equilibrio.

Por lo anterior vemos que hay dos formas de definir el equilibrio:

- Un sistema en que no hay cambio aparente en las concentraciones de los productos o los reactivos.
- Un sistema donde las velocidades de reacción directa e inversa son iguales.

La primera definición se basa en los resultados de experimentos que parecen indicar que algunas reacciones se detienen antes de tiempo: llegan a un punto en donde ya no se convierten más reactivos en productos, antes de que se consuma el reactivo limitante. La otra definición se basa en un modelo teórico de reacciones químicas que explica por qué las reacciones llegan al equilibrio.

**Pregunta de repaso**
Si la velocidad de reacción inversa es mayor que la de reacción directa en determinado momento, ¿quiere decir eso que la constante de velocidad inversa es mayor que la constante de velocidad directa?

## 10.5 ECUACIONES DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Las reacciones no se detienen al llegar al equilibrio, pero las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales, por lo que no hay cambio neto de concentraciones de reactivos ni de productos; a escala macroscópica, las reacciones parecen detenerse. El equilibrio químico es un ejemplo de equilibrio *dinámico* entre las reacciones directa e inversa; no es un equilibrio estático.

Examinemos las consecuencias lógicas de la hipótesis de que la reacción entre el $ClNO_2$ y el NO llega al equilibrio a determinada temperatura.

$$ClNO_2(g) + NO(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + ClNO(g)$$

Las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales cuando el sistema está en equilibrio.

$$\text{En el equilibrio:} \quad \text{Velocidad}_{\text{directa}} = \text{Velocidad}_{\text{inversa}}$$

Sustituyendo las leyes de velocidad de las reacciones directa e inversa en la igualdad, se obtiene el siguiente resultado:

$$\text{En el equilibrio: } k_f(ClNO_2)(NO) = k_r(NO_2)(ClNO)$$

Pero esta ecuación sólo es válida cuando el sistema está en equilibrio a una temperatura dada, por lo que se deben remplazar los términos ($ClNO_2$), (NO), ($NO_2$) y (ClNO) por sus símbolos que indiquen que la reacción está en equilibrio. Por convención se usan corchetes en estos casos. La ecuación que describe el equilibrio entre las reacciones directa e inversa se debe escribir como sigue:

$$\text{En equilibrio: } k_f[ClNO_2][NO] = k_r[NO_2][ClNO]$$

Reordenando la ecuación se llega al siguiente resultado:

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[NO_2][ClNO]}{[ClNO_2][NO]}$$

Como $k_f$ y $k_r$ son constantes, la relación de $k_f$ entre $k_r$ también debe ser constante. Esa relación es la **constante de equilibrio**, $K_c$, de la reacción. Como ya vimos, la relación de las concentraciones de productos entre reactivos se llama **ecuación de la constante de equilibrio**.

*Ecuación de la constante de equilibrio*

$$K_c = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[NO_2][ClNO]}{[ClNO_2][NO]}$$

*Constante de equilibrio*

Sin importar de qué combinación de concentraciones de reactivos y productos se parta, la reacción llega al equilibrio cuando la relación de las concentraciones, definida por la ecuación de la constante de equilibrio, es igual a la constante de equilibrio de la reacción a la temperatura en cuestión. Podemos comenzar con mucho $ClNO_2$ y muy poco NO, o con mucho NO y muy poco $ClNO_2$. No importa. Cuando la reacción llega al equilibrio, la relación de las concentraciones de los productos entre la de los reactivos, que describe la constante de equilibrio, siempre será igual. A 25°C, esta reacción siempre llega al equilibrio cuando la relación de las concentraciones es igual a $1.3 \times 10^4$. Siempre se maneja a $K_c$ sin unidades. Sin embargo, para todo cálculo donde intervenga $K_c$ se requiere que las concentraciones de los productos y los reactivos esté expresada en molaridad, en moles/litro.

$$K_c = \frac{[NO_2][ClNO]}{[ClNO_2][NO]} = 1.3 \times 10^4$$

¿Qué sucede si llegamos al equilibrio desde el otro extremo? ¿Si comenzamos con un sistema que contenga los productos de la reacción, $NO_2$ y ClNO, considerando la reacción en el mismo sentido que se había estudiado para dejar que la reacción llegue al equilibrio? Las leyes de velocidad, para las reacciones directa e inversa, seguirán siendo las mismas.

$$\text{Velocidad}_{\text{directa}} = k_f(ClNO_2)(NO)$$
$$\text{Velocidad}_{\text{inversa}} = k_r(NO_2)(ClNO)$$

Sin embargo, ahora la velocidad de la reacción directa será mucho menor, al principio, que la de la reacción inversa.

$$\text{Al principio:} \quad \text{Velocidad}_{\text{directa}} << \text{Velocidad}_{\text{inversa}}$$

Pero al paso del tiempo la velocidad de la reacción inversa disminuirá y la de la reacción directa aumentará, hasta hacerse iguales. En ese punto, la reacción habrá alcanzado el equilibrio.

$$\text{En equilibrio: } k_f[ClNO_2][NO] = k_r[NO_2][ClNO]$$

Si reordenamos la ecuación llegaremos a la misma ecuación de constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[NO_2][ClNO]}{[ClNO_2][NO]}$$

Se llega a la misma ecuación de constante de equilibrio, y a la misma constante de equilibrio, independientemente de si al principio sólo hay reactivos, sólo productos, o una mezcla de reactivos y productos.

## Ejercicio 10.2

Se midieron las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa en el siguiente sistema en equilibrio. A 25°C, $k_f$ es $7.3 \times 10^3$ litros por mol·segundo, y $k_r$ es 0.55 litros por mol·segundo. Calcule la constante de equilibrio de la reacción.

$$ClNO_2(g) + NO(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + ClNO(g)$$

**Solución**

El primer paso es recordar que las velocidades de las reacciones directa e inversa, en equilibrio, son iguales.

$$\text{En equilibrio:} \quad \text{Velocidad}_{\text{directa}} = \text{Velocidad}_{\text{inversa}}$$

A continuación sustituimos las leyes de velocidad de la reacción en la igualdad anterior.

$$\text{En equilibrio:} \quad k_f[ClNO_2][NO] = k_r[NO_2][ClNO]$$

Entonces se reordena la ecuación y se llega a la de la constante de equilibrio para la reacción.

$$K_c = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[NO_2][ClNO]}{[ClNO_2][NO]}$$

En consecuencia, la constante de equilibrio para la reacción es igual a la constante de velocidad para la reacción directa, dividida entre la constante de velocidad para la reacción inversa.

$$K_c = \frac{k_f}{k_r} = \frac{7.3 \times 10^3 \text{ L/mol·s}}{0.55 \text{ L/mol·s}} = 1.3 \times 10^4$$

**Pregunta de repaso**

Si, para determinada reacción, la constante de velocidad directa es el doble de la constante de velocidad inversa, ¿cuál será el valor de la constante de equilibrio?

Cualquier reacción que alcanza el equilibrio, no importa si es sencilla o compleja tiene una ecuación de la constante de equilibrio que satisface las siguientes reglas.

## REGLAS PARA PLANTEAR ECUACIONES DE CONSTANTE DE EQUILIBRIO

- Aunque las reacciones químicas que llegan al equilibrio tienen dos direcciones, se supone que las especies químicas del lado derecho de la ecuación son los "productos", y que las del lado izquierdo de la ecuación son los "reactivos".
- Los productos de la reacción siempre se escriben en el numerador.
- Los reactivos siempre se escriben en el denominador.
- En los sistemas en los que todas las especies son gaseosas o acuosas, la ecuación de la constante de equilibrio contiene un término por cada reactivo y por cada producto de la reacción.

- El numerador de la ecuación de la constante de equilibrio es igual al producto de las concentraciones de los "productos" de la reacción, elevada cada una a una potencia igual al coeficiente de la sustancia en la ecuación balanceada de la reacción.
- El denominador de la ecuación de la constante de equilibrio es igual al producto de las concentraciones de los "reactivos" elevada cada una a una potencia igual al coeficiente de la sustancia en la ecuación balanceada de la reacción.

## Ejercicio 10.3

Escriba las ecuaciones de constante de equilibrio para las siguientes reacciones:

a) $2\ NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$
b) $2\ SO_3(g) \rightleftharpoons 2\ SO_2(g) + O_2(g)$
c) $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$

**Solución**

En cada caso, la ecuación de la constante de equilibrio es igual al producto de las concentraciones de las sustancias en el lado derecho de la ecuación, dividida entre el producto de las concentraciones de las sustancias en el lado izquierdo. Cada concentración se eleva a una potencia igual al coeficiente de la sustancia respectiva en la ecuación balanceada.

a) $K_c = \dfrac{[N_2O_4]}{[NO_2]}$ b) $K_c = \dfrac{[SO_2]^2[O_2]}{[SO_3]^2}$ c) $K_c = \dfrac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$

¿Qué sucede con la magnitud de la constante de equilibrio, cuando volteamos la ecuación? Por ejemplo, veamos la siguiente reacción:

$$ClNO_2(g) + NO(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + ClNO(g)$$

La constante de equilibrio para la ecuación es la siguiente:

$$K_c = \frac{[NO_2][ClNO]}{[ClNO_2][NO]} = 1.3 \times 10^4 \text{ (a 25°C)}$$

Como es una reacción en equilibrio, también se puede representar por la ecuación escrita en dirección opuesta:

$$NO_2(g) + ClNO(g) \rightleftharpoons ClNO_2(g) + NO(g)$$

En este caso, la constante de equilibrio se define como sigue:

$$K'_c = \frac{[ClNO_2][NO]}{[NO_2][ClNO]}$$

Estas ecuaciones de constante de equilibrio son inversas entre sí. Por lo anterior, se puede calcular $K'_c$ dividiendo 1 entre $K_c$:

$$K'_c = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{1.3 \times 10^4} = 7.7 \times 10^{-5}$$

También se pueden calcular las constantes de equilibrio combinando dos o más reacciones en las que se conozcan sus valores de $K_c$. Supongamos, por ejemplo, que se conocen las constantes de equilibrio para las siguientes reacciones en fase gaseosa, a 200°C:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) \qquad K_{c1} = 2.3 \times 10^{-19}$$
$$2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \qquad K_{c2} = 3 \times 10^{6}$$

Esas reacciones se pueden combinar y obtener una ecuación general para la reacción entre el $N_2$ y el $O_2$ para formar $NO_2$.

$$\begin{array}{r} N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons \cancel{2\,NO(g)} \\ + \cancel{2\,NO(g)} + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \\ \hline N_2(g) + 2\,O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \end{array}$$

La ecuación de la constante de equilibrio para la reacción general es igual al producto de las ecuaciones de constante de equilibrio para los dos pasos de la reacción:

$$\frac{[NO_2]^2}{[N_2][O_2]^2} = \frac{\cancel{[NO]^2}}{[N_2][O_2]} \times \frac{[NO_2]^2}{\cancel{[NO]^2}[O_2]}$$

Por consiguiente, la constante de equilibrio de la reacción general es igual al producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales:

$$K_c = K_{c1} \times K_{c2} = (2.3 \times 10^{-19})(3 \times 10^{6}) = 7 \times 10^{-13}$$

### Ejercicio 10.4

La glucosa es un azúcar que se metaboliza en el organismo y produce un compuesto llamado 6-fosfato de glucosa. Una forma posible en que la reacción se pueda efectuar es por reacción directa del fosfato inorgánico, que los bioquímicos representan con $P_i$, con glucosa:

$$\text{glucosa}(ac) + P_i(ac) \rightleftharpoons \text{6-fosfato de glucosa}(ac)$$

Escriba la ecuación de la constante de equilibrio de esta reacción, en función de las concentraciones.

**Solución**

No importa que una reacción suceda en fase gaseosa o, como en este caso, en una célula del organismo; se aplican los mismos principios. Todas las especies de la reacción están presentes en una solución celular, y de esta manera todas se pueden expresar en moles por litro de concentración:

$$K_c = \frac{[\text{6-fosfato de glucosa}]}{[\text{glucosa}][P_i]}$$

## 10.6 COCIENTES DE REACCIÓN: UNA FORMA DE DECIDIR SI UNA REACCIÓN ESTÁ EN EQUILIBRIO

Ya contamos con un modelo que describe lo que sucede cuando una reacción llega al equilibrio. Al nivel molecular, la velocidad de la reacción directa es igual a la rapidez de la reacción inver-

sa. Como la reacción se efectúa en ambas direcciones a la misma velocidad no hay cambio aparente en las concentraciones de los reactivos o los productos en escala macroscópica, es decir, lo que se puede ver a simple vista. También se puede aplicar el modelo para decidir cuál reacción, cuando no hay equilibrio, se debe desplazar para alcanzar el equilibrio.

Si las concentraciones de los reactivos son demasiado grandes para que haya equilibrio, la velocidad de la reacción directa será mayor que la de la reacción inversa, y algo de los reactivos se convertirá en productos, hasta alcanzar el equilibrio. Al revés, si las concentraciones de los reactivos son demasiado pequeñas, la velocidad de la reacción inversa será mayor que la de la reacción directa, y algo de los productos en exceso se convertirán en reactivos, hasta que el sistema llegue al equilibrio.

Se puede determinar la dirección hacia la que se debe desplazar una reacción para llegar al equilibrio calculando el **cociente de reacción, $Q_c$**. Este cociente se expresa en la misma forma que la constante de equilibrio, pero en $Q_c$ las concentraciones son las que hay en determinado momento. En la ecuación de la constante de equilibrio sólo se emplean las concentraciones de equilibrio. Para ilustrar cómo se usa el cociente de reacción, veamos el siguiente sistema en fase gaseosa:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$$

La ecuación de la constante de equilibrio es la siguiente:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = 60 \qquad \text{(a 350°C)}$$

Por analogía podemos escribir la ecuación del cociente de reacción como sigue:

$$Q_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

El cociente $Q_c$ puede tener cualquier valor entre cero e infinito. Si el sistema contiene mucho HI y muy poco $H_2$ e $I_2$, el cociente de reacción es muy grande. Si contiene relativamente poco HI y mucho $H_2$ y/o $I_2$, el cociente de reacción es muy pequeño.

En cualquier momento hay tres posibilidades:

1. **$Q_c$ es menor que $K_c$.** El sistema contiene demasiado reactivo y el producto es muy poco para estar en equilibrio. Debe aumentar el valor de $Q_c$ para que la reacción llegue al equilibrio. Por lo anterior, la reacción debe convertir algo de los reactivos en productos, para llegar al equilibrio.
2. **$Q_c$ es igual a $K_c$.** Si esto sucede, la reacción está en equilibrio.
3. **$Q_c$ es mayor que $K_c$.** El sistema contiene demasiado producto e insuficiente reactivo para estar en equilibrio. El valor de $Q_c$ debe bajar para que la reacción esté en equilibrio. Por consiguiente, la reacción debe convertir algo de los productos en reactivos, para llegar al equilibrio.

## Ejercicio 10.5

Suponga que en cualquier momento se pueden medir las concentraciones de $H_2$, $I_2$ y HI para la siguiente reacción:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g) \qquad K_c = 60 \qquad T = 350°C$$

Para cada uno de los siguientes conjuntos de concentraciones, determine si la reacción está en equilibrio. Si no lo está, diga en qué dirección debe efectuarse para llegar al equilibrio.

a) $(H_2) = (I_2) = (HI) = 0.010\ M$
b) $(HI) = 0.30\ M$, $(H_2) = 0.010\ M$; $(I_2) = 0.15\ M$
c) $(H_2) = (HI) = 0.10\ M$, $(I_2) = 0.0010\ M$

**Solución**

a) La mejor manera para ver si la reacción está en equilibrio es comparar su cociente de reacción con su constante de equilibrio:

$$Q_c = \frac{(HI)^2}{(H_2)(I_2)} = \frac{(0.010)^2}{(0.010)(0.010)} = 1.0 < K_c$$

En este caso, el cociente de reacción es menor que la constante de equilibrio. La única forma de hacer que el sistema llegue al equilibrio es aumentar la magnitud del cociente de reacción. Esto se puede conseguir convirtiendo algo del $H_2$ e $I_2$ en HI. De esta manera, la reacción se debe desplazar hacia la derecha, para alcanzar el equilibrio.

b) Para este conjunto de concentraciones, el cociente de reacción es igual a la constante de equilibrio de la reacción:

$$Q_c = \frac{(HI)^2}{(H_2)(I_2)} = \frac{(0.30)^2}{(0.010)(0.15)} = 60 = K_c$$

Por tanto, la reacción está en equilibrio.

c) El cociente de reacción, para este conjunto de concentraciones, es mayor que la constante de equilibrio de la reacción:

$$Q_c = \frac{(HI)^2}{(H_2)(I_2)} = \frac{(0.10)^2}{(0.010)(0.0010)} = 1.0 \times 10^2 > K_c$$

Para llegar al equilibrio hay que ajustar las concentraciones de los reactivos y productos hasta que el cociente de reacción sea igual a la constante de equilibrio. Para esto se necesita reconvertir algo del HI en $H_2$ e $I_2$. Por lo anterior, la reacción se debe desplazar hacia la izquierda para llegar al equilibrio.

## Ejercicio 10.6

Para el metabolismo de glucosa al 6-fosfato de glucosa del ejercicio 10.4, la constante de equilibrio es $6 \times 10^{-3}$ a 25°C. Si la concentración de $P_i$ (fosfato) en la célula es, aproximadamente de $1 \times 10^{-2}\ M$, y la del 6-fosfato de glucosa es aproximadamente de $1 \times 10^{-4}\ M$, ¿qué concentración de glucosa es necesaria para hacer que la reacción forme 6-fosfato de glucosa?

**Solución**

En el ejercicio 10.4 vimos que

$$K_c = \frac{[\text{6-fosfato de glucosa}]}{[\text{glucosa}][P_i]}$$

Sabemos ya que $K_c$ es igual a $6 \times 10^{-3}$. Si $Q_c$ es menor que $K_c$, reaccionarán la glucosa y el $P_i$ para formar más producto. Si $Q_c = K_c$, la reacción estará en equilibrio. Primero calcularemos la concentración de equilibrio de la glucosa:

$$K_c = 6 \times 10^{-3} = \frac{1 \times 10^{-4}}{[\text{glucosa}][1 \times 10^{-2}]}$$
$$[\text{glucosa}] = 2\ M$$

Así, si la concentración de glucosa es mayor que 2 *M*, $Q_c$ será menor que $K_c$ y la reacción se efectuará hacia la derecha. ¿Es ésta una concentración razonable de glucosa en el interior de una célula? Desde luego que no. Esa concentración, de 2 *M*, nunca se toleraría en el organismo. Por ejemplo, la concentración de azúcar en la sangre se parece más a $5 \times 10^{-3}$ *M*. Esto quiere decir que la reacción que nos acabamos de imaginar, del metabolismo de la glucosa en el organismo, no se efectúa. Entonces, ¿cómo se metaboliza la glucosa? Hay otra sustancia, el trifosfato de adenosina o ATP, que reacciona con la glucosa y permite otra vía para convertirla en 6-fosfato de glucosa. Al aplicar los principios del equilibrio pudimos rechazar una reacción directa posible de la glucosa, y tuvimos que buscar otra forma de efectuar la reacción.

## 10.7 CAMBIOS DE CONCENTRACIÓN CUANDO UNA REACCIÓN LLEGA AL EQUILIBRIO

Las magnitudes relativas de $Q_c$ y $K_c$ de una reacción indican si esa reacción está en equilibrio en determinado momento. Si no lo está, las magnitudes relativas de $Q_c$ y $K_c$ indican la dirección en la que se debe desplazar la reacción para llegar al equilibrio. Ahora lo que necesitamos es un método para saber hasta dónde debe llegar una reacción para llegar al equilibrio.

Suponga el lector que encara el siguiente problema:

*El pentacloruro de fósforo se descompone en tricloruro de fósforo y cloro cuando se calienta.*

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

*La constante de equilibrio de la reacción es 0.030 a 250°C. Suponga que la concentración inicial de $PCl_5$ es 0.100 mol/L, y que no hay $PCl_3$ ni $Cl_2$ en el sistema al principio. Calcular las concentraciones de $PCl_5$, $PCl_3$ y $Cl_2$ en equilibrio.*

El primer paso para resolver el problema es organizar la información de forma que haya algunas pistas acerca de la forma de proseguir. El problema contiene cuatro grupos de información: 1) una ecuación balanceada, 2) una constante de equilibrio de la reacción, 3) una descripción de las condiciones iniciales, y 4) una indicación del objetivo de los cálculos, que es determinar las concentraciones de equilibrio de los tres componentes de la reacción.

Con el siguiente formato se puede resumir bien la información:

| | $PCl_5(g)$ | $\rightleftharpoons PCl_3(g)$ | $+ Cl_2(g)$ | $K_c = 0.030$ |
|---|---|---|---|---|
| Inicial | 0.100 *M* | 0 | 0 | |
| Equilibrio | ? | ? | ? | |

Comencemos con la ecuación balanceada, y su constante de equilibrio, para agregar después lo que sepamos acerca de las concentraciones iniciales y de equilibrio de los diversos componen-

tes de la reacción. Al principio el recipiente contiene 0.100 mol/L de $PCl_5$ y no hay $PCl_3$ ni $Cl_2$. Nuestro objetivo es calcular las concentraciones de equilibrio de las tres sustancias.

Antes de hacer algo hay que ver si la reacción está en equilibrio. Esto se puede hacer comparando el cociente de reacción para las condiciones iniciales, con la constante de equilibrio de la reacción:

$$Q_c = \frac{(PCl_3)(Cl_2)}{(PCl_5)} = \frac{(0)(0)}{0.100} = 0$$

Aunque la constante de equilibrio es pequeña ($K_c = 3.0 \times 10^{-2}$), el cociente de reacción es todavía más pequeño ($Q_c = 0$). La única manera en que la reacción llegue al equilibrio es que algo del $PCl_5$ se descomponga en $PCl_3$ y $Cl_2$.

Ya que la reacción no está en equilibrio, una cosa es cierta: las concentraciones de $PCl_5$, $PCl_3$ y $Cl_2$ deben cambiar a medida que se llega al equilibrio. Como la reacción se debe desplazar hacia la derecha para llegar al equilibrio, la concentración de $PCl_5$ será menor, mientras que las concentraciones de $PCl_3$ y $Cl_2$ crecerán.

A primera vista parece que el problema tiene 3 incógnitas: las concentraciones de equilibrio del $PCl_5$, $PCl_3$ y $Cl_2$. Como es difícil resolver un problema con tres incógnitas hay que buscar relaciones que puedan reducir su complejidad. Una forma de lograrlo es buscar la relación entre los cambios de las concentraciones de $PCl_5$, $PCl_3$ y $Cl_2$ conforme la reacción se acerca al equilibrio.

## Ejercicio 10.7

Calcule el aumento de las concentraciones de $PCl_3$ y $Cl_2$ cuando la siguiente reacción llega al equilibrio, si la concentración de $PCl_5$ disminuye en 0.042 mol/L.

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

**Solución**

La estequiometría de la descomposición del $PCl_5$ es 1:1:1, como se ve en la figura 10.5.

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Por cada mol de $PCl_5$ que se descompone se forman 1 mol de $PCl_3$ y 1 mol de $Cl_2$. Por consiguiente, el cambio de concentración de $PCl_5$ cuando la reacción llega al equilibrio es igual a los cambios en las concentraciones de $PCl_3$ y de $Cl_2$. Si se consume 0.042 mol/L de $PCl_5$ al llegar la reacción al equilibrio, se deben formar al mismo tiempo 0.042 mol/L de $PCl_3$ y 0.042 mol/L de $Cl_2$.

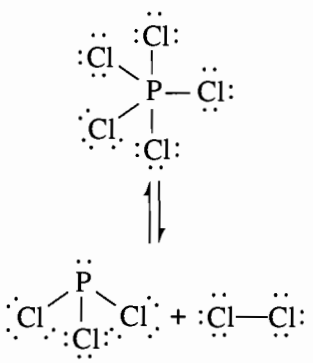


**FIGURA 10.5** Descomposición del $PCl_5$ para formar $PCl_3$ y $Cl_2$. Es una reacción reversible, y su estequiometría es 1:1:1.

**Pregunta de repaso**

Suponga que se colocan 1.00 mol de $PCl_3(g)$ y 1.00 mol de $Cl_2(g)$ en un recipiente vacío de 1.00 L. Si en el equilibrio la concentración del $PCl_3$ disminuyó 0.96 mol/L, ¿cuáles son las concentraciones de $PCl_5$ y de $Cl_2$?

En el ejercicio 10.7 surge un hecho importante. Hay una relación entre el *cambio de concentración* de los tres componentes de la reacción, cuando se acerca al equilibrio, debido a la estequiometría de la reacción.

Sería útil contar con un símbolo que representara el cambio en la concentración de uno de los componentes de una reacción, cuando pasa de las condiciones iniciales al equilibrio. Para las reacciones químicas, $\Delta(X)$ representa la magnitud del cambio en la concentración molar de $X$ cuando la reacción llega al equilibrio. Por ejemplo, $\Delta(PCl_5)$ es igual a la magnitud del cambio de concentración del $PCl_5$ que se produce cuando el compuesto se descompone y forma $PCl_3$ y $Cl_2$.

$$\underset{\substack{PCl_5\ consumido\\ cuando\ la\\ reacción\ llega\\ al\ equilibrio}}{\Delta(PCl_5)} = \underset{\substack{Concentración\\ inicial}}{(PCl_5)_i} - \underset{\substack{Concentración\\ en\ equilibrio}}{[PCl_5]}$$

Si se reordena la ecuación se ve que la concentración del $PCl_5$ en el equilibrio es igual a la concentración inicial del $PCl_5$ menos la cantidad de $PCl_5$ consumido mientras la reacción llega al equilibrio.

$$\underset{\substack{Concentración\ en\\ el\ equilibrio}}{[PCl_5]} = \underset{\substack{Concentración\\ inicial}}{(PCl_5)_i} - \underset{\substack{PCl_5\ consumido\\ cuando\ la\ reacción\\ llega\ al\ equilibrio}}{\Delta(PCl_5)}$$

A continuación podemos definir $\Delta(PCl_3)$ y $\Delta(Cl_2)$ como los cambios de las concentraciones de $PCl_3$ y de $Cl_2$ a medida que la reacción llega al equilibrio. Las concentraciones de ambas sustancias en el equilibrio serán mayores que sus concentraciones iniciales:

$$[PCl_3] = (PCl_3)_i + \Delta(PCl_3)$$
$$[Cl_2] = (Cl_2)_i + \Delta(Cl_2)$$

Debido a la estequiometría de la reacción, que es 1:1:1, la magnitud del cambio de concentración del $PCl_5$ mientras la reacción llega al equilibrio es igual a los cambios en las concentraciones de $PCl_3$ y de $Cl_2$, como vimos en el ejercicio 10.7.

$$\Delta(PCl_5) = \Delta(PCl_3) = \Delta(Cl_2)$$

Por lo anterior, podemos replantear las ecuaciones que definen a las concentraciones de equilibrio del $PCl_5$, $PCl_3$ y $Cl_2$ en función de una sola incógnita: $\Delta C$:

$$[PCl_5] = (PCl_5)_i - \Delta C$$
$$[PCl_3] = (PCl_3)_i - \Delta C$$
$$[Cl_2] = (Cl_2)_i - \Delta C$$

Sustituyendo lo que sabemos de las concentraciones iniciales de $PCl_5$, $PCl_3$ y $Cl_2$ en las ecuaciones, se llega al siguiente resultado:

$$[PCl_5] = 0.100 - \Delta C$$
$$[PCl_3] = [Cl_2] = 0 + \Delta C$$

Ya podemos resumir lo que conocemos de la reacción, en la siguiente forma:

| | $PCl_5(g)$ | $\rightleftharpoons PCl_3(g)$ | $+ Cl_2(g)$ |
|---|---|---|---|
| Inicial | $0.100\ M$ | 0 | 0 |
| Equilibrio | $0.100 - \Delta C$ | $\Delta C$ | $\Delta C$ |

Ahora sólo tenemos una incógnita, D*C*, y sólo necesitamos resolver una ecuación para conocer una incógnita. La ecuación obvia a la que recurrimos es la de la constante de equilibrio de la reacción.

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = 0.030$$

Sustituyendo lo que conocemos de las concentraciones de equilibrio del $PCl_5$, $PCl_3$ y $Cl_2$, llegamos al siguiente planteamiento:

$$\frac{[\Delta C][\Delta C]}{[0.100 - \Delta C]} = 0.030$$

Esta ecuación se puede desarrollar y reordenar después, y se obtiene una ecuación cuadrática:

$$\Delta C^2 + 0.030\Delta C - 0.0030 = 0$$

que se puede resolver con la fórmula cuadrática:

$$\Delta C = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{-(0.030) \pm \sqrt{(0.030)^2 - 4(1)(-0.0030)}}{2(1)}$$
$$\Delta C = -0.042 \quad \text{o} \quad -0.072$$

Aunque en el cálculo se obtienen dos respuestas, sólo tiene sentido físico la raíz positiva, porque no podemos tener concentraciones negativas. Así, el cambio de concentraciones de $PCl_5$, $PCl_3$ y $Cl_2$ al llegar la reacción al equilibrio, es 0.042 mol/L.

$$\Delta C = 0.042\ M$$

Sustituyendo el valor de $\Delta C$ en las ecuaciones que definen las concentraciones de equilibrio de $PCl_5$, $PCl_3$ y $Cl_2$ se obtienen los siguientes resultados:

$$[PCl_5] = 0.100 - 0.042 = 0.058\ M$$
$$[PCl_3] = [Cl_2] = 0 + 0.042 = 0.042\ M$$

En otras palabras, se descompone un poco menos de la mitad del $PCl_5$ inicial y forma $PCl_3$ y $Cl_2$, cuando la reacción llega al equilibrio.

Para comprobar si los resultados del cálculo representan valores razonables de las concentraciones de los tres compuestos de la reacción en equilibrio, podemos sustituir sus valores en la ecuación de la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{[0.042][0.042]}{[0.058]} = 0.030$$

Esos resultados deben ser ciertos, porque la constante de equilibrio calculada con ellos es igual al valor de $K_c$ del enunciado del problema.

## Ejercicio 10.8

Suponga que en un principio se colocara 1.00 mol de butano en un recipiente de 1.00 L que no contuviera isobutano, a 25°C. ¿Cuáles serían las concentraciones de equilibrio del butano y el isobutano, si $K_c = 2.5$?

**Solución**

| | butano($g$) $\rightleftharpoons$ | isobutano($g$) |
|---|---|---|
| Inicial | 1.00 $M$ | 0 $M$ |
| Equilibrio | $1.00 - \Delta C$ | $\Delta C$ |

$$K_c = \frac{[\text{isobutano}]}{[\text{butano}]} = \frac{[\Delta C]}{[1.00 - \Delta C]} = 2.5$$

$$\Delta C = 0.71 = [\text{isobutano}]$$

$$1.00 - \Delta C = 0.29 = [\text{butano}]$$

## 10.8 HIPÓTESIS OCULTAS QUE FACILITAN LOS CÁLCULOS DEL EQUILIBRIO

Suponga el lector que se le pidiera resolver este problema, un poco más difícil:

*El trióxido de azufre se descompone en dióxido de azufre y oxígeno, y la constante de equilibrio correspondiente es $1.6 \times 10^{-10}$ a 300°C*

$$2\ SO_3(g) \rightleftharpoons 2\ SO_2(g) + O_2(g)$$

*Calcule las concentraciones de equilibrio de los tres componentes del sistema, si la concentración inicial del $SO_3$ es 0.100 M.*

De nuevo, el primer paso para resolver el problema es presentar la información del problema.

| | $2\ SO_3(g)$ $\rightleftharpoons$ | $2\ SO_2(g)$ + | $O_2(g)$ | $K_c = 1.6 \times 10^{-10}$ |
|---|---|---|---|---|
| Inicial | 0.100 $M$ | 0 | 0 | |
| Equilibrio | ? | ? | ? | |

A continuación comparamos el cociente de reacción para las condiciones iniciales, con la constante de equilibrio de la reacción.

$$Q_c = \frac{(SO_2)^2(O_2)}{(SO_3)^2} = \frac{(0)^2(0)}{0.100^2} = 0$$

Como las concentraciones iniciales del $SO_2$ y el $O_2$ son igual a cero, la reacción se debe desplazar hacia la derecha para llegar al equilibrio. Como era de esperarse, algo del $SO_3$ se debe descomponer en $SO_2$ y $O_2$.

La estequiometría de esta reacción es más complicada que la de la sección anterior, pero los cambios de concentración de los tres componentes siguen estando relacionados. Por cada 2 moles de $SO_3$ que se descomponen se obtienen 2 moles de $SO_2$ y 1 mol de $O_2$, como se ve en la figura 10.6. Podemos incorporar esta relación en la plantilla anterior, usando como guía la ecuación balanceada.

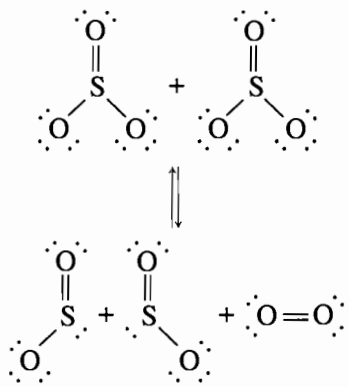


**FIGURA 10.6** De acuerdo con la estequiometría de esta reacción, el cambio de concentraciones de $SO_3$ y de $SO_2$ debe ser igual al doble del cambio de concentración del $O_2$, cuando la reacción se dirige hacia el equilibrio.

Los signos de los términos en $\Delta C$ del problema se determinan por el hecho de que la reacción debe desplazarse de izquierda a derecha para llegar al equilibrio. Los coeficientes de esos términos son un espejo de los coeficientes de la ecuación balanceada de la reacción. Como se produce el doble de moles de $SO_2$ que de $O_2$, el cambio de concentración de $SO_2$ al llegar la reacción al equilibrio debe ser el doble del cambio de concentración de $O_2$. En vista de que se consumen 2 moles de $SO_3$ por cada mol de $O_2$ que se produce, el cambio de la concentración de $SO_3$ debe ser el doble del cambio de concentración de $O_2$.

| | $2\,SO_3(g)$ | $\rightleftharpoons 2\,SO_2(g)$ | $+\,O_2(g)$ | $K_c = 1.6 \times 10^{-10}$ |
|---|---|---|---|---|
| Inicial | 0.100 *M* | 0 | 0 | |
| Cambio | $-2\Delta C$ | $+2\Delta C$ | $+\Delta C$ | |
| Equilibrio | $0.100 - 2\Delta C$ | $2\,\Delta C$ | $\Delta C$ | |

Sustituimos lo que se conoce del problema en la ecuación de la constante de equilibrio para la reacción, y llegamos a la siguiente ecuación:

$$K_c = \frac{[SO_2]^2[O_2]}{[SO_3]^2} = \frac{[2\Delta C]^2[\Delta C]}{[0.100 - 2\Delta C]^2} = 1.6 \times 10^{-10}$$

Esta ecuación es más difícil de desarrollar, pero se puede rearreglar y se obtiene la siguiente ecuación cúbica:

$$4\Delta C^3 - 6.4 \times 10^{-10}\Delta C^2 + 6.4 \times 10^{-11}\Delta C - 1.6 \times 10^{-12} = 0$$

Sin embargo, es más difícil resolver ecuaciones cúbicas. Por eso este problema es un ejemplo de los que son difíciles, si no es que imposibles, de resolver en forma analítica. Estos problemas se resuelven con una estrategia general que consiste en proponer una hipótesis o aproximación que los convierta en problemas más sencillos.

¿Qué hipótesis podemos hacer para simplificar el problema? Regresemos a lo primero que hicimos después de presentar la información del problema. Iniciamos nuestros cálculos comparando el cociente de reacción de las concentraciones iniciales con la constante de equilibrio de la reacción:

$$Q_c = \frac{(SO_2)^2(O_2)}{(SO_3)^2} = \frac{(0)^2(0)}{0.100^2} = 0$$

Después llegamos a la conclusión que el cociente de reacción ($Q_c = 0$) es menor que la constante de equilibrio ($K_c = 1.6 \times 10^{-10}$) y dijimos que se debe descomponer algo del $SO_3$ para que la reacción llegue al equilibrio.

Pero, ¿qué hay de las magnitudes relativas del cociente de reacción y la constante de equilibrio? Los dos valores de $Q_c$ y $K_c$ son relativamente pequeños, y esto significa que las condiciones iniciales se acercan bastante al equilibrio, como se ve en la figura 10.7. En consecuencia, la reacción no debe ir muy lejos para llegar al equilibrio, y es razonable suponer que $\Delta C$ es relativamente pequeña, en este problema.

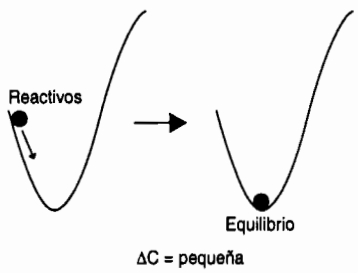



**FIGURA 10.7** Cuando las condiciones iniciales son cercanas a las de equilibrio, los cambios de concentraciones de los componentes en la reacción suelen ser lo suficientemente pequeños como para poder ignorarlos frente a las concentraciones iniciales.

Es esencial comprender la naturaleza de la hipótesis que se está haciendo. No estamos suponiendo que $\Delta C$ sea cero. Si lo hiciéramos desaparecerían algunas de las incógnitas en la ecuación. Sólo estamos suponiendo que $\Delta C$ es tan pequeña en comparación con la concentración inicial del $SO_3$ que no hay gran diferencia al restar $2\Delta C$ a ese número. La hipótesis se puede expresar como sigue:

$$0.100 - 2\Delta C \approx 0.100$$

Ahora regresemos a la ecuación que tratamos de resolver:

$$\frac{[2\Delta C]^2[\Delta C]}{[0.100 - 2\Delta C]^2} = 1.6 \times 10^{-10}$$

Si suponemos que $2\Delta C$ es mucho menor que 0.100, podemos remplazar la ecuación con la siguiente ecuación aproximada:

$$\frac{[2\Delta C]^2[\Delta C]}{0.100^2} \approx 1.6 \times 10^{-10}$$

Al desarrollar se llega a una ecuación de la que se puede despejar $\Delta C$ con mucha mayor facilidad:

$$4\Delta C^3 \approx 1.6 \times 10^{-12}$$
$$\Delta C \approx 7.4 \times 10^{-5}\ M$$

Antes de proseguir hay que comprobar la hipótesis de que $2\Delta C$ es tan pequeña en comparación con 0.100 que no hay diferencia apreciable al restarla. ¿Es válida la hipótesis? ¿Es lo bastante pequeña $2\Delta C$ en comparación con 0.100 como para no tomarla en cuenta?

$$0.100 - 2(0.000074) \approx 0.100$$

Si aplicamos las reglas de cifras significativas, al restar 0.00015 de la concentración inicial de 0.100 queda un resultado igual a la concentración inicial. En consecuencia, la hipótesis es válida. En general, el cambio de concentración es tan pequeño que se puede despreciar, si ese cambio, dividido entre la concentración, es menor que 5%. En este ejemplo,

$$\frac{2\Delta C}{0.100} \times 100 = \frac{2(7.4 \times 10^{-5})}{0.100} \times 100 = 0.15\% < 5\%$$

Ya podemos usar el valor aproximado de $\Delta C$ para calcular las concentraciones de equilibrio de $SO_3$, $SO_2$ y $O_2$:

$$[SO_3] = 0.100 - 2\,\Delta C \approx 0.100\ M$$
$$[SO_2] = 2\Delta C \approx 1.5 \times 10^{-4}\ M$$
$$[O_2] = \Delta C \approx 7.4 \times 10^{-5}\ M$$

Por lo anterior, el equilibrio entre $SO_3$ y mezclas de $SO_2$ y $O_2$ favorece mucho al $SO_3$ y no al $SO_2$.

Podemos comprobar los resultados de nuestro cálculo sustituyéndolos en la ecuación de constante de equilibrio de la reacción:

$$K_c = \frac{[SO_2]^2[O_2]}{[SO_3]^2} = \frac{[1.5 \times 10^{-4}]^2[7.4 \times 10^{-5}]}{[0.100]^2} = 1.7 \times 10^{-10}$$

El valor que resulta de la constante de equilibrio concuerda bien con el dato del problema. Nuestra hipótesis de que $2\Delta C$ es muy pequeña en comparación con la concentración inicial del $SO_3$ es válida, en consecuencia, y podemos confiar en los resultados que se obtienen con ella.

También se puede usar la ecuación de equilibrio para despejar la concentración de los productos y los reactivos en el equilibrio, cuando se conoce una concentración inicial de un producto y un reactivo. Usaremos como ejemplo la misma reacción anterior del $SO_3$.

*Calcular las concentraciones de equilibrio de $SO_3$, $SO_2$ y $O_2$, si las concentraciones iniciales son 0.100, 0 y 0.100 M, respectivamente.*

| | $2\,SO_3(g) \rightleftharpoons$ | $2\,SO_2(g) +$ | $O_2(g)$ | $K_c = 1.6 \times 10^{-10}$ |
|---|---|---|---|---|
| Inicial | 0.100 $M$ | 0 | 0.100 $M$ | |
| Cambio | $-2\Delta C$ | $+2\Delta C$ | $+\Delta C$ | |
| Equilibrio | $0.100 - 2\Delta C$ | $2\,\Delta C$ | $0.100 + \Delta C$ | |

$$Q_c = \frac{(SO_2)^2(O_2)}{(SO_3)^2} = \frac{(0)^2(0.100)}{(0.100)^2} = 0 < K_c$$

La reacción se desplaza hacia la derecha, y entonces:

$$K_c = \frac{[SO_2]^2[O_2]}{[SO_3]^2} = \frac{[2\Delta C]^2[0.100 + \Delta C]}{[0.100 - 2\Delta C]^2} = 1.6 \times 10^{-10}$$

Como $\Delta C << 0.100\ M$, se puede simplificar el equilibrio anterior como sigue:

$$K_c = \frac{[2\Delta C]^2[0.100]}{(0.100)^2} = 1.6 \times 10^{-10}$$
$$4\Delta C^2 = 1.6 \times 10^{-11}$$
$$\Delta C = 2.0 \times 10^{-6}\ M$$

$$[SO_3] = 0.100 - 2\Delta C \approx 0.100\ M$$
$$[SO_2] = 2\Delta C \approx 4.0 \times 10^{-6}\ M$$
$$[O_2] = 0.100 + \Delta C \approx 0.100\ M$$

Obsérvese que la concentración del $SO_2$, $4.0 \times 10^{-6}\ M$, que se produjo de acuerdo con los cálculos cuando había $O_2$ presente al principio, es bastante menor que la que se obtuvo en los cálculos anteriores, $1.5 \times 10^{-4}\ M$, cuando no había ni $O_2$ ni $SO_2$ al principio.

**Pregunta de repaso**

¿Para cuál de las siguientes constantes de equilibrio se podría suponer con seguridad que $\Delta C$ es pequeña?

$$A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$$

a) $K = 1.0 \times 10^5$ b) $K = 1.0 \times 10^{-5}$
c) $K = 1.0 \times 10^{-1}$ d) $K = 1.0 \times 10^{-10}$

## Ejercicio 10.9

La constante de equilibrio de la reacción

$$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\ HBr(g)$$

es $2.18 \times 10^6$ a 730°C.

a) Una mol de $H_2(g)$ y una mol de $Br_2(g)$ se colocan en un recipiente vacío a 730°C, y se dejan reaccionar. Estime cuántas moles de HBr se producirían. No haga cálculos. Explique su estimación.
b) Si se ponen 3.20 moles de HBr en un recipiente vacío de 12.0 L a 730°C, ¿cuáles serán las concentraciones de HBr, $Br_2$ y $H_2$ en equilibrio? Describa todas las hipótesis y haga los cálculos necesarios.

**Solución**

a) La reacción se desplazará hacia la derecha, y como la constante de equilibrio es muy grande, de $2.18 \times 10^6$, la formación de productos es casi total. Así, no es irracional suponer que quedan muy pocos reactivos. Si reaccionaran una mol de $H_2$ con una de $Br_2$ se formarían 2 moles de HBr. En equilibrio cabe esperar que se hayan formado casi todas esas 2 moles de HBr.
b) La reacción original se desplazará hacia la izquierda:

$$2\ HBr(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Br_2(g)$$

Para la reacción planteada en esta forma,

$$K_c = \frac{1}{2.18 \times 10^6} = 4.59 \times 10^{-7} = \frac{[H_2][Br_2]}{[HBr]^2}$$

| | $2\ HBr(g)$ | $\rightleftharpoons H_2(g)$ | $+ Br_2(g)$ |
|---|---|---|---|
| Inicial | $\frac{3.20\ mol}{12.0\ L} = 0.267\ M$ | 0 | 0 |
| Cambio | $-2\Delta C$ | $\Delta C$ | $\Delta C$ |
| Equilibrio | $0.267\ M - 2\Delta C$ | $\Delta C$ | $\Delta C$ |

$K_c$ es pequeña, por lo que se supone que $2\Delta C$ es despreciable en comparación con 0.267.

$$4.59 \times 10^{-7} = \frac{[\Delta C][\Delta C]}{[0.267]^2}$$
$$\Delta C = 1.81 \times 10^{-4}\ M$$

¿Es válida la hipótesis?

$$\frac{2(1.81 \times 10^{-4}\ M)}{0.267\ M} \times 100 = 0.136\% < 5\%$$

Las concentraciones de equilibrio son

$$[HBr] = 0.267 - 2\Delta C \approx 0.267\ M$$
$$[Br_2] = \Delta C = [H_2] = 1.81 \times 10^{-4}\ M$$

Recuerde que en el inciso (b) del ejercicio se le pidió despejar las concentraciones de todas las sustancias. Fue necesario hacer cálculos para determinarlas. En el inciso (a) fue suficiente una estimación. También podríamos haber pronosticado que la concentración del HBr en el inciso (b) cambió muy poco respecto a su valor inicial, porque la constante de equilibrio es muy pequeña. Sin embargo, cuando se necesitan conocer las concentraciones del $H_2$ y el $Br_2$, es necesario un cálculo.

## 10.9 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE UNA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

En este capítulo se ha indicado la temperatura a la que se efectúa la reacción cada vez que se menciona la constante respectiva de equilibrio. Si la constante de equilibrio es una constante, ¿para qué tomamos tanto en cuenta la temperatura de la reacción?

El valor de $K_c$ de una reacción es constante a determinada temperatura, pero puede variar al cambiar la temperatura. Por ejemplo, considere la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno para formar monóxido de nitrógeno:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$$

La constante de equilibrio para esa reacción aumenta con la temperatura, como se ve en la tabla 10.2. Al incrementar su valor a mayores temperaturas, cambian las concentraciones de equilibrio. Como la constante de equilibrio es un cociente de las concentraciones de los productos divididas entre las de los reactivos, al elevar su valor se debe desplazar el equilibrio de la reacción hacia los productos, en este caso al NO. En vista de que las constantes de equilibrio dependen de la temperatura, es importante asegurarse de usar el valor correcto cuando se calcula el grado al que se efectúa una reacción química.

**TABLA 10.2 Constante de equilibrio para la formación de NO en función de la temperatura**

| *Temperatura (°C)* | $K_c$ |
|---|---|
| 25 | $4.3 \times 10^{-31}$ |
| 227 | $2.7 \times 10^{-18}$ |
| 727 | $7.5 \times 10^{-9}$ |
| 1727 | $4.0 \times 10^{-4}$ |
| 2727 | $1.5 \times 10^{-2}$ |

A 25 °C, la constante de equilibrio de esta reacción es tan baja que virtualmente no se forma monóxido por la reacción del $N_2$ y el $O_2$ en la atmósfera. Sin embargo a grandes temperaturas, como las que se producen en un rayo o en la combustión en los cilindros de los motores automotrices, el valor de la constante de equilibrio es varios órdenes de magnitud mayor. Esto ocasiona la formación de NO en la atmósfera durante las tormentas eléctricas, y durante actividades humanas como puede ser conducir un coche. Además, el NO sigue reaccionando con el $O_2$ de la atmósfera, que a su vez se combina con agua formando ácido nítrico, $HNO_3$. Este ácido aparece en la lluvia, y es una de las causas de la lluvia ácida.

## 10.10 PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER

Henry-Louis Le Châtelier, químico e ingeniero francés, propuso en 1884 uno de los conceptos básicos de los equilibrios químicos. Se puede enunciar el **principio de Le Châtelier** como sigue:

**Un cambio de una de las variables que describe un sistema en equilibrio produce un desplazamiento de la posición del equilibrio que contrarresta el efecto del cambio.**

Hasta ahora nuestra atención se ha dirigido a la descripción de lo que sucede cuando un sistema llega al equilibrio. El principio de Le Châtelier describe lo que sucede a un sistema cuando de momento algo lo saca del equilibrio. En esta sección describiremos tres formas en las que se pueden cambiar las condiciones de una reacción química en equilibrio: 1) cambiar la concentración de uno de los componentes de la reacción, 2) cambiar la presión del sistema, y 3) cambiar la temperatura a la que se efectúa la reacción.

### Cambios de concentración

Para ejemplificar lo que sucede al cambiar la concentración de uno de los reactivos o productos de una reacción en equilibrio, examinemos el siguiente sistema, a 25 °C, en un recipiente de 1 L:

$$CH_3CH_2CH_2CH_3(g) \rightleftharpoons CH_3\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}HCH_3(g) \quad K_c = 2.5$$

*Butano* *Isobutano*

| | | |
|---|---|---|
| Inicial | 0.50 $M$ | 0 |
| Equilibrio | $0.50 - \Delta C$ | $\Delta C$ |

Las concentraciones de equilibrio se calculan como antes:

$$K_c = 2.5 = \frac{[\text{isobutano}]}{[\text{butano}]} = \frac{[\Delta C]}{[0.50 - \Delta C]}$$

$$[\text{isobutano}] = \Delta C = 0.36 \text{ M}$$

$$[\text{butano}] = 0.50 - \Delta C = 0.14 \text{ M}$$

Ahora supongamos que se agrega 0.20 mol de isobutano a la mezcla en equilibrio. En el momento de la adición, la concentración de cada sustancia es la siguiente:

$$\text{butano}(g) \rightleftharpoons \text{isobutano}(g)$$

$$0.14\ M \qquad 0.36 + 0.20 = 0.56\ M$$

El cociente de la reacción $Q_c$, en el momento de la adición, se calcula como sigue:

$$Q_c = \frac{(\text{isobutano})}{(\text{butano})} = \frac{0.56}{0.14} = 4.0$$

Se debe reajustar el sistema para restablecer la relación de equilibrio igual a 2.5, por lo que el isobutano se debe descomponer y formar butano. Cuando se restablece el equilibrio sucede lo siguiente:

$$\text{butano}(g) \rightleftharpoons \text{isobutano}(g)$$

$$0.14 + \Delta C \qquad 0.56 - \Delta C$$

$$K_c = \frac{[\text{isobutano}]}{[\text{butano}]} = \frac{[0.56 - \Delta C]}{[0.14 + \Delta C]} = 2.5$$

$$\Delta C = 0.060$$

$$[\text{isobutano}] = 0.56 - 0.060 = 0.50\ M$$

$$[\text{butano}] = 0.14 + 0.060 = 0.20\ M$$

Se puede revisar el cálculo para determinar si la relación [isobutano]/[butano] equivale a $K_c$:

$$K_c = \frac{0.50}{0.20} = 2.5$$

Al comparar las nuevas concentraciones de equilibrio con las que obtuvimos antes de agregar isobutano, podemos ver el efecto de aumentar la concentración del isobutano en la mezcla en equilibrio:

| *Antes* | *Después* |
|---|---|
| [isobutano] = 0.36 $M$ | [isobutano] = 0.50 $M$ |
| [butano] = 0.14 $M$ | [butano] = 0.20 $M$ |

La adición del isobutano desplazó el equilibrio de tal manera que se pueda producir más butano. Si se hubiera agregado más butano se hubiera tenido el efecto contrario, haciendo que el equilibrio se desplazara hacia los productos.

## Cambios de presión

A veces conviene describir las reacciones químicas en fase gaseosa en términos de las presiones parciales de las sustancias individuales, y no de sus concentraciones. Sin embargo esto no origina diferencia alguna en las conclusiones generales sobre el equilibrio a las que hemos llegado. La razón es que las presiones parciales tienen relación directa con las concentraciones, a través de la ecuación de la ley del gas ideal.

El efecto de cambiar la presión en una reacción en fase gaseosa depende de su estequiometría. Se puede demostrar esto examinando el resultado de aumentar la presión total en la siguiente reacción en equilibrio:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

Comencemos con un sistema que contiene al principio 2.5 atm de $N_2$ y 7.5 atm de $H_2$, a 500°C; dejemos que la reacción llegue al equilibrio y a continuación aumentemos la presión en un factor aproximado de 10. Al hacerlo se obtienen los siguientes resultados:

| *Antes de la compresión* | *Después de la compresión* |
|---|---|
| $P_{NH_3} = 0.12$ atm | $P_{NH_3} = 8.4$ atm |
| $P_{N_2} = 2.4$ atm | $P_{N_2} = 21$ atm |
| $P_{H_2} = 7.3$ atm | $P_{H_2} = 62$ atm |

Antes de comprimir el sistema, la presión parcial del $NH_3$ sólo era más o menos el 1% de la presión total. Después de comprimirlo, fue casi el 10% del total. Los datos ilustran otro ejemplo del principio de Le Châtelier. Una reacción en equilibrio se sujetó a un aumento de presión total en el sistema. Al hacerlo, la reacción se desplazó en la dirección en que se minimizaba el efecto del esfuerzo. Se desplazó hacia los productos, porque al hacerlo se reduce la cantidad de moléculas en la mezcla gaseosa, y eso a su vez tiende a disminuir la presión total ejercida por los gases, como se ilustra en la figura 10.8.

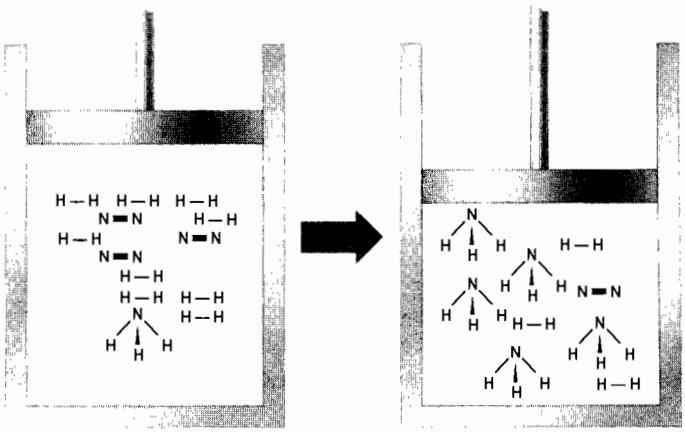


**FIGURA 10.8** En vista de que disminuye la cantidad total de moléculas en el sistema a medida que el $N_2$ reacciona con el $H_2$ para formar $NH_3$, al desplazarse el equilibrio hacia el $NH_3$ se reduce la presión total de la mezcla gaseosa.

Siempre que se altera la presión ejercida sobre un sistema con reactivos o productos gaseosos, el equilibrio se desplaza en la dirección que minimiza el cambio de presión. Si aumenta la presión, el equilibrio se desplazará en la dirección hacia donde haya menos moles de gas. Si disminuye la presión, el equilibrio se desplazará hacia donde se produzcan más moles de gas.

**Pregunta de repaso**

¿Hacia qué lado se desplazará el equilibrio de la siguiente reacción, si se añade más $P_2$ al sistema en equilibrio? ¿Hacia qué lado se desplazará si aumenta la presión? La temperatura permanece constante.

$$2\,P_2(g) \rightleftharpoons P_4(g)$$

## Cambios de temperatura

Los cambios de concentración de los reactivos o los productos de una reacción desplazan la posición del equilibrio, pero no alteran el valor de la respectiva constante de equilibrio. De igual forma, un cambio de presión en una reacción, desplaza la posición del equilibrio sin modificar la magnitud de la constante respectiva. Sin embargo, los cambios de temperatura sí afectan la posición del equilibrio, porque transforman la magnitud de la constante de equilibrio para la reacción.

Las reacciones químicas suelen desprender o absorber calor de sus alrededores. Si se supone que el calor es uno de los reactivos o productos de una reacción se podrá comprender el efecto de los cambios de temperatura sobre el equilibrio. Aumentar la temperatura de una reacción que genera calor es lo mismo que agregar más de uno de los productos en ella. Somete la reacción a un esfuerzo que debe ser aliviado convirtiendo algo de los productos en reactivos.

La reacción en la que el $NO_2$ se dimeriza a $N_2O_4$ es un ejemplo del efecto de los cambios de temperatura sobre la constante de equilibrio para una reacción. Esta reacción es exotérmica:

$$2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) \qquad \Delta H^\circ = -57.2\ \text{kJ/mol}_{reac}$$

Así, el elevar la temperatura del sistema equivale a agregar un exceso de producto al sistema. En consecuencia, la constante de equilibrio disminuye al aumentar la temperatura. Para una reacción endotérmica, como la formación del NO a partir del $N_2$ y el $O_2$ que describimos en la sección 10.9, un incremento de temperatura causará una elevación de la constante de equilibrio.

## Ejercicio 10.10

Deduzca el efecto de los siguientes cambios sobre la descomposición del $SO_3$ a $SO_2$ y $O_2$:

$$2\,SO_3(g) \rightleftharpoons 2\,SO_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta H^\circ = 197.84\ \text{kJ/mol}_{reac}$$

a) aumento de la temperatura de reacción
b) incremento de la presión de reacción
c) agregar más $O_2$ cuando la reacción está en equilibrio
d) eliminar $O_2$ del sistema cuando la reacción está en equilibrio

**Solución**

a) Como es una reacción endotérmica que absorbe calor de sus alrededores, un aumento en la temperatura de reacción causa un incremento de la constante de equilibrio y, por tanto, se desplaza la posición de equilibrio hacia los productos.
b) Hay una elevación neta en la cantidad de moléculas en el sistema cuando los reactivos se convierten en productos, y eso causa un alza en la presión del sistema. El sistema puede minimizar el efecto de aumentar la presión, desplazando el equilibrio hacia los reactivos; por consiguiente, algo del $SO_2$ y el $O_2$ se convierten en $SO_3$.
c) Al agregar más $O_2$ al sistema la posición del equilibrio se desplazará hacia los reactivos.
d) Al eliminar $O_2$ del sistema se tendrá el efecto contrario al del punto (c): se desplazará el equilibrio hacia los productos de la reacción.

## Ejercicio 10.11

En el ejercicio 10.6 vimos que no es posible la reacción del metabolismo directo de la glucosa a 6-fosfato de glucosa,

$$\text{glucosa}(ac) + P_i(ac) \rightleftharpoons \text{6-fosfato de glucosa}(ac)$$

en el organismo. Sin embargo, el cambio de entalpía de la reacción es +35 $kJ/mol_{reac}$. ¿Qué sucedería con la constante de equilibrio de la reacción si aumentara la temperatura? ¿Cómo puede aumentar su temperatura el organismo?

**Solución**

Para una reacción endotérmica, un incremento de temperatura hará elevar la constante de equilibrio. Así, una alza en la temperatura corporal aumentará la constante de equilibrio de la reacción, la cual podría ser factible. El organismo hace subir su temperatura con las fiebres.

## 10.11 REACCIONES DE EQUILIBRIO DONDE INTERVIENEN SÓLIDOS Y LÍQUIDOS PUROS

Si se agrega LiF sólido a un litro de agua, se disolverán unos 2 g de la sustancia. Al continuar la adición de LiF se acumulará la sustancia sólida en el fondo del recipiente. La ecuación química que describe este proceso es:

$$LiF(s) \rightleftharpoons Li^+(ac) + F^-(ac)$$

¿Cómo se puede expresar la constante de equilibrio para esta reacción? Los iones $Li^+$ y $F^-$ están disueltos en agua, por lo que se pueden manejar sus concentraciones de equilibrio, $[Li^+]$ y $[F^-]$, en moles por litro. Es más difícil manejar al LiF(*s*). Podríamos calcular su concentración, pero ¿qué sentido tendría? El LiF es un sólido, no se disuelve en el agua, y en consecuencia la concentración de LiF sería la cantidad de moles de LiF en un litro de LiF sólido, y no en un litro de agua. Se puede calcular que la concentración de LiF en el sólido sería de 102 *M*. Esa concentración es constante: la cantidad de moles de LiF en determinado volumen de LiF siempre es constante.

Para todo sólido o líquido puro, la concentración no varía, independientemente de la cantidad de sólido o líquido puro presente. Si por ejemplo el volumen de LiF en el fondo del recipiente fuera de 0.0200 L, equivaldría a 2.04 mol de LiF. La concentración de esa cantidad sería de 2.04 mol/0.0200 L = 102 *M*.

Por lo mismo, esta constante se incorpora a la constante de equilibrio como sigue:

$$K_c = \frac{[LI^+][F^-]}{[LiF]} = \frac{[Li^+][F^-]}{102}$$
$$102K_c = K = [Li^+][F^-]$$

Se asigna un subíndice especial al *nuevo* símbolo de constante de equilibrio, $K = K_c$[sólido] o $K = K_c$[líquido], para toda reacción donde intervenga un sólido o un líquido puros, para diferenciar más el tipo de reacción que describe. Por ejemplo, $K$ para la disolución de sólidos poco solubles como el LiF se escribe $K_{ps}$, con el subíndice "ps" que indica producto de solubilidad.

Con $K_{ps}$ se puede conocer si un sólido formará un **precipitado** cuando se mezclen soluciones que contengan sus iones. Si se agrega una solución de $LiNO_3$ (es decir, de $Li^+$ y $NO_3^-$) a una solución de NaF ($Na^+$, $F^-$), con las concentraciones iniciales de $Li^+$ y $F^-$ en la mezcla se puede calcular un cociente $Q$ de reacción:

$$Q = (Li^+)(F^-)$$

Si $Q > K_{ps}$, se formará un precipitado de LiF sólido:

$$Li^+(ac) + F^-(ac) \rightleftharpoons LiF(s)$$

## Ejercicio 10.12

Si en 1 litro de agua se disuelven 2 g de LiF, ¿cuál es la constante de producto de solubilidad para esta reacción de disolución?

$$LiF(s) = Li^+(ac) + F^-(ac)$$

**Solución**

Primero escribiremos la ecuación de la constante de equilibrio: $K_{ps} = [Li^+][F^-]$. A continuación necesitamos conocer la concentración molar del $Li^+$ y el $F^-$. Sabemos que se disolvieron 2 g de LiF. Esto corresponde a 0.08 moles de LiF:

$$\frac{2 \text{ g LiF}}{25.9 \text{ g/mol LiF}} = 0.08 \text{ mol de LiF}$$

Por cada mol de LiF que se disuelve, se forma una mol de $Li^+$ y una de $F^-$. Así, si se disuelve 0.08 mol de LiF, se forman 0.08 mol de $Li^+$ y 0.08 mol de $F^-$. Por tanto, las concentraciones, tanto de $Li^+$ como de $F^-$, son 0.08 mol/litro = 0.08 $M$. Con todo lo anterior se puede calcular la constante de producto de solubilidad:

$$K_{ps} = [0.08][0.08] = 6 \times 10^{-3}$$

## Ejercicio 10.13

Se agrega hidróxido de magnesio sólido, $Mg(OH)_2$, a un litro de agua pura, para obtener su solución saturada. Use la $K_{ps}$ del $Mg(OH)_2$, que es igual a $1.8 \times 10^{-11}$, para calcular la concentración molar de cada ion en la solución, y la solubilidad del $Mg(OH)_2$ expresada en g/100 mL.

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + 2\ OH^-(ac)$$

**Solución**

La ecuación del equilibrio anterior es:

$$K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1.8 \times 10^{-11}$$

Por cada mol de $Mg(OH)_2$ que se disuelve habrá una mol de $Mg^{2+}$ y el doble, es decir, dos moles de $OH^-$, disueltos. Si se disuelve el sólido en agua pura, se supone que las concentraciones iniciales de $Mg^{2+}$ y $OH^-$ son esencialmente cero. Como el sólido se disuelve en un litro de agua, las concentraciones molares de $Mg^{2+}$ y $OH^-$ en el equilibrio se pueden representar, respectivamente, por $\Delta C$ y $2\Delta C$. A continuación se pueden sustituir esas variables en la ecuación de equilibrio:

$$1.8 \times 10^{-11} = (\Delta C)(2\Delta C)^2$$
$$1.8 \times 10^{-11} = 4\Delta C^3$$
$$1.7 \times 10^{-4} = \Delta C$$
$$[Mg^{2+}] = \Delta C = 1.7 \times 10^{-4}\ M$$
$$[OH^-] = 2\ \Delta C = 2(1.7 \times 10^{-4}) = 3.4 \times 10^{-4}\ M$$

La concentración molar del $Mg(OH)_2$ disuelto es $\Delta C = 1.7 \times 10^{-4}\ M$. A continuación se pasa esta solubilidad a g/100 mL.

Moles de $Mg(OH)_2$ en 100 mL = $(1.7 \times 10^{-4}\ M) \times (0.100\ L) = 1.7 \times 10^{-5}$ moles de $Mg(OH)_2$
Masa del $Mg(OH)_2$/100 mL = $[1.7 \times 10^{-5}$ mol $Mg(OH)_2] \times 58.32$ g/mol $= 9.9 \times 10^{-4}$ g/100 mL

Así, la solubilidad del $Mg(OH)_2$ es $9.9 \times 10^{-4}$ g/100 mL. Obsérvese que la cantidad de moles de $Mg(OH)_2$ que se disuelve es igual que la cantidad de moles de $Mg^{2+}$ que se forman, pero es la mitad de la cantidad de moles de $OH^-$ formados.

**Pregunta de repaso**
Si para la disolución del LiF(s) la $K_{ps}$ es de $6 \times 10^{-3}$, calcule la concentración de los iones que se forman.

**Pregunta de repaso**
Si la concentración del $Mg^{2+}$ es de $1.7 \times 10^{-4}\ M$, y la del $OH^-$ es de $2.4 \times 10^{-4}\ M$ en una solución, ¿se formará un precipitado?

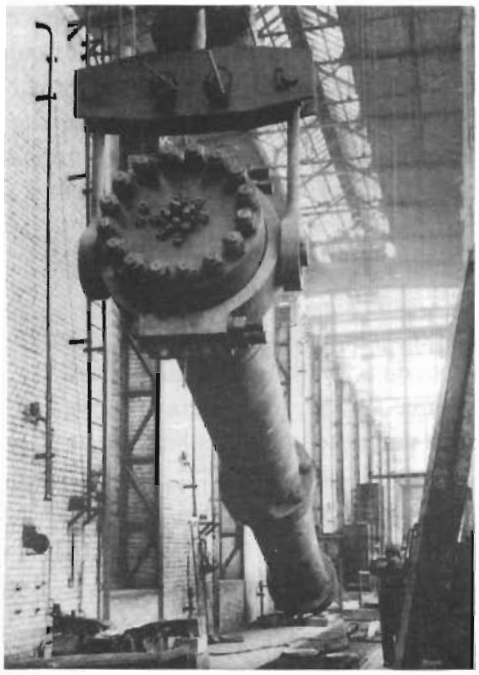
## 10.12 EL PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER Y EL PROCESO HABER

Desde 1913, cuando la empresa Badische Anilin und Soda Fabrik (BASF) construyó una planta que usaba el proceso Haber para fabricar 30 toneladas métricas diarias de amoniaco sintético, el amoniaco se ha producido a escala industrial a partir del $N_2$ y el $H_2$:

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g) \qquad \Delta H^\circ = -92.2\ \text{kJ/mol}_{reac}$$

Hasta entonces, la fuente principal de nitrógeno en agricultura habían sido los desechos animales y vegetales. Hoy, en Estados Unidos, se producen casi 20 millones de toneladas anuales de amoniaco, con un valor de 2,500 millones de dólares, y un 80% se usa en los fertilizantes. El amoniaco se suele aplicar en forma directa a los campos, en estado líquido en o cerca de su punto de ebullición, que es de –33.35 °C. Los agricultores pueden aplicar así un fertilizante que contiene el 82% de nitrógeno, en peso, usando esta sustancia, llamada amoniaco anhidro.

El proceso Haber es un ejemplo de la aplicación del principio de Le Châtelier, para optimizar el rendimiento de una sustancia industrial. Al aumentar la presión a la que se efectúa la reacción se favorecen los productos, porque hay una reducción neta en la cantidad de moléculas del



Fotografía del primer reactor de alta presión para la síntesis del amoniaco por el proceso Haber.

sistema, al combinarse el $N_2$ y el $H_2$ para formar $NH_3$. Como la reacción es exotérmica, la constante de equilibrio crece a medida que disminuye la temperatura de la reacción.

La tabla 10.3 muestra los porcentajes molares de $NH_3$ en equilibrio, cuando se efectúa la reacción con distintas combinaciones de temperatura y presión. El porcentaje molar del $NH_3$ bajo determinado conjunto de condiciones es igual a la cantidad de moles de $NH_3$ en el equilibrio, dividida entre la cantidad total de moles de los tres componentes de la reacción, y multiplicada por 100. Como se ve en los datos de esa tabla, los rendimientos óptimos de amoniaco se obtienen a bajas temperaturas y altas presiones.

**TABLA 10.3 Porcentaje de mol de $NH_3$ en el equilibrio**

| *Temperatura (°C)* | *Presión (atm)* | | | |
|---|---|---|---|---|
| | *200* | *300* | *400* | *500* |
| 400 | 38.74 | 47.85 | 58.87 | 60.61 |
| 450 | 27.44 | 35.93 | 42.91 | 48.84 |
| 500 | 18.86 | 26.00 | 32.25 | 37.79 |
| 550 | 12.82 | 18.40 | 23.55 | 28.31 |
| 600 | 8.77 | 12.97 | 16.94 | 20.76 |

Desafortunadamente, a bajas temperaturas disminuye la velocidad de la reacción, y aumenta con rapidez el costo de construcción de las fábricas a medida que se eleva la presión a la que se efectúa la reacción. Cuando se diseñan las plantas comerciales se escoge una temperatura que permita que la reacción proceda a una velocidad razonable, sin disminuir demasiado la concentración de los productos en equilibrio. También se ajusta la presión, lo que favorece la producción de amoniaco sin incrementar excesivamente el costo de construir y operar la planta. Las condiciones óptimas para efectuar la reacción, en la actualidad, son de 140 a 340 atm de presión y de 400°C a 600°C de temperatura.

No obstante todos los esfuerzos para optimizar las condiciones de reacción, todavía siguen siendo relativamente pequeños los porcentajes de hidrógeno y nitrógeno que se convierten en

amoniaco. En consecuencia, se aplica otra forma del principio de Le Châtelier para impulsar la reacción hacia su terminación. En forma continua la mezcla de reacción se hace circular por una cámara de enfriamiento. El punto de ebullición del amoniaco, –33 °C, es mucho mayor que el del hidrógeno, de –252.8 °C, o del nitrógeno, de –195.8 °C. Se puede sacar al amoniaco de la mezcla de reacción, impulsando el equilibrio hacia la derecha. El hidrógeno y el nitrógeno gaseosos que quedan se recirculan a continuación por la cámara de reacción, donde producen más amoniaco.

## Ejercicio 10.14

Al aumentar la temperatura de 25 °C a 47 °C, la constante de equilibrio de la reacción metabólica de la glucosa, en el ejercicio 10.4, se incrementa de $6 \times 10^{-3}$ a $2 \times 10^{-2}$. Si las concentraciones de $P_i$ y de 6-fosfato de glucosa son las mismas que a 25 °C, ¿cuál sería la nueva concentración de glucosa en equilibrio a 47 °C? ¿Es posible que la mayor temperatura haga que este proceso suceda en una célula?

**Solución**

La nueva ecuación de $K_c$ es

$$K_c = 2 \times 10^{-2} = \frac{[\text{6-fosfato de glucosa}]}{[\text{glucosa}][P_i]}$$

$$= \frac{1 \times 10^{-4}}{[\text{glucosa}][1 \times 10^{-2}]}$$

$$[\text{glucosa}] = 5 \times 10^{-1}\ M$$

Como se indicó en el ejercicio 10.6, la concentración de azúcar en la sangre es, más o menos, de $5 \times 10^{-3}\ M$ en el organismo. Aun cuando un aumento en la temperatura corporal hasta 47 °C haría que la reacción se desplazara hacia la derecha, se sigue necesitando una concentración demasiado alta de glucosa, fuera de la realidad, para permitir su conversión directa.

## TÉRMINOS IMPORTANTES

Cociente de reacción, $Q_c$
Constante de equilibrio, $K_c$
Constante de producto de solubilidad, $K_{ps}$
Constante de velocidad
Ecuación de la constante de equilibrio
Equilibrio
Ley de velocidad
Métodos de aproximación
Precipitado
Principio de Le Châtelier
Proceso Haber
Región cinética
Región de equilibrio
Teoría de colisiones
Velocidad de reacción

## PROBLEMAS

### Reacciones químicas que no llegan a terminarse

1. Describa la diferencia entre las reacciones que sí se terminan y las que llegan al equilibrio.
2. Defina los términos *equilibrio, constante de equilibrio, ecuación de la constante de equilibrio* y *cociente de reacción.*
3. Describa el significado del símbolo $[NO_2]$.

### Velocidades de las reacciones químicas

4. Describa por qué la velocidad de una reacción química se parece a otros procesos de rapidez, como por ejemplo, la rapidez con la que corre un automóvil o la tasa de inflación.
5. Traduzca la siguiente ecuación a una frase que exprese lo mismo:

$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{-\Delta(X)}{\Delta t}$$

6. Haga un esquema de lo que sucede con las concentraciones del $N_2$, $H_2$ y $NH_3$ en función del tiempo, al llegar la siguiente reacción al equilibrio:

$$N_2(g) + 3\ H_2(s) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$$

Suponga que las concentraciones iniciales de $N_2$ y $H_2$ son 1.00 mol/L para cada uno y que en un principio no hay $NH_3$. Marque las regiones cinética y de equilibrio de la gráfica.

### Modelo de teoría de colisiones para reacciones en fase gaseosa

7. Describa cómo se puede aplicar el modelo de teoría de colisiones para explicar que la velocidad con la que reacciona el $ClNO_2$ con el NO para formar ClNO y $NO_2$ es proporcional al producto de las concentraciones del $ClNO_2$ y NO.
8. Aproveche que la velocidad de una reacción química es proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos para explicar por qué las reacciones reversibles llegan al equilibrio, en forma inevitable.

### Ecuaciones de constante de equilibrio

9. ¿Cuál de las siguientes es la ecuación correcta de la constante de equilibrio de la reacción?

$$Cl_2(g) + 3\ F_2(g) \rightleftharpoons 2\ ClF_3(g)$$

a) $K_c = \dfrac{2[ClF_3]}{[Cl_2] + 3[F_2]}$

b) $K_c = \dfrac{[Cl_2] + 3[F_2]}{2[ClF_3]}$

c) $K_c = \dfrac{[ClF_3]^2}{[Cl_2][F_2]}$

d) $K_c = \dfrac{[ClF_3]^2}{[Cl_2][F_2]^3}$

e) $K_c = \dfrac{[Cl_2][F_2]^3}{[ClF_3]^2}$

10. ¿Cuál de las siguientes es la ecuación correcta de la constante de equilibrio de la reacción?

$$2\ NO_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) + O_2(g)$$

a) $K_c = \dfrac{[NO_2]}{[NO][O_2]}$

b) $K_c = \frac{[NO][O_2]}{[NO_2]}$

c) $K_c = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2[O_2]}$

d) $K_c = \frac{[NO]^2[O_2]}{[NO_2]^2}$

e) $K_c = \frac{[2\ NO]^2[O_2]}{[2\ NO_2]^2}$

11. Escriba las ecuaciones de la constante de equilibrio para las siguientes reacciones:
    a) $O_2(g) + 2\ F_2(g) \rightleftharpoons 2\ OF_2(g)$
    b) $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$
    c) $2\ SO_3(g) + 2\ Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_2Cl_2(g) + O_2(g)$
12. Escriba las ecuaciones de la constante de equilibrio para las siguientes reacciones:
    a) $2\ NO(g) + 2\ H_2(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2\ H_2O(g)$
    b) $2\ NOCl(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) + Cl_2(g)$
    c) $2\ NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$
13. Escriba las ecuaciones de la constante de equilibrio para las siguientes reacciones:
    a) $2\ CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO_2(g)$
    b) $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$
    c) $CO(g) + 2\ H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$

**Cálculo de constantes de equilibrio**

14. Calcule $K_c$ para la siguiente reacción, a 400 K, si 1.000 mol/L de NOCl se descompone a esa temperatura y produce NO 0.0222 *M*, $Cl_2$ 0.0111 *M* y NOCl 0.978 *M*.

$$2\ NOCl(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) + Cl_2(g)$$

15. Taylor y Crist [*Journal of the American Chemical Society*, **63**, 1381 (1941)] estudiaron la reacción entre el hidrógeno y el yodo para formar yoduro de hidrógeno.

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$$

Obtuvieron los siguientes datos de concentración del $H_2$, $I_2$ y HI en equilibrio, en moles por litro:

| *Corrida* | *[H₂]* | *[I₂]* | *[HI]* |
|---|---|---|---|
| I | 0.0032583 | 0.0012949 | 0.015869 |
| II | 0.0046981 | 0.0007014 | 0.013997 |
| III | 0.0007106 | 0.0007106 | 0.005468 |

Calcule el valor de $K_c$ en cada una de las corridas. Si se acepta que hay una diferencia debida al error experimental, ¿es $K_c$ constante?

**Combinación de ecuaciones de constante de equilibrio**

16. Escriba las ecuaciones de la constante de equilibrio para las siguientes reacciones:
    a) $2\ NO_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) + O_2(g)$
    b) $2\ NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$

    Calcule el valor de $K_c$ a 500 K para la reacción (a), suponiendo que el correspondiente a la reacción (b) es $6.2 \times 10^5$.

17. Use las constantes de equilibrio de las reacciones (a) y (b) a 200°C para calcular la constante de equilibrio de la reacción (c) a esa temperatura.
    a) $2\,NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$ $\quad K_c = 4.3 \times 10^{18}$
    b) $2\,NO_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) + O_2(g)$ $\quad K_c = 3.4 \times 10^{-7}$
    c) $2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2\,O_2(g)$ $\quad K_c = ?$
18. Use las constantes de equilibrio de las reacciones (a) y (b) a 1000 K para calcular la constante de equilibrio de la reacción (c), del gas con agua, a esa temperatura.
    a) $CO(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$ $\quad K_c = 1.1 \times 10^{11}$
    b) $H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g)$ $\quad K_c = 7.1 \times 10^{-12}$
    c) $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ $\quad K_c = ?$

## Cociente de reacción: forma de decidir si una reacción está en equilibrio

19. Suponga que el cociente $Q_c$ de la reacción siguiente es, en determinado instante, $1.0 \times 10^{-8}$, y que la constante de equilibrio $K_c$ de la reacción, a la misma temperatura, es $3 \times 10^{-7}$:

$$2\,NO_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) + O_2(g)$$

    ¿Cuál de los siguientes enunciados es una conclusión válida?
    a) La reacción está en equilibrio.
    b) La reacción se debe desplazar hacia los productos, para llegar al equilibrio.
    c) La reacción se debe desplazar hacia los reactivos, para llegar al equilibrio.
20. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones describe en forma correcta a un sistema para el cual $Q_c$ es mayor que $K_c$?
    a) La reacción está en equilibrio.
    b) La reacción se debe desplazar hacia la derecha para llegar al equilibrio.
    c) La reacción se debe desplazar hacia la izquierda para llegar al equilibrio.
    d) La reacción no puede llegar al equilibrio.
21. ¿Bajo qué condiciones se desplazará la siguiente reacción hacia la derecha para llegar al equilibrio?

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$$

    a) $K_c < 1$ b) $K_c > 1$ c) $Q_c < K_c$ d) $Q_c = K_c$ e) $Q_c > K_c$
22. El monóxido de carbono reacciona con el cloro para formar fosgeno:

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$$

    La constante de equilibrio $K_c$ para esta reacción es $1.5 \times 10^4$ a 300°C. ¿Está el sistema en equilibrio con las siguientes concentraciones? $COCl_2$ 0.0040 *M*, CO 0.00021 *M* y $Cl_2$ 0.00040 *M*. Si no lo está, ¿en qué dirección se debe desplazar la reacción para llegar al equilibrio?

## Cambios de concentración cuando una reacción llega al equilibrio

23. Describa la relación entre la concentración inicial de un reactivo, $(X)$, la concentración del mismo reactivo en equilibrio, $[X]$, y el cambio de concentración de $X$ que sucede cuando la reacción llega al equilibrio, $\Delta(X)$.
24. Explique por qué el cambio en la concentración de $N_2$, que sucede cuando la siguiente reacción va hacia el equilibrio, se relaciona con el cambio en la concentración del $H_2$.

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

Deduzca una ecuación que describa la relación entre los cambios de concentración de los dos reactivos.

25. Cuando se trata de resolver el problema anterior, con frecuencia los alumnos de química escriben la siguiente ecuación:

$$\Delta(N_2) = 3\Delta(H_2)$$

Explique por qué esta ecuación es incorrecta, y escriba su forma correcta.

26. Calcule los cambios de concentración de CO y $Cl_2$ que suceden si la concentración de $COCl_2$ disminuye en 0.250 mol/L cuando la siguiente reacción llega al equilibrio:

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

27. Calcule los cambios de concentración de $N_2$ y $H_2$ que suceden si la concentración de $NH_3$ disminuye en 0.234 mol/L cuando la siguiente reacción llega al equilibrio:

$$2\ NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\ H_2(g)$$

28. ¿Cuál de las siguientes ecuaciones describe la magnitud de los cambios en las concentraciones de $NO_2$ y $O_2$ cuando la siguiente reacción llega al equilibrio?

$$2\ NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$$

a) $\Delta(NO_2) = \Delta(O_2)$ b) $\Delta(NO_2) = 2\Delta(O_2)$ c) $\Delta(O_2) = 2\ \Delta(NO_2)$

29. ¿Cuál de las siguientes ecuaciones describe en forma correcta la relación entre los cambios de concentración de $Cl_2$ y $F_2$ cuando la siguiente reacción llega al equilibrio?

$$Cl_2(g) + 3\ F_2(g) \rightleftharpoons 2\ ClF_3(g)$$

a) $\Delta(Cl_2) = \Delta(F_2)$ b) $\Delta(Cl_2) = 2\Delta(F_2)$ c) $\Delta(Cl_2) = 3\Delta(F_2)$
d) $\Delta(F_2) = 2\Delta(Cl_2)$ e) $\Delta(F_2) = 3\Delta(Cl_2)$

30. ¿Cuál de las siguientes expresiones describe el cambio en la concentración de $H_2O$ cuando el amoniaco reacciona con el oxígeno para formar óxido de nitrógeno y agua, según la siguiente ecuación, si el cambio de concentración de $NH_3$ es $\Delta C$?

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightleftharpoons 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

a) $\Delta C$ b) $1.5\Delta C$ c) $2\Delta C$ d) $4\Delta C$ e) $6\Delta C$

31. Calcule las concentraciones de $H_2$ y $NH_3$ en equilibrio, si una reacción que al principio tenía concentraciones 1.000 *M* de $N_2$ y de $H_2$ después contiene una concentración 0.922 *M* de $N_2$ en el equilibrio.

| | $N_2(g)$ + | $3\ H_2(g)$ $\rightleftharpoons$ | $2\ NH_3(g)$ |
|---|---|---|---|
| Inicial | 1.000 *M* | 1.000 *M* | 0 *M* |
| Equilibrio | 0.922 *M* | ? | ? |

32. Calcule la constante de equilibrio para la reacción en el problema anterior.

### Hipótesis ocultas que facilitan los cálculos de equilibrio

33. Algunos alumnos dicen que la técnica usada en este capítulo para simplificar los problemas de equilibrio es la siguiente: "suponga que $\Delta C$ es cero". Explique por qué están equivocados. ¿Cuál es la forma correcta de plantear la hipótesis?
34. Describa la ventaja de plantear los problemas de equilibrio de tal manera que $\Delta C$ sea pequeña en comparación con las concentraciones iniciales.
35. Describa cómo probar si $\Delta C$ es suficientemente pequeña, en comparación con las concentraciones iniciales, para no tomarla en cuenta en forma correcta.

### Problemas de equilibrio en fase gaseosa

36. Calcule las concentraciones de $PCl_5$, $PCl_3$ y $Cl_2$ existentes cuando la siguiente reacción en fase gaseosa llega al equilibrio. Calcule el porcentaje del $PCl_5$ que se descompone cuando la reacción llega al equilibrio. Explique la diferencia entre los resultados de este cálculo y los que se obtuvieron en la sección 10.7.

| | $PCl_5(g)$ | $\rightleftharpoons PCl_3(g)$ | $+ Cl_2(g)$ | $K_c = 0.0013$ (a 450 K) |
|---|---|---|---|---|
| Inicial | 1.00 *M* | 0 | 0 | |

37. Calcule las concentraciones de $PCl_5$, $PCl_3$ y $Cl_2$ presentes cuando la siguiente reacción en fase gaseosa llega al equilibrio. Calcule la descomposición porcentual en la reacción, y explique las diferencias entre los resultados de este cálculo y los que se obtuvieron en la sección 10.7.

| | $PCl_5(g)$ | $\rightleftharpoons PCl_3(g)$ | $+ Cl_2(g)$ | $K_c = 0.0013$ (a 450 K) |
|---|---|---|---|---|
| Inicial | 1.00 *M* | 0 | 0.20 *M* | |

38. Calcule las concentraciones de NO, $NO_2$ y $O_2$ presentes cuando la siguiente reacción en fase gaseosa alcanza el equilibrio.

| | $2\ NO_2(g)$ | $\rightleftharpoons 2\ NO(g)$ | $+ O_2(g)$ | $K_c = 3.4 \times 10^{-7}$ (a 200°C) |
|---|---|---|---|---|
| Inicial | 0.100 *M* | 0 | 0 | |

39. Calcule las concentraciones de NO, $NO_2$ y $O_2$ presentes cuando la siguiente reacción en fase gaseosa alcanza el equilibrio.

| | $2\ NO_2(g)$ | $\rightleftharpoons 2\ NO(g)$ | $+ O_2(g)$ | $K_c = 3.4 \times 10^{-7}$ (a 200°C) |
|---|---|---|---|---|
| Inicial | 0.10 *M* | 0 | 0.050 *M* | |

40. Calcule las concentraciones de equilibrio del $SO_3$, $SO_2$ y $O_2$ presentes cuando se descompone 0.100 mol de $SO_3$ en un recipiente de 250 mL a 300°C y forma $SO_2$ y $O_2$.

$$2\ SO_3(g) \rightleftharpoons 2\ SO_2(g) + O_2(g) \qquad K_c = 1.6 \times 10^{-10} \quad \text{(a 300°C)}$$

41. Sin hacer cálculos, estime la concentración de equilibrio de $SO_3$ cuando se combina una mezcla de 0.100 mol de $SO_2$ y 0.050 mol de $O_2$ en un recipiente de 250 mL, a 300°C, y forman $SO_3$.

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g) \qquad K_c = 6.3 \times 10^{9} \quad \text{(a 300°C)}$$

42. Calcule las concentraciones de equilibrio de $N_2O_4$ y $NO_2$ cuando se descompone $N_2O_4$ 0.100 *M* para formar $NO_2$ a 25°C.

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g) \qquad K_c = 5.8 \times 10^{-5}$$

43. Sin hacer cálculos, estime la concentración de equilibrio de $N_2O_4$ que se establece cuando se dimeriza $NO_2$ 0.100 *M* para formar $N_2O_4$ a 25°C.

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g) \qquad K_c = 5.8 \times 10^{-5}$$

44. Calcule las concentraciones de equilibrio de $N_2$, $H_2$ y $NH_3$ presentes cuando una mezcla cuyas concentraciones iniciales eran $N_2$ 0.10 *M*, $H_2$ 0.10 *M* y $NH_3$ 0.10 *M* llega al equilibrio a 500°C.

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g) \qquad K_c = 0.040 \qquad \text{(a 500°C)}$$

45. Calcule las concentraciones de equilibrio de CO, $H_2O$, $CO_2$ y $H_2$ presentes en la reacción del gas de agua a 800°C, si las concentraciones iniciales de CO y $H_2O$ son de 1.00 *M*.

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g) \qquad K_c = 0.72 \qquad \text{(a 800°C)}$$

46. ¿Qué concentraciones iniciales de CO y $H_2O$ se necesitarían para llegar a una concentración de equilibrio de $CO_2$ 1.00 *M* en la reacción del gas de agua del problema anterior?
47. Calcule las concentraciones de equilibrio del $N_2$, $O_2$ y NO, cuando una mezcla que al principio contenía $N_2$ 0.100 *M* y $O_2$ 0.090 *M* llega al equilibrio a 600°C.

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) \qquad K_c = 3.3 \times 10^{-10}$$

48. El cloruro de sulfurilo se descompone en dióxido de azufre y cloro. Calcule las concentraciones de los tres componentes del sistema en equilibrio, si 6.75 g de $SO_2Cl_2$ en un recipiente de 1.00 L se descomponen a 25°C.

$$SO_2Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + Cl_2(g) \qquad K_c = 1.4 \times 10^{-5}$$

49. Sin hacer cálculos, estime las concentraciones de NO y NOCl en equilibrio cuando se combina una mezcla de composición inicial NO 0.50 *M* y $Cl_2$ 0.10 *M* para formar cloruro de nitrosilo.

$$2\ NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\ NOCl(g) \qquad K_c = 2.1 \times 10^{3} \qquad \text{(a 500 K)}$$

## Principio de Le Châtelier

50. Se ha aplicado el principio de Le Châtelier en muchos campos, como la economía, la psicología y las ciencias políticas. Cite un ejemplo del principio de Le Châtelier en un campo que no sea el de las ciencias fisicoquímicas.
51. Deduzca el efecto, sobre las siguientes reacciones en equilibrio, de aumentar la presión con *T* constante:

a) $2\ SO_3(g) + 2\ Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_2Cl_2(g) + O_2(g)$
b) $O_2(g) + 2\ F_2(g) \rightleftharpoons 2\ OF_2(g)$
c) $2\ NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$

52. Deduzca el efecto, sobre las siguientes reacciones en equilibrio, de disminuir la presión con $T$ constante.
    a) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$
    b) $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$
    c) $NO(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_3(g)$
53. Pronostique el efecto de aumentar la concentración de la sustancia en negritas, en cada una de las siguientes reacciones en equilibrio. $T$ y $P$ se mantienen constantes.
    a) $\mathbf{2\ NO_2(g)} \rightleftharpoons N_2O_4(g)$
    b) $2\ SO_3(g) \rightleftharpoons 2\ SO_2(g) + \mathbf{O_2(g)}$
    c) $\mathbf{PF_5(g)} \rightleftharpoons PF_3(g) + F_2(g)$
54. Deduzca el efecto, sobre las siguientes reacciones en equilibrio, de disminuir la concentración de la sustancia en negritas. $T$ y $P$ se mantienen constantes.
    a) $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons \mathbf{2\ NO(g)}$
    b) $\mathbf{3\ O_2(g)} \rightleftharpoons 2\ O_3(g)$
    c) $Cl_2(g) + \mathbf{3\ F_2(g)} \rightleftharpoons 2\ ClF_3(g)$
55. Aplique el principio de Le Châtelier para deducir el efecto de aumentar la presión sobre la solubilidad de un gas en el agua, a $T$ constante.
56. Escriba todas las formas posibles de aumentar el rendimiento de amoniaco en el proceso Haber.

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$$

57. Explique por qué el aumento de presión favorece la formación de amoniaco en el proceso Haber.
58. Diga cómo afectaría un aumento del volumen del recipiente en un factor de 2, a las concentraciones de amoniaco y oxígeno en la siguiente reacción. $T$ es constante.

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightleftharpoons 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

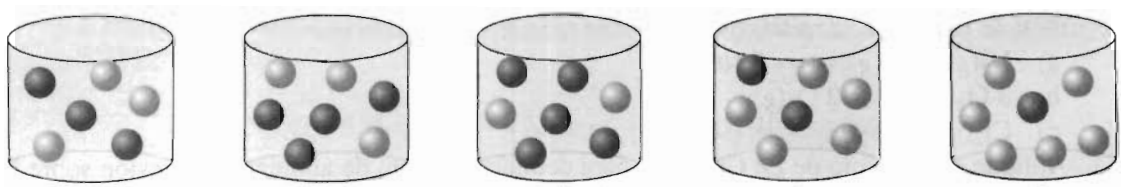
## Líquidos y sólidos puros

59. Deduzca una ecuación que describa la relación entre las concentraciones de iones $Ag^+$ y $CrO_4^{2-}$ en una solución saturada de $Ag_2CrO_4$.
60. Escriba una ecuación que describa la relación entre las concentraciones de iones $Bi^{3+}$ y $S^{2-}$ en una solución saturada de $Bi_2S_3$.
61. Calcule la constante $K_{ps}$ para la disolución del fluoruro de estroncio en agua, si su solubilidad en ella es de 0.107 g/L.
62. El acetato de plata, $Ag(CH_3CO_2)$, es poco soluble en agua. ¿Cuál es la $K_{ps}$ del acetato de plata en agua, si se disuelve 1.190 g de la sal de este acetato en 99.40 mL de agua?
63. A las personas que tienen la desgracia de sacarse una serie de radiografías de su tracto intestinal se les suele administrar una suspensión de sulfato de bario en agua, tomada. Se usa el $BaSO_4$ y no otra sal de $Ba^{2+}$, que también son opacas al agua, porque es bastante insoluble en agua, y así el paciente ingiere la cantidad mínima del ion $Ba^{2+}$, que es tóxico. ¿Cuál es la constante de equilibrio de la disolución del sulfato de bario, si se disuelve 1.0 g de $BaSO_4$ en 400,000 g de agua?
64. ¿Cuál es la solubilidad del sulfuro de plata en agua, en gramos por 100 mL, si su $K_{ps}$ es de $6.3 \times 10^{-50}$?
65. ¿Cuál es la solubilidad de cada una de las siguientes sales en agua, en gramos por 100 mL?
    a) $Hg_2S$ ($K_{ps} = 1.0 \times 10^{-47}$)  b) $HgS$ ($K_{ps} = 4 \times 10^{-53}$)

## Problemas integrados

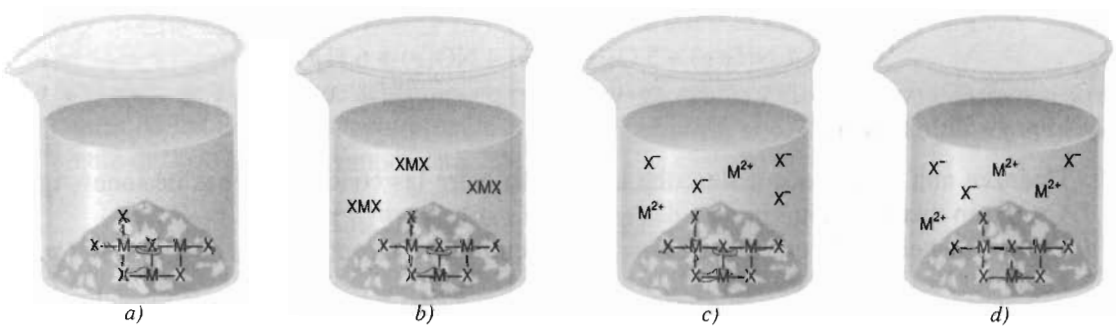
66. ¿Cuál de los siguientes diagramas representa mejor las concentraciones de los reactivos y productos para la siguiente reacción en equilibrio? Explique qué hay de malo en cada diagrama incorrecto. ○ representa el reactivo isobutano y ● representa al reactivo *n*-butano:

$$\underset{\textit{Isobutano}}{CH_3CH(CH_3)CH_3(g)} \rightleftharpoons \underset{\textit{n-Butano}}{CH_3CH_2CH_2CH_3(g)} \qquad K_c = 0.4$$



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

67. Un compuesto iónico hipotético, poco soluble, de fórmula $MX_2$, se pone en un vaso de agua destilada. ¿Cuál de los siguientes diagramas describe *mejor* lo que sucede en la solución? Explique los errores en cada uno de los diagramas incorrectos.




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

68. Describa la relación entre $k_f$ y $k_r$ para la siguiente reacción en una etapa, en equilibrio:

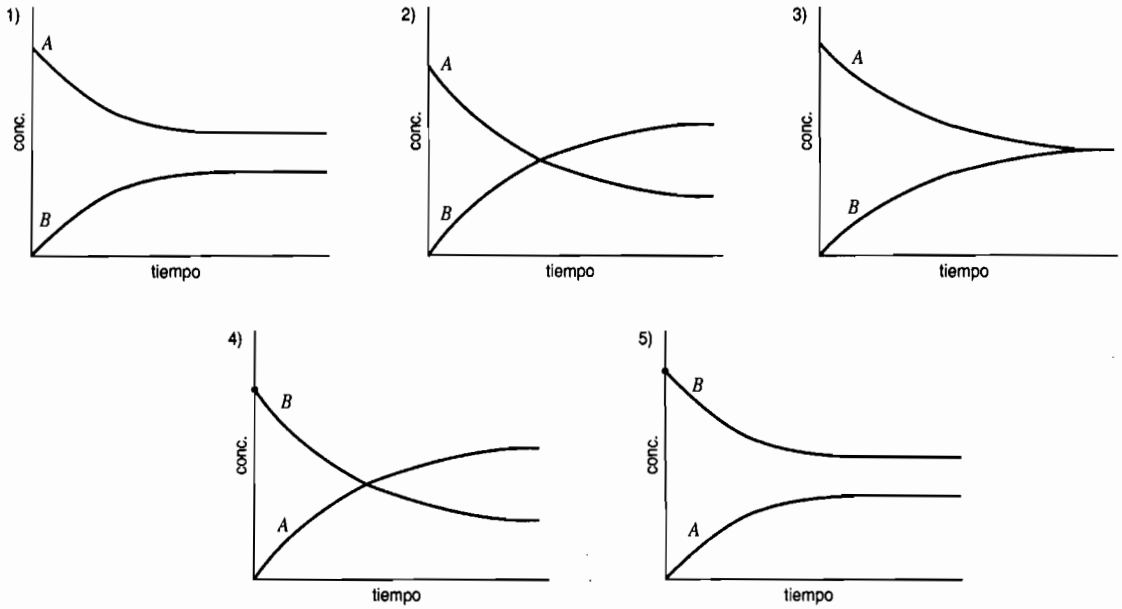
$$Z(g) + X(g) \underset{k_r}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} Y(g) \qquad K_c = 1 \times 10^{-3}$$

¿Cuál es la relación válida? $k_f = k_r$, $k_f < k_r$ o $k_f > k_r$. Explique por qué.

69. Para la reacción $A \rightleftharpoons B$, indique cuál gráfica de concentración en función del tiempo corresponde a cuál conjunto de constantes de velocidad.

$$\text{Velocidad}_{\text{directa}} = k_A(A) \qquad \text{Velocidad}_{\text{inversa}} = k_B(B)$$

a) $k_A = k_B$ b) $k_A = 1.0/\text{s}$, $k_B = 0.5/\text{s}$ c) $k_A = 0.5/\text{s}$, $k_B = 1.0/\text{s}$



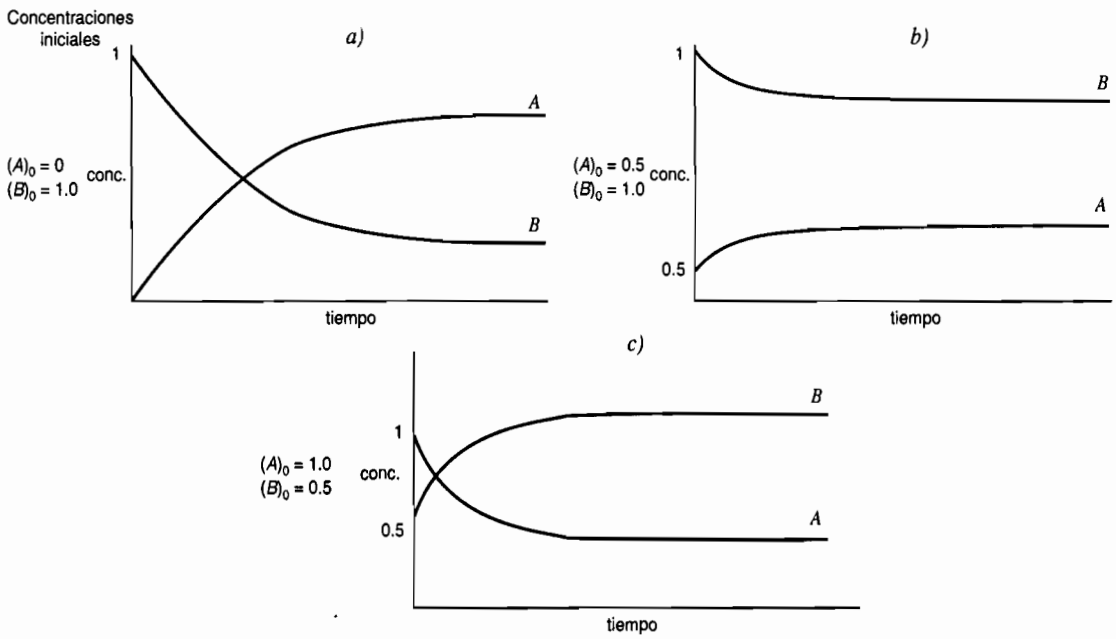

70. Escriba la ecuación de la constante de equilibrio para la disolución del fluoruro de estroncio en agua.

$$SrF_2(s) \rightleftharpoons Sr^{2+}(ac) + 2\,F^-(ac)$$

a) Cuando se pone $SrF_2(s)$ en agua, el compuesto se disuelve y la concentración de equilibrio de $Sr^{2+}$ es de $5.8 \times 10^{-4}$ moles por litro. ¿Cuál es la $K_{ps}$ de la reacción?

b) Si se mezclan 50.00 mL de $Sr(NO_3)_2$ 0.100 *M* con 50.00 mL de NaF 0.100 *M*, ¿se formará un precipitado? Explique su respuesta.

71. A continuación se ven algunas gráficas de concentración en función de tiempo, para la reacción $A \rightleftharpoons B$, con $K_c = 2$. Sólo una de las gráficas es correcta. ¿Cuál es? Explique los errores de las gráficas incorrectas.



72. Se midieron las concentraciones de equilibrio para la reacción de abajo, a 230°C: [NO] = 0.0542 *M*, $[O_2]$ = 0.127 *M* y $[NO_2]$ = 15.5 *M*.

$$2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$

a) ¿Qué significa decir que una reacción ha llegado al equilibrio? ¿Que todas las reacciones deben llegar finalmente al equilibrio?
b) ¿Cuál es la constante de equilibrio $K_c$ para esta reacción?
c) Si se les agregara suficiente $O_2$ y $NO_2$ a esas concentraciones de equilibrio, para aumentar $[O_2]$ y $[NO_2]$ a 1.127 y 16.5 *M*, respectivamente, manteniendo [NO] en 0.0542 *M*, ¿en qué dirección se desplazaría el equilibrio?

73. La reacción de abajo, a cierta temperatura, tiene $K_c = 5.0 \times 10^{-9}$.

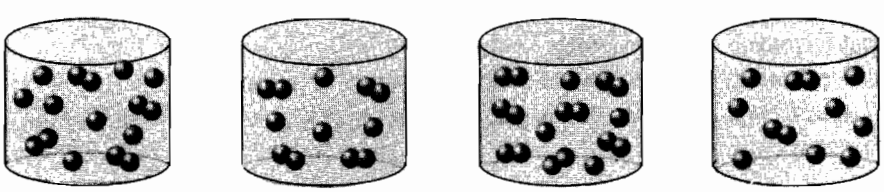
$$N_2F_4(g) \rightleftharpoons 2\,NF_2(g)$$

a) Si se coloca 1.0 mol de $N_2F_4$ en un recipiente de 1.0 L, donde no había $NF_2$, ¿cuáles serán las concentraciones de equilibrio del $NF_2$ y el $N_2F_4$?
b) Si se pone 1.0 mol de $NF_2$ en un recipiente de 1.0 L donde no había $N_2F_4$, ¿cuál será, en forma aproximada, la concentración de equilibrio del $N_2F_4$? No es necesario hacer cálculos.

74. La siguiente ecuación representa un sistema en equilibrio:

$$Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,Cl(g)$$

¿Cuál de las siguientes representaciones es válida para este sistema? ●● = $Cl_2$ y ● = Cl.



*a)* *b)* *c)* *d)* *e)* todos los anteriores

CAPÍTULO

# 10

# TEMAS ESPECIALES

10A.1 Regla práctica para demostrar la validez de las hipótesis
10A.2 ¿Qué hacer cuando falla la aproximación?

## 10A.1 REGLA PRÁCTICA PARA DEMOSTRAR LA VALIDEZ DE LAS HIPÓTESIS

No hubo dudas sobre la validez de la hipótesis que $\Delta C$ es pequeña en comparación con la concentración inicial de $SO_3$, en la sección 10.8. El valor de $\Delta C$ fue tan pequeño que $2\Delta C$ era un orden de magnitud menor que el error experimental que se cometía al medir la concentración inicial del $SO_3$.

En general, se puede tener cierta idea de si $\Delta C$ puede ser lo suficientemente pequeña como para poder despreciarse, comparando el cociente de reacción inicial con la constante de equilibrio de la reacción. Si $Q_c$ y $K_c$ son al mismo tiempo mucho menores que 1, o al mismo tiempo mucho mayores que 1, la reacción no tiene que avanzar mucho para llegar al equilibrio, y es probable que la hipótesis de que $\Delta C$ es lo suficientemente pequeña como para despreciarla sea válida.

Esto hace surgir una pregunta interesante: ¿cómo se decide si es válido suponer que $\Delta C$ es suficientemente pequeña para no tomarse en cuenta? La respuesta depende de cuánto error estamos dispuestos a admitir en nuestros cálculos para seguir confiando en los resultados. Como regla práctica, se acostumbra suponer que $\Delta C$ es muy pequeña mientras lo que se sume o reste a las concentraciones iniciales de reactivos o productos sea menor que 5% de esas concentraciones iniciales. La mejor manera de decir si la hipótesis cumple con esta regla práctica, en determinado cálculo, es hacer la prueba y ver si funciona.

### Ejercicio 10A.1

El amoniaco se fabrica a partir de nitrógeno e hidrógeno mediante la siguiente reacción:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

Suponga que la concentración inicial del $N_2$ es de 0.100 mol/L, y que la del $H_2$ es de 0.100 mol/L. Calcule las concentraciones de equilibrio de los tres componentes de la reacción, a 500°C, si la constante de equilibrio a esa temperatura es de 0.040.

**Solución**

Comenzaremos, como siempre, representando el problema en el siguiente formato general:

| | $N_2(g)$ | + | $3\,H_2(g)$ | $\rightleftharpoons$ | $2\,NH_3(g)$ | $K_c = 0.040$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Inicial | 0.100 *M* | | 0.100 *M* | | 0 | |
| Equilibrio | ? | | ? | | ? | |

A continuación calcularemos el cociente inicial de la reacción, y lo compararemos con la constante de equilibrio para este caso.

$$Q_c = \frac{(NH_3)^2}{(N_2)(H_2)^3} = \frac{0^2}{(0.100)(0.100)^3} = 0$$

El cociente de reacción ($Q_c = 0$) es menor que la constante de equilibrio ($K_c = 0.040$), por lo que la reacción se debe desplazar a la derecha para llegar al equilibrio. Esto dará como resultado una disminución de las concentraciones de $N_2$ y $H_2$, y un aumento en la concentración de $NH_3$.

La relación entre los cambios de concentración de $N_2$, $H_2$ y $NH_3$, que se producen cuando la reacción avanza hacia el equilibrio, se determina por la estequiometría de la reacción, como se ve en la figura 10A.1.

| | $N_2(g)$ | + | $3\ H_2(g)$ | $\rightleftharpoons$ | $2\ NH_3(g)$ | $K_c = 0.040$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Inicial | $0.100\ M$ | | $0.100\ M$ | | $0$ | |
| Cambio | $-\Delta C$ | | $-3\Delta C$ | | $+2\Delta C$ | |
| Equilibrio | $0.100 - \Delta C$ | | $0.100 - 3\Delta C$ | | $2\Delta C$ | |

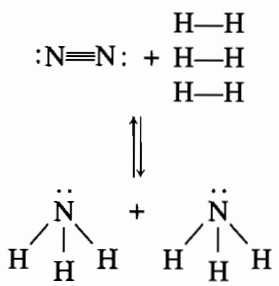


**FIGURA 10A.1** La estequiometría de esta reacción determina la relación entre las magnitudes de los cambios de concentraciones de $N_2$, $H_2$ y $NH_3$, al aproximarse al equilibrio.

Al sustituir esta información en la ecuación de la constante de equilibrio se llega a la siguiente ecuación:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{[2\Delta C]^2}{[0.100 - \Delta C][0.100 - 3\Delta C]^3} = 0.040$$

Como $Q_c$ para las concentraciones iniciales, y $K_c$ de la reacción, son menores que 1, probaremos la hipótesis que $\Delta C$ es suficientemente pequeña como para que el cambio al restarla de 0.100, o aun de restar $3\Delta C$ de 0.100, no sea significativo. Con esa hipótesis se llega a la siguiente ecuación aproximada:

$$\frac{[2\Delta C]^2}{[0.100][0.100]^3} \approx 0.040$$

Al despejar $\Delta C$ se obtiene el siguiente resultado:

$$\Delta C \approx 1.0 \times 10^{-3}\ M$$

Ahora hay que comprobar la validez de la hipótesis. ¿Es $\Delta C$ bastante menor que 0.100? Sí: es más o menos igual al 1% de la concentración inicial del $N_2$:

$$\frac{0.0010}{0.100} \times 100 = 1.0\%$$

¿Es $3\Delta C$ bastante menor que 0.100? De nuevo, la respuesta es sí: $3\Delta C$ sólo es aproximadamente el 3% de la concentración inicial del $H_2$:

$$\frac{3(0.0010)}{0.100} \times 100 = 3.0\%$$

Por lo anterior, podemos usar el valor aproximado de $\Delta C$ para calcular las concentraciones de equilibrio de $N_2$, $H_2$ y $NH_3$.

$$[NH_3] = 2\Delta C \approx 0.0020\ M$$
$$[N_2] = 0.100 - \Delta C \approx 0.099\ M$$
$$[H_2] = 0.100 - 3\Delta C \approx 0.097\ M$$

Observe que, bajo estas condiciones, sólo se convierte el 1% del nitrógeno en amoniaco.

Podemos comprobar la validez de nuestro cálculo, sustituyendo la información en la ecuación de la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \approx \frac{[0.0020]^2}{[0.099][0.097]^3} = 0.044$$

En este caso es correcto aceptar la hipótesis que $\Delta C$ es pequeña en comparación con las concentraciones iniciales, porque la constante de equilibrio calculada con los datos concuerda bien con el valor de $K_c$ en el enunciado del problema.

## 10A.2 ¿QUÉ HACER CUANDO FALLA LA APROXIMACIÓN?

Es fácil imaginar un problema en el que quizá no sea válida la hipótesis que $\Delta C$ es pequeña en comparación con las concentraciones iniciales. Todo lo que hay que hacer es buscar un caso en que haya gran diferencia entre los valores de $Q_c$ para las concentraciones iniciales, y $K_c$ para la reacción en equilibrio. Por ejemplo, veamos el siguiente problema:

*El óxido de nitrógeno reacciona con el oxígeno para formar dióxido de nitrógeno:*

$$2\ NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$$

*La constante de equilibrio de la reacción es de $3.0 \times 10^6$ a 200°C. Suponga que las concentraciones iniciales son de 0.100 M para el NO y de 0.050 M para el $O_2$. Calcule las concentraciones de los tres componentes de la reacción en el equilibrio.*

De nuevo comenzamos representando la información del problema en la forma siguiente:

| | $2\ NO(g)$ + | $O_2(g)$ $\rightleftharpoons$ | $2\ NH_2(g)$ | $K_c = 3.0 \times 10^6$ |
|---|---|---|---|---|
| Inicial | 0.100 $M$ | 0.050 $M$ | 0 | |
| Equilibrio | ? | ? | ? | |

El primer paso siempre es el mismo: comparar el valor inicial del cociente de reacción con la constante de equilibrio:

$$Q_c = \frac{(NO_2)^2}{(NO)^2(O_2)} = \frac{(0)^2}{(0.100)^2(0.050)} = 0$$

La comparación de esos valores, $Q_c = 0$ y $K_c = 3.0 \times 10^6$, indica algo que ya sospechábamos: la reacción se debe desplazar hacia la derecha para llegar al equilibrio.

Algunos preguntarán: ¿por qué calcular el valor inicial del cociente de la reacción? ¿No es obvio que la reacción se debe desplazar hacia la derecha, para producir al menos algo de $NO_2$? Sí, así es. Pero el cálculo del valor de $Q_c$ de la reacción indica más que la dirección del desplazamiento para alcanzar el equilibrio. También da algún indicio de qué tanto debe efectuarse esa reacción para llegar al equilibrio.

En este caso $Q_c$ es tan pequeña en comparación con $K_c$, que hay que llegar a la conclusión que las condiciones iniciales están muy alejadas de las de equilibrio. Por tanto, sería un error suponer que D$C$ es pequeña.

En este problema no podemos suponer que $\Delta C$ sea pequeñísima, pero podemos replantearlo de tal manera que la hipótesis sea válida. La clave para llegar a este objetivo es recordar las condiciones bajo las que se puede suponer que $\Delta C$ es suficientemente pequeña como para ignorarla. Esta hipótesis sólo es válida cuando $Q_c$ es del mismo orden de magnitud que $K_c$, es decir, cuando $Q_c$ y $K_c$ son, a la vez, mucho mayores que 1 o mucho menores que 1. Se pueden resolver problemas en los que $Q_c$ no es parecido a $K_c$, si se redefinen las condiciones iniciales de tal manera que $Q_c$ se acerque a $K_c$ (véase Fig. 10A.2). Para mostrar cómo se hace, regresemos al problema planteado en esta sección.

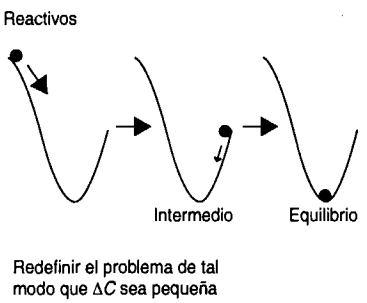



**FIGURA 10A.2** Cuando las condiciones iniciales están muy alejadas del equilibrio, conviene por lo general redefinir el problema. Para ello se puede desplazar la reacción todo lo posible en la dirección que favorece la constante de equilibrio. Cuando la reacción regresa al equilibrio, partiendo de las condiciones iniciales, los cambios de las concentraciones de los componentes de la reacción son, con frecuencia, lo suficientemente pequeños en comparación con la concentración inicial como para ser ignorados.

La constante de equilibrio de la reacción entre NO y $O_2$ para formar $NO_2$ es mucho mayor ($K_c = 3.0 \times 10^6$) que $Q_c$. Esto significa que el equilibrio favorece a los productos de la reacción. La mejor manera de manejar el problema es desplazar hacia la derecha la reacción, todo lo que sea posible, y dejarla llegar al equilibrio. Por consiguiente, definamos un conjunto intermedio de condiciones que correspondan a lo que sucedería si desplazamos la reacción todo lo posible hacia la derecha:

| | $2\,NO(g)$ + | $O_2(g)$ ⇌ | $2\,NO_2(g)$ | $K_c = 3.0 \times 10^6$ |
|---|---|---|---|---|
| Inicial | 0.100 $M$ | 0.050 $M$ | 0 | |
| Cambio | –0.100 $M$ | –0.050 $M$ | +0.100 $M$ | |
| Equilibrio | 0 | 0 | 0.100 $M$ | |

Podemos visualizar dónde nos conduce lo anterior, calculando el cociente de reacción para las condiciones intermedias:

$$Q_c = \frac{(NO_2)^2}{(NO)^2(O_2)} = \frac{0.100^2}{(0)^2(0)} = \infty$$

Ahora, el cociente de reacción es mayor que la constante de equilibrio, y la reacción se debe desplazar hacia la izquierda para llegar al equilibrio. En este caso se debe descomponer algo del

$NO_2$ para formar NO y $O_2$. La relación entre los cambios de concentración de los tres componentes se determina con la estequiometría de la reacción, como se ve en la figura 10A.3.

| | $2\,NO(g)$ + | $O_2(g)$ $\rightleftharpoons$ | $2\,NO_2(g)$ | $K_c = 3.0 \times 10^6$ |
|---|---|---|---|---|
| Intermedio | 0 | 0 | 0.100 $M$ | |
| Cambio | $+2\Delta C$ | $+\Delta C$ | $-2\Delta C$ | |
| Equilibrio | $2\Delta C$ | $\Delta C$ | $0.100 - 2\Delta C$ | |

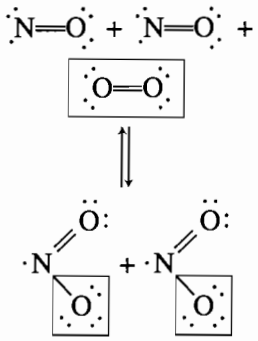


**FIGURA 10A.3** De nuevo, la estequiometría de la reacción determina la relación entre las magnitudes de los cambios de concentración de los tres componentes de esta reacción, cuando se desplaza hacia el equilibrio.

Ahora sustituimos lo que conocemos de la reacción en su ecuación de constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[NO)]^2[O_2]} = \frac{[0.100 - 2\Delta C]^2}{[2\Delta C]^2[\Delta C]} = 3.0 \times 10^6$$

Como el cociente de reacción para las condiciones intermedias, y la constante de equilibrio son grandes al mismo tiempo, podemos suponer que la reacción no necesita desplazarse mucho para llegar al equilibrio. En otras palabras, estamos suponiendo que $2\Delta C$ es pequeño en comparación con la concentración intermedia del $NO_2$, para deducir la siguiente ecuación aproximada:

$$\frac{0.100^2}{[2\Delta C]^2[\Delta C]} \approx 3.0 \times 10^6$$

A continuación despejamos el valor aproximado de $\Delta C$:

$$\Delta C \approx 9.4 \times 10^{-4}\ M$$

Ahora comprobaremos la hipótesis que $2\Delta C$ es muy pequeño, en comparación con la concentración intermedia de $NO_2$, y que se puede ignorar:

$$\frac{2(0.00094)}{0.100} \times 100 = 1.9\%$$

El valor de $2\Delta C$ es menor que el 2% de la concentración intermedia del $NO_2$, y eso significa que es válido despreciarlo en los cálculos.

En vista de que la aproximación fue válida, usaremos el nuevo valor de $\Delta C$ para calcular las concentraciones de $NO_2$, NO y $O_2$ en equilibrio:

$$[NO_2] = 0.100 - 2\Delta C \approx 0.098\ M$$
$$[NO] = 2\Delta C \approx 0.0019\ M$$
$$[O_2] = \Delta C \approx 0.00094\ M$$

Los resultados de este cálculo permiten percibir la química de los contaminantes producidos por los motores de combustión interna. Cuando se quema una mezcla de gasolina en aire, el $N_2$ y el $O_2$ del aire reaccionan y forman NO, que a continuación puede reaccionar con el oxígeno atmosférico para formar $NO_2$:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$$
$$2\ NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$$

Aunque se suele decir que el producto de las reacciones es $NO_x$, para indicar que es una mezcla de NO y $NO_2$, nuestro cálculo indica que el producto principal de la reacción, si llega al equilibrio, debería ser $NO_2$.

En general, la hipótesis que $\Delta C$ es pequeña en comparación con las concentraciones iniciales de los reactivos o productos funciona mejor en las siguientes condiciones:

- Cuando $K_c << 1$, y se acerca uno al equilibrio de izquierda a derecha. Se comienza con exceso de reactivos y se forma algo de productos.
- Cuando $K_c >> 1$ y se acerca uno al equilibrio de derecha a izquierda. Se comienza con exceso de productos y se forma algo de reactivos.

## PROBLEMAS

### Hipótesis ocultas que facilitan los cálculos de equilibrio

10A.1 Describa lo que sucede al suponer que $\Delta C$ es cero en la siguiente ecuación:

$$\frac{[0.125 - \Delta C][2.40 - 2\ \Delta C]^2}{[0.200 + 2\Delta C]^2} = 1.3 \times 10^{-8}$$

Explique cómo evitar este problema.

### Regla práctica para probar la validez de las hipótesis

10A.2. Explique por qué $\Delta C$ es relativamente pequeña cuando el cociente de reacción, $Q_c$, está razonablemente cerca del valor de la constante de equilibrio $K_c$ de la reacción.

10A.3. Explique por qué debe fallar la hipótesis que $\Delta C$ es pequeña, en comparación con las concentraciones iniciales de los reactivos y los productos, cuando el cociente de reacción, $Q_c$, es muy distinto de la constante de equilibrio $K_c$ de la reacción.

### ¿Qué hacer cuando falla la aproximación?

10A.4. Describa la técnica para resolver problemas en los que el cociente de reacción es muy distinto de la constante de equilibrio.

10A.5. Antes de resolver el siguiente problema, hay que definir un conjunto de condiciones intermedias, bajo las cuales la concentración de uno de los reactivos o productos sea cero:

| | $2\ NO_2(g)$ | $\rightleftharpoons 2\ NO(g)$ + | $O_2(g)$ | $K_c = 5.3 \times 10^{-6}$ (a 250°C) |
|---|---|---|---|---|
| Inicial | 0.10 *M* | 0.10 *M* | 0.005 *M* | |

¿Cuál de los siguientes objetivos determina si la reacción se desplaza todo lo posible hacia la derecha o hacia la izquierda?

a) Hacer que $Q_c$ y $K_c$ sean grandes al mismo tiempo.
b) Hacer que $Q_c$ y $K_c$ sean pequeñas al mismo tiempo.
c) Hacer que $Q_c$ se acerque todo lo posible a $K_c$.
d) Hacer que la diferencia entre $Q_c$ y $K_c$ sea tan grande como sea posible.

CAPÍTULO

# 11

# ÁCIDOS Y BASES


11.1 Propiedades de los ácidos y las bases
11.2 Definición de ácidos y bases según Arrhenius
11.3 Definición de ácidos y bases según Brønsted-Lowry
11.4 Pares conjugados ácido-base
11.5 El papel del agua en el modelo de Brønsted
11.6 ¿Hasta qué punto se disocia el agua para formar iones?
11.7 El pH como medida de la concentración de iones $H_3O^+$
11.8 Fuerzas relativas de ácidos y bases
11.9 Fuerzas relativas de pares de ácido y base conjugados
11.10 Fuerzas relativas de pares de ácidos y bases
11.11 Relación entre estructura y fuerzas relativas de ácidos y bases
11.12 Cálculos de pH con ácidos fuertes
11.13 Cálculos de pH con ácidos débiles
11.14 Cálculos de pH con bases
11.15 Mezclas de ácidos y bases
11.16 Soluciones amortiguadoras y capacidad amortiguadora
11.17 Capacidad amortiguadora y curvas de pH en titulación


## 11.1 PROPIEDADES DE LOS ÁCIDOS Y LAS BASES

Desde hace más de 300 años, los químicos han clasificado como **ácidos** a sustancias que se comportan como el vinagre, y a las que tienen las propiedades de las cenizas como **bases** o **álcalis**. El nombre "ácido" se deriva de *acidus*, que significa "agrio" en latín, e indica el olor y sabor agudos de muchos ácidos. Por ejemplo, el vinagre sabe ácido porque es una solución diluida de ácido acético en agua. El jugo de limón sabe ácido porque contiene ácido cítrico. La leche se agria al echarse a perder porque se forma ácido láctico, y se puede atribuir el olor agrio de la carne o la mantequilla descompuestas a sustancias como el ácido butírico, que se forman cuando se echa a perder la grasa.

Una de las propiedades características de los ácidos es su capacidad de disolver a muchos metales. Por ejemplo, el zinc metálico se disuelve con rapidez en ácido clorhídrico para formar una solución acuosa de $ZnCl_2$ e hidrógeno gaseoso:

$$Zn(s) + 2\ HCl(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\ Cl^-(ac) + H_2(g)$$

Otra propiedad característica de los ácidos es su capacidad de cambiar el color de colorantes vegetales, como el tornasol. Éste es un colorante azul, extraído de ciertos líquenes, que se vuelve rojo en presencia de ácido. Al menos desde hace 300 años se ha usado como detector de ácidos.

Las bases también tienen propiedades características. Su sabor es cáustico y con frecuencia se sienten resbalosas. Cambian el color del tornasol de rojo a azul, invirtiendo el cambio que producen los ácidos. Las bases pierden su alcalinidad cuando se combinan con ácidos, y éstos pierden su sabor agrio característico y su capacidad de disolver metales, cuando se mezclan con álcalis.

## 11.2 DEFINICIÓN DE ÁCIDOS Y BASES SEGÚN ARRHENIUS

En 1887 Svante Arrhenius dio un gran paso hacia el esclarecimiento de la importante pregunta: "¿qué factores determinan si un compuesto es un ácido o una base?" Sugirió que los ácidos son compuestos neutros que *se ionizan* al disolverse en agua, produciendo iones $H^+$ y un ion negativo correspondiente. Según el modelo, el cloruro de hidrógeno es un ácido, porque se ioniza al disolverse en agua y forma iones hidrógeno, $H^+$, y cloruro, $Cl^-$ (Fig. 11.1). Esta solución acuosa se llama ácido clorhídrico y se suele representar por HCl(*ac*).

$$HCl(g) \xrightarrow{H_2O} H^+(ac) + Cl^-(ac)$$

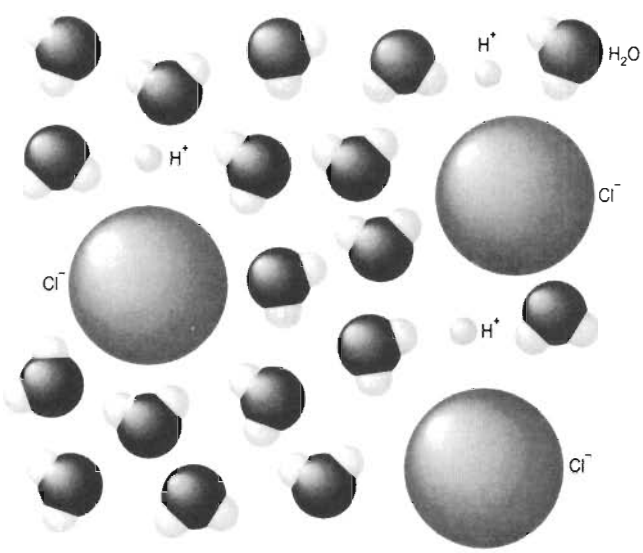



**FIGURA 11.1** En el modelo de Arrhenius se supone que el HCl se disocia en iones $H^+$ y $Cl^-$ al disolverse en agua.

Arrhenius decía que las bases son compuestos neutros, que se disocian en agua formando iones $OH^-$ e iones positivos. La NaOH es una base de Arrhenius, porque se disocia en agua formando los iones hidróxido u oxhidrilo, $OH^-$, y sodio, $Na^+$.

$$NaOH(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + OH^-(ac)$$

Por lo anterior, un **ácido de Arrhenius** es cualquier sustancia que se ioniza al disolverse en agua y produce $H^+$, o ion hidrógeno. Una **base de Arrhenius** es cualquier sustancia que produce iones $OH^-$, u oxhidrilo, cuando se disuelve en agua. Entre los ácidos de Arrhenius están compuestos como el HCl, HCN y $H_2SO_4$, porque se ionizan en agua y producen el ion $H^+$. Entre las bases de Arrhenius están, sin limitarse a, los compuestos iónicos que contienen el ion $OH^-$, como NaOH, KOH y $Ca(OH)_2$.

**Pregunta de repaso**

Diga si los siguientes compuestos son ácidos o bases de Arrhenius: $HNO_3$, $Mg(OH)_2$, $HC_2H_3O_2$

$$HNO_3(ac) \xrightarrow{H_2O} H^+(ac) + NO_3^-(ac)$$
$$Mg(OH)_2(s) \xrightarrow{H_2O} Mg^{2+}(ac) + 2\ OH^-(ac)$$
$$HC_2H_3O_2(ac) \xrightarrow{H_2O} H^+(ac) + C_2H_3O_2^-(ac)$$

## 11.3 DEFINICIÓN DE ÁCIDOS Y BASES SEGÚN BRØNSTED-LOWRY

Johannes Brønsted y Thomas Lowry propusieron en 1923, en forma independiente, un conjunto más poderoso de definiciones de ácidos y bases. El modelo de Brønsted, o de Brønsted-Lowry, se basa en la hipótesis que los ácidos ceden, dan o donan iones $H^+$ a otro ion o molécula, que actúa como base. Según el modelo, el HCl no se disocia en agua para formar iones $H^+$ y $Cl^-$. En lugar de ello se transfiere un ion $H^+$ del HCl a una molécula de agua para formar $H_3O^+$, un **ion hidronio** y un ion $Cl^-$, como se ve en la figura 11.2.

$$HCl(ac) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(ac) + Cl^-(ac)$$

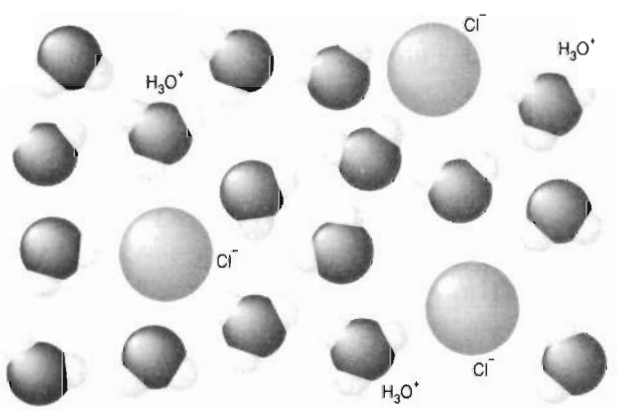



**FIGURA 11.2** En el modelo de Brønsted se supone que las moléculas de HCl ceden un ion $H^+$ a las moléculas de agua y forman iones $H_3O^+$ y $Cl^-$ cuando el HCl se disuelve en el agua.

Como es un protón, el ion $H^+$ es varios órdenes de magnitud más pequeño que el átomo más pequeño. Esto da como resultado que la carga en un ion $H^+$ aislado se distribuya en un espacio tan pequeño, que ese ion es atraído hacia cualquier fuente de carga negativa que haya en la solución. Así, en el mismo instante en que se crea un ion $H^+$ en una solución acuosa, se enlaza al átomo electronegativo de oxígeno de una molécula de agua. En consecuencia, el modelo de Brønsted, en el que los iones $H^+$ son transferidos de un ion o molécula a otro, parece más razonable que el modelo de Arrhenius, donde se supone que los iones $H^+$ existen en solución acuosa.

Sin embargo, aun el modelo de Brønsted es ingenuo. Cada ion $H^+$ que dona un ácido al agua, en realidad se enlaza con 4 moléculas vecinas de agua, como se ve en la figura 11.3. Una fórmula más real de la sustancia que se produce cuando un ácido pierde un ion $H^+$ es, por consiguiente, $H(H_2O)_4^+$ o $H_9O_4^+$. Sin embargo, para todo fin práctico se puede representar esta sustancia como ion $H_3O^+$.

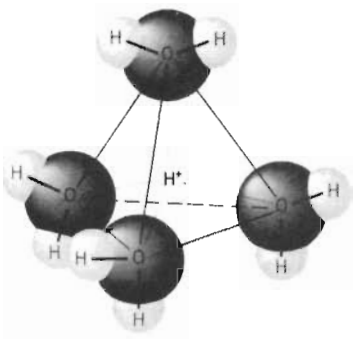



**FIGURA 11.3** Estructura del ion $H(H_2O)_4^+$ que se forma cuando un ácido reacciona con el agua. Para fines prácticos se puede considerar que el ion es $H_3O^+$.

La reacción entre el HCl y el agua es la base para comprender la definición de ácido y de base de Brønsted. Según el modelo, cuando se disuelve el HCl en agua:

$$HCl(ac) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(ac) + Cl^-(ac)$$

El HCl funciona como donador de ion $H^+$ y el $H_2O$ como aceptor de ion $H^+$. De esta manera, un **ácido de Brønsted** es cualquier sustancia (como el HCl) que puede donar un ion $H^+$ a una base. Una **base de Brønsted** es cualquier sustancia (como el $H_2O$) que puede aceptar un ion $H^+$ de un ácido.

Hay dos formas de dar nombre al ion $H^+$. Algunos lo llaman ion hidrógeno, y otros lo llaman protón. Por tanto, a los ácidos de Brønsted se les llama **donadores de ion hidrógeno**, o **donadores de protón**. Las bases de Brønsted son **aceptores de ion hidrógeno** o **aceptores de protón**.

De acuerdo con el modelo de Brønsted, las reacciones entre ácidos y bases siempre implican la transferencia de un ion $H^+$ de un donador de protones a un aceptor de protones. Los ácidos pueden ser moléculas neutras.

$$\underset{\textit{Ácido}}{HCl(ac)} + \underset{\textit{Base}}{NH_3(ac)} \longrightarrow Cl^-(ac) + NH_4^+(ac)$$

También pueden ser iones positivos,

$$\underset{\textit{Ácido}}{NH_4^+(ac)} + \underset{\textit{Base}}{OH^-(ac)} \rightleftharpoons NH_3(ac) + H_2O(l)$$

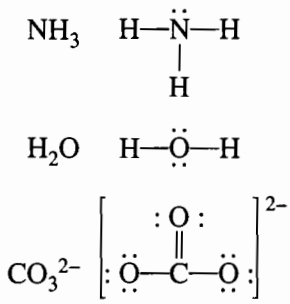
o iones negativos.

$$\underset{\textit{Ácido}}{H_2PO_4^-(ac)} + \underset{\textit{Base}}{H_2O(l)} \rightleftharpoons HPO_4^{2-}(ac) + H_3O^+(ac)$$

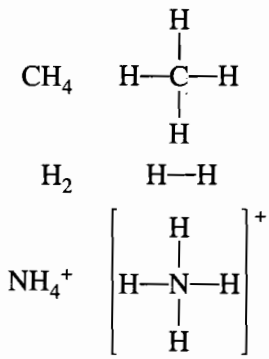
Se pueden identificar las bases de Brønsted por sus estructuras de Lewis. Según el modelo de Brønsted, una base es cualquier ion o molécula que puede aceptar un protón. Para comprender lo que esta definición implica, examinemos cómo la base prototipo, que es el ion $OH^-$, acepta un protón:

$$H^+ + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}—H^- \longrightarrow H—\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}—H$$

La única forma de aceptar un ion $H^+$ es formar con él un enlace covalente. Para eso, como el ion $H^+$ no tiene electrones de valencia, la base debe proporcionar los dos electrones necesarios para formar el enlace. Por lo anterior, sólo los compuestos que tienen pares de electrones de valencia no enlazados pueden actuar como aceptores de iones $H^+$, es decir, como bases de Brønsted. Por ejemplo, todos los siguientes compuestos pueden actuar como bases de Brønsted, porque todos contienen pares de electrones no enlazados.




En el modelo de Brønsted entra cualquier ion o molécula que contiene uno o más pares de electrones de valencia no enlazados. Hay muchas moléculas e iones que cumplen con la definición de base de Brønsted, y relativamente pocas, como las que se ven abajo, que no lo hacen. Las sustancias que no se comportan como base de Brønsted no tienen pares de electrones no enlazados.




## Ejercicio 11.1

Diga cuál reactivo se comporta como ácido de Brønsted y cuál como base de Brønsted en cada una de las siguientes reacciones:

a) $HF(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons H_2O(l) + F^-(ac)$
b) $HC_2H_3O_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_2H_3O_2^-(ac) + H_3O^+(ac)$
c) $C_6H_5NH_2(ac) + HNO_3(ac) \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+(ac) + NO_3^-(ac)$

**Solución**

a) ácido: HF base: $OH^-$
b) ácido: $HC_2H_3O_2$ base: $H_2O$
c) ácido: $HNO_3$ base: $C_6H_5NH_2$

## 11.4 PARES CONJUGADOS ÁCIDO-BASE

El modelo de Brønsted de ácidos y bases define un enlace entre ellos. Cada vez que un ácido de Brønsted actúa como donador de ion $H^+$, forma una base conjugada. Imagine el lector un ácido genérico, $HA$, donde el símbolo $A$ representa cualquier anión. Cuando el ácido dona un ion $H^+$ al agua, un producto de la reacción es el ion $A^-$, que es aceptor de ion $H^+$, es decir, una base de Brønsted.

$$\underset{\textit{Ácido}}{HA(ac)} + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + \underset{\textit{Base}}{A^-(ac)}$$

Al revés, cada vez que una base gana un ion $H^+$, el producto es un ácido de Brønsted, $HA$.

$$\underset{Base}{A^-(ac)} + H_2O(l) \rightleftharpoons \underset{Ácido}{HA(ac)} + OH^-(ac)$$

Por lo anterior, los ácidos y las bases en el modelo de Brønsted existen en forma de **pares conjugados ácido-base**, cuyas fórmulas se relacionan al ganar o perder un ion hidrógeno.[1]

El uso de los símbolos $HA$ y $A^-$ para representar un par conjugado de ácido y base no quiere decir que todos los ácidos sean moléculas eléctricamente neutras, ni que todas las bases sean iones negativos. Sólo significa que el ácido contiene un ion $H^+$ que no está presente en la base conjugada. Como se dijo antes, los ácidos y las bases de Brønsted pueden ser moléculas neutras, iones positivos o negativos. En la tabla 11.1 se presentan varios ácidos de Brønsted y sus bases conjugadas. Aunque los aniones de los ácidos fuertes se mencionan como bases conjugadas, son bases tan, pero tan débiles en agua, que esencialmente no tienen propiedades básicas, como por ejemplo, los iones $Cl^-$, $Br^-$ o $ClO_4^-$. De igual manera, los cationes de bases fuertes se consideran como ácidos conjugados, aunque casi no tienen propiedades ácidas en el agua, como por ejemplo los iones $Na^+$, $K^+$ y $Ca^{2+}$.

**TABLA 11.1 Ácidos de Brønsted característicos y sus bases conjugadas**

| *Ácido* | *Base* |
|---|---|
| $H_3O^+$ | $H_2O$ |
| $H_2O$ | $OH^-$ |
| $HCl$ | $Cl^-$ |
| $H_2SO_4$ | $HSO_4^-$ |
| $HSO_4^-$ | $SO_4^{2-}$ |
| $NH_4^+$ | $NH_3$ |

Es importante darse cuenta que algunos compuestos pueden ser al mismo tiempo un ácido y una base de Brønsted. Por ejemplo, en las dos columnas de la tabla 11.1 se encuentran el $H_2O$ y el $HSO_4^-$. El agua es el ejemplo perfecto de este comportamiento, porque actúa a la vez como ácido y como base, cuando reacciona consigo misma para formar los iones $H_3O^+$ y $OH^-$.

$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac)$$

**Pregunta de repaso**

El ácido fosfórico, $H_3PO_4$, es un ingrediente común en las bebidas gaseosas. Escriba la ecuación química de la disociación del ácido fosfórico en agua, y deduzca la fórmula química de su base conjugada. La anilina, $C_6H_5NH_2$, es una base que se emplea en la fabricación de colorantes. Escriba la ecuación química de la reacción de la anilina con el agua, y deduzca la fórmula química de su ácido conjugado.

[1] El término *conjugado* proviene de raíces latinas que significan "unidos entre sí" y se refiere a cosas que están unidas, en especial en pares. Es, por consiguiente, el término perfecto para describir la relación entre los ácidos y las bases de Brønsted.

El concepto de pares de ácido-base conjugados juega un papel vital en la explicación de reacciones entre ácidos y bases. Según el modelo de Brønsted, un ácido reacciona siempre con una base para formar la base y el ácido conjugados. Por ejemplo, tenemos la siguiente reacción:

$$\underset{\textit{Ácido}}{HNO_3(ac)} + \underset{\textit{Base}}{NH_3(ac)} \longrightarrow \underset{\textit{Ácido conjugado}}{NH_4^+(ac)} + \underset{\textit{Base conjugada}}{NO_3^-(ac)}$$

En el curso de la reacción el ácido nítrico cede, o dona un ion $H^+$ para formar su base conjugada, el ion nitrato, $NO_3^-$. Al mismo tiempo, el amoniaco funciona como una base y acepta un ion $H^+$ para formar su ácido conjugado, el ion amonio, $NH_4^+$.

Los productos de la reacción se combinan con frecuencia, y se escriben como solución acuosa de un compuesto iónico o sal:

$$HNO_3(ac) + NH_3(ac) \longrightarrow NH_4NO_3(ac)$$

Como los productos de la reacción ni son tan ácidos como el ácido nítrico ni tan básicos como el amoniaco, a la reacción se le suele llamar **reacción de neutralización**. Esto no implica que no tengan propiedades ácidas ni básicas. Sólo indica que los productos son menos ácidos y menos básicos que los reactivos.

Con frecuencia, el agua es uno de los productos de las reacciones de neutralización. Por ejemplo, veamos la reacción entre el ácido fórmico y el hidroxido de sodio:

$$\underset{\textit{Ácido}}{HCO_2H(ac)} + \underset{\textit{Base}}{NaOH(ac)} \longrightarrow \underset{\textit{Ácido conjugado}}{H_2O(l)} + Na^+(ac) + \underset{\textit{Base conjugada}}{HCO_2^-(ac)}$$

La sal producida en esta reacción es el formiato de sodio, $NaHCO_2$. El ion formiato, $HCO_2^-$, es la base conjugada del ácido fórmico y el agua es el ácido conjugado del ion hidróxido en el hidróxido de sodio.

### Ejercicio 11.2

Escriba la ecuación química para la reacción del ácido cloroso, $HClO_2$, con el hidróxido de potasio. Diga cuáles son el ácido, la base, el ácido conjugado y la base conjugada en la reacción.

### Solución

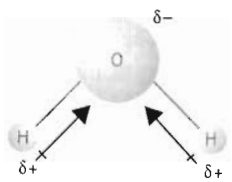
$$HClO_2(ac) + KOH(ac) \longrightarrow H_2O(l) + K^+(ac) + ClO_2^-(ac)$$

ácido: $HClO_2$ ácido conjugado: $H_2O$
base: $KOH$ base conjugada: $ClO_2^-$

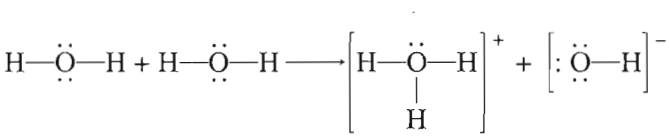
## 11.5 EL PAPEL DEL AGUA EN EL MODELO DE BRØNSTED

La estructura de Lewis del agua nos puede ayudar a comprender por qué los iones $H_3O^+$ y $OH^-$ desempeñan un papel tan importante en la química de las soluciones acuosas. Esa estructura parece indicar que los átomos de hidrógeno y oxígeno en la molécula de agua están unidos porque

comparten un par de electrones. Pero el oxígeno ($EN = 3.61$) es mucho más electronegativo que el hidrógeno ($EN = 2.30$), así que los electrones en los enlaces covalentes no están compartidos por igual entre los átomos de hidrógeno y oxígeno. Son atraídos hacia el átomo de oxígeno en el centro de la molécula, y se alejan de los átomos de hidrógeno en ambos extremos. En consecuencia, la molécula de agua es **polar**. El átomo de oxígeno tiene una carga negativa parcial (–0.44) y cada átomo de hidrógeno tiene una carga positiva parcial (+0.22) (véase el problema 79, capítulo 4).




Cuando se disocian algunas moléculas de agua para formar iones, se forman iones $H_3O^+$ con carga positiva e iones $OH^-$ con carga negativa:



También se puede efectuar la reacción inversa: los iones $H_3O^+$ se pueden combinar con iones $OH^-$ para formar moléculas neutras de agua.

$$H_3O^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow 2\ H_2O(l)$$

El hecho que las moléculas de agua se disocien formando iones $H_3O^+$ y $OH^-$, que después se pueden recombinar para formar moléculas de agua, se indica con la siguiente ecuación:

$$2\ H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac)$$

El par de flechas que separan a los "reactivos" de los "productos" de esta reacción, indica que la reacción sucede en ambas direcciones.

El modelo de Brønsted explica el papel del agua en las reacciones ácido-base.

- El agua se disocia y forma iones, transfiriendo un ion $H^+$ de una molécula, que actúa como ácido, a otra que actúa como base:

$$\underset{\textit{Ácido}}{H_2O(l)} + \underset{\textit{Base}}{H_2O(l)} \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac)$$

- Los ácidos reaccionan con el agua cediendo un ion $H^+$ a una molécula neutra de agua, que actúa como base, para formar el ion $H_3O^+$.

$$\underset{\textit{Ácido}}{HF(ac)} + \underset{\textit{Base}}{H_2O(l)} \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + F^-(ac)$$

- Las bases reaccionan con el agua aceptando un ion $H^+$ de una molécula de agua que funciona como ácido, para formar el ion $OH^-$:

$$\underset{\textit{Base}}{NH_3(ac)} + \underset{\textit{Ácido}}{H_2O(l)} \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

- Las moléculas de agua pueden actuar como intermediarios en las reacciones ácido-base adquiriendo iones $H^+$ del ácido:

$$\underset{\textit{Ácido}}{HC_2H_3O_2(ac)} + \underset{\textit{Base}}{H_2O(l)} \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + C_2H_3O_2^-(ac)$$

para después perder los iones $H^+$ cediéndolos a la base.

$$\underset{\textit{Base}}{NH_3(ac)} + \underset{\textit{Ácido}}{H_3O^+(ac)} \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + H_2O(l)$$

Se pueden sumar las reacciones anteriores para obtener una ecuación general de la reacción ácido-base:

$$\begin{array}{c} HC_2H_3O_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + C_2H_3O_2^-(ac) \\ NH_3(ac) + H_3O^+(ac) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + H_2O(l) \\ \hline HC_2H_3O_2(ac) + H_2O(l) + NH_3(ac) + H_3O^+(ac) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + NH_4^+(ac) \\ \qquad\qquad + C_2H_3O_2^-(ac) + H_2O(l) \end{array}$$

Observe que en ambos lados de la suma de las ecuaciones químicas aparecen $H_2O(l)$ y $H_3O^+(ac)$. Por tanto, estas especies se omiten para llegar a la ecuación general siguiente:

$$\underset{\textit{Ácido}}{HC_2H_3O_2(ac)} + \underset{\textit{Base}}{NH_3(ac)} \rightleftharpoons \underset{\textit{Ácido conjugado}}{NH_4^+(ac)} + \underset{\textit{Base conjugada}}{C_2H_3O_2^-(ac)}$$

## 11.6 ¿HASTA QUÉ PUNTO SE DISOCIA EL AGUA PARA FORMAR IONES?

A 25°C, la densidad del agua es de 0.9971 g/cm$^3$, es decir, 0.9971 g/mL. De esta manera, la concentración del agua pura es de 55.35 *M*.

$$\frac{0.9971\ \cancel{g\ H_2O}}{1\ \cancel{mL}} \times \frac{1000\ \cancel{mL}}{1\ L} \times \frac{1\ mol\ H_2O}{18.015\ \cancel{g\ H_2O}} = 55.35\ mol\ H_2O/L$$

La concentración de los iones $H_3O^+$ y $OH^-$ que se forman en la disociación del agua pura neutra a esa temperatura sólo es de $1.0 \times 10^{-7}$ mol/L. La relación de la concentración de los iones $H_3O^+$ (y también de $OH^-$) entre la concentración de las moléculas neutras de $H_2O$ es, por consiguiente, $1.8 \times 10^{-9}$.

$$\frac{1.0 \times 10^{-7}\ M\ H_3O^+}{55.35\ M\ H_2O} = 1.8 \times 10^{-9}$$

En otras palabras, sólo se disocian unas 2 moléculas de agua por cada mil millones (2 ppb, en inglés 2 partes por *billón*) de ellas y forman iones a temperatura ambiente.

Es difícil imaginar lo que significan 2 partes por mil millones. Una forma de visualizar el número es suponer que en una página de este libro hay, en promedio, 2500 letras. Si la frecuencia de errores tipográficos fuera de 2 partes por mil millones, el libro debería tener 400,000 páginas para contener dos errores. La figura 11.4 muestra un modelo de 20 moléculas de agua, una de las cuales se disoció para formar iones $H_3O^+$ y $OH^-$. Si esa ilustración fuera una fotografía de alta resolución de la estructura del agua, encontraríamos un par de iones $H_3O^+$ y $OH^-$, en promedio, en una de cada 25 millones de fotografías.

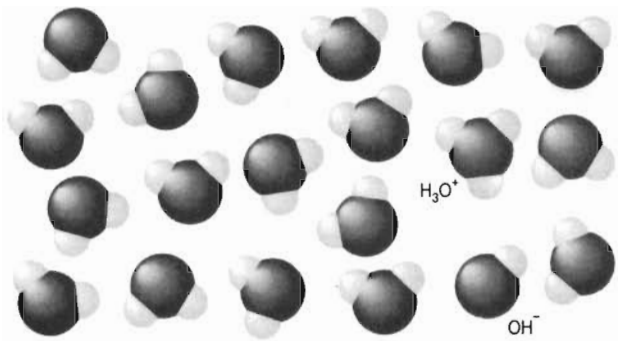



**FIGURA 11.4** Si se imagina uno que esta figura es una instantánea de alta resolución de 20 moléculas de $H_2O$, una de las cuales se ha disociado para formar iones $H_3O^+$ y $OH^-$, habría que buscar en un promedio de 25 millones de instantáneas para encontrar otro par de esos iones.

El agua se disocia y forma un equilibrio con los iones $H_3O^+$ y $OH^-$:

$$2\ H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac)$$

Cuando esto sucede, la rapidez con la que las moléculas de agua reaccionan y forman los iones $H_3O^+$ y $OH^-$ es igual a la rapidez con la que se combinan los iones para formar un par de moléculas de agua neutras. El grado al que se disocia el agua para formar iones se puede describir con la siguiente ecuación de constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

Como hemos visto, la concentración del agua a 25°C es de 55.35 mol/L. Por otro lado, la concentración de los iones $H_3O^+$ y $OH^-$ es sólo de $1.0 \times 10^{-7}$ *M*. En consecuencia, la concentración de las moléculas de $H_2O$ es tan superior a la de los iones $H_3O^+$ y $OH^-$, que de hecho permanece constante cuando se disocia el agua y forma iones. Por lo anterior, se reordena la ecuación de la constante de equilibrio de la disociación del agua como sigue:

$$K_c \times [H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-]$$

De este modo se colocan dos variables, las concentraciones de iones $H_3O^+$ y $OH^-$, en un lado de la ecuación, y dos constantes, $K_c$ y $[H_2O]^2$, en el otro. A continuación se remplaza el término del lado izquierdo con una constante, llamada **constante de equilibrio de disociación del agua, $K_w$**:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

Como las concentraciones de $H_3O^+$ y $OH^-$ en el agua pura a 25°C son ambas $1.0 \times 10^{-7}$ *M*, el valor de $K_w$ a esa temperatura es de $1.0 \times 10^{-14}$.

$$[1.0 \times 10^{-7}][1.0 \times 10^{-7}] = 1.0 \times 10^{-14} \qquad \text{(a 25°C)}$$

La constante de equilibrio $K_w$ se define en función de la disociación de agua absolutamente pura. El valor de esta constante de equilibrio y, por tanto, las concentraciones resultantes de $H_3O^+$ y $OH^-$, varía algo en las soluciones reales que se manejan en el laboratorio. En vista de que esas ecuaciones sólo son aproximaciones de las soluciones reales, en este libro se manejarán las constantes de equilibrio y las concentraciones sólo con dos cifras significativas, y se sobreen-

tiende que hay incertidumbre asociada con la segunda de ellas. Sin embargo, la ecuación de la constante de equilibrio es útil para aproximar el comportamiento de las soluciones reales de ácidos y bases al disolverse en agua. Independientemente de la fuente de los iones $H_3O^+$ y $OH^-$ en el agua, el producto de sus concentraciones en el equilibrio, a 25°C, es $1.0 \times 10^{-14}$, aproximadamente.

¿Qué sucede con las concentraciones de $H_3O^+$ y $OH^-$ que provienen de la disociación del agua, cuando a ésta se le agrega un ácido fuerte? Supongamos, por ejemplo, que agregamos ácido suficiente a un vaso de agua para elevar la concentración de $H_3O^+$ a 0.010 *M*. Observe que ahora hay dos fuentes de $H_3O^+$: una es el ácido y la otra es la disociación del agua. Según el principio de Le Châtelier, el $H_3O^+$ adicional del ácido debe desplazar hacia la izquierda el equilibrio entre el agua y sus iones, reduciendo la cantidad de iones $H_3O^+$ y $OH^-$ que se disocian a partir del agua:

$$2\ H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac)$$

Si se agrega un ácido al agua disminuye el grado al que se disocia ésta en iones.

Como la disociación del agua se ha desplazado hacia la izquierda, la concentración de los iones $H_3O^+$ y $OH^-$ provenientes de la disociación será menor que los $1.0 \times 10^{-7}$ *M* iniciales. La concentración total de $H_3O^+$ será igual a los $H_3O^+$ que provienen del ácido, 0.010 *M*, más los $H_3O^+$ que provienen de la disociación del agua, $1.0 \times 10^{-7}$ *M*. Sin embargo, la concentración de $H_3O^+$ provenientes del agua es tan pequeña que se puede despreciar en comparación con la que proviene del ácido. Así, cuando el sistema regresa al equilibrio, la concentración del ion $H_3O^+$ sigue siendo más o menos de 0.010 *M*. Además, cuando la reacción regresa al equilibrio, el producto de las concentraciones de los iones $H_3O^+$ y $OH^-$ de nuevo se determina por $K_w$:

$$[H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

Si la concentración del ion $H_3O^+$ es de 0.010 *M*, la del ion $OH^-$, cuando el sistema regresa al equilibrio, sólo es de $1.0 \times 10^{-12}$ *M*.

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-4}}{0.010} = 1.0 \times 10^{-12}\ M$$

Algunos de los iones $H_3O^+$ en la solución provienen de la disociación del agua y otros del ácido que se le agregó al agua. Por otra parte, todos los iones $OH^-$ provienen de la disociación del agua. En el agua pura, la disociación de las moléculas de $H_2O$ produce una concentración de iones $OH^-$ de $1.0 \times 10^{-7}$ *M*. En la solución de ácido, la concentración de $OH^-$ es 5 órdenes de magnitud menor. Esto quiere decir que al agregar el suficiente ácido para aumentar la concentración de iones $H_3O^+$ hasta 0.010 *M* disminuye la disociación del agua en un factor aproximado de 100,000.

Por consiguiente, el agregar ácido al agua tiene un efecto sobre la concentración de los iones $H_3O^+$ y $OH^-$. Algo del $H_3O^+$ ya existía debido a la disociación del agua. Al agregar el ácido aumenta la concentración del ion. Sin embargo, al mismo tiempo disminuye el grado al que se disocia el agua, y en consecuencia se produce una reducción importante del ion $OH^-$.

Como era de esperarse, se observa el efecto contrario cuando se agrega una base al agua. Como es una base la que se agrega, aumenta la concentración del ion $OH^-$. Una vez que el sistema regresa al equilibrio, el producto de las concentraciones de iones $H_3O^+$ y $OH^-$ vuelve a ser igual a $K_w$. Desde luego, la única manera de hacerlo es disminuir la concentración del ion $H_3O^+$.

**Pregunta de repaso**
Si se agrega un ácido al agua, se desplaza hacia la izquierda el equilibrio entre las moléculas de agua y sus iones: $2\ H_2O(l) \leftrightarrows H_3O^+(ac) + OH^-(ac)$ y disminuye $[H_3O^+]$ procedente de la disociación del agua. ¿Sigue siendo igual $K_w$ a $10^{-14}$?

## 11.7 EL pH COMO MEDIDA DE LA CONCENTRACIÓN DE IONES $H_3O^+$

El manejo de las concentraciones de $H_3O^+$ y $OH^-$ en soluciones acuosas se puede dificultar, por ser tan grande el intervalo de esas concentraciones. Las soluciones que se manejan normalmente en el laboratorio tienen concentraciones de iones $H_3O^+$ o de $OH^-$ hasta de 0.1 *M* o tan pequeñas como $1 \times 10^{-14}$ *M*. Por tanto, esas concentraciones tienen un intervalo de 14 órdenes de magnitud. La mejor manera de encuadrar el factor de $10^{14}$ que separa un extremo del intervalo del otro es que se puede comparar con la diferencia entre 3 centavos de dólar y la deuda nacional de Estados Unidos, de 3,000,000,000,000 de dólares, o la diferencia entre el radio de un átomo de oro y una distancia de 13 kilómetros.

S. P. L. Sørenson, bioquímico danés, propuso en 1909 una forma de evitar el problema, cuando trabajaba en un laboratorio de la Cervecería Carlsberg, con objeto de aplicar métodos científicos para estudiar las reacciones en la fermentación de la cerveza. Al encarar la tarea de trazar gráficas de la actividad de la malta en función de la concentración de iones $H_3O^+$, Sørenson sugirió el uso de los logaritmos para condensar el intervalo de concentraciones de $H_3O^+$ y $OH^-$, en una escala más cómoda. Por definición, el logaritmo de un número es la potencia a la que se debe elevar una base para obtener ese número. Por ejemplo, el logaritmo base 10 de $10^{-7}$ es –7.

$$\log(10^{-7}) = -7$$

Como las concentraciones de los iones $H_3O^+$ y $OH^-$ en soluciones acuosas suelen ser menores que 1 *M*, sus logaritmos son números negativos. Al considerar que los números positivos son más cómodos, Sørenson sugirió cambiar el signo del logaritmo después de haberlo calculado. Así introdujo el *símbolo "p" para indicar el negativo del logaritmo de un número*. Por lo anterior, **pH** es el negativo del logaritmo de la concentración de iones $H_3O^+$:

$$pH \approx -\log[H_3O^+]$$

Sin embargo, esta ecuación sólo es válida para soluciones muy diluidas de ácido en agua pura. La mayor parte de las soluciones que se usan en el laboratorio no cumplen con este criterio, por lo que sólo se puede usar la ecuación anterior para calcular el pH aproximado de soluciones reales. Al ser aproximaciones los valores de pH obtenidos con este cálculo, se mencionan cuando mucho con dos dígitos después del punto decimal. En este libro, los valores *calculados* de pH sólo se manejarán con un dígito después del punto decimal. Sin embargo, los valores de pH medidos experimentalmente, con un potenciómetro, pueden dar resultados con exactitud de dos dígitos después del punto decimal.

De igual manera, el **pOH** es una aproximación del logaritmo negativo de la concentración de iones $OH^-$:

$$pOH \approx -\log[OH^-]$$

## Ejercicio 11.3

Calcule en forma aproximada el pH de una bebida cuya concentración de iones $H_3O^+$ es de 0.0035 *M*.

**Solución**

El pH de una solución es el negativo del logaritmo de su concentración de iones $H_3O^+$.

$$\begin{aligned} pH &\approx -\log[H_3O^+] \\ &\approx -\log(3.5 \times 10^{-3}) \\ &\approx -(-2.5) = 2.5 \end{aligned}$$

Se puede comprender la ventaja de la escala de pH si se traza una gráfica de la concentración de $H_3O^+$ en tres órdenes de magnitud, o potencias de 10. En la figura 11.5*a* se ve una escala con 10 intervalos iguales, que representan concentraciones de 0 a 0.1 *M* de $H_3O^+$. El intervalo mínimo entre 0 y 0.01 *M* se divide a su vez en 10 unidades más. De esta forma la escala abarca tres órdenes de magnitud: de 0 a 0.001, de 0 a 0.01 y de 0 a 0.1 *M* para $H_3O^+$. Para agregar un cuarto orden de magnitud se necesitaría un microscopio de 0 a 0.0001 *M*, o aumentar la página si es de 0 a 1 *M*. En la figura 11.5*b* se ven varios valores de concentración en esa escala, que es de $-\log[H_3O^+]$. Aquí, los órdenes de magnitud se grafican cómodamente en forma de unidades a iguales distancias. En vista de que un orden de magnitud en esta escala sólo se representa con una unidad, no hay problema en agregar más ordenes de magnitud.

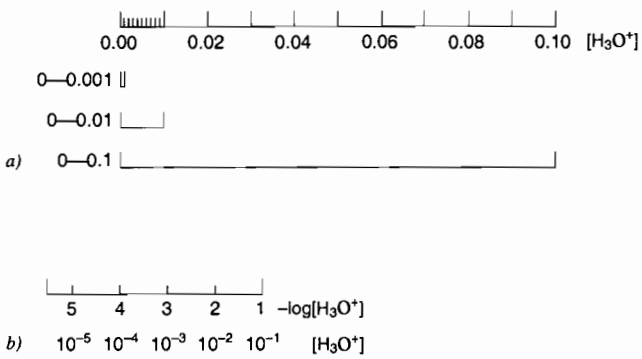



**FIGURA 11.5** *a*) Escala con 10 intervalos iguales de concentración de $H_3O^+$: de 0 a 0.1 *M*. El intervalo entre 0 y 0.01 se divide en unidades más pequeñas. *b*) Escala logarítmica, de concentraciones de $H_3O^+$ desde 0.00001 hasta 0.1 *M*.

La utilidad de la escala pH se muestra también en la figura 11.6*a*, donde se ven las combinaciones posibles de concentraciones de $H_3O^+$ y $OH^-$ en solución acuosa. En esta gráfica, la concentración de $OH^-$ se representa en el eje vertical, y la del $H_3O^+$ en el eje horizontal. Para que el tamaño de la gráfica sea razonable, se limita a concentraciones dentro de un orden de magnitud.

El concepto del pH comprime el intervalo de concentraciones de $H_3O^+$ a una escala cuyo manejo es mucho más fácil. A medida que disminuye la concentración de $H_3O^+$ desde una molaridad aproximada de 1 hasta $10^{-14}$, que es lo que se suele encontrar en el laboratorio, el pH aumenta de 0 a 14. La relación entre la concentración de $H_3O^+$, la de $OH^-$ y el pH de una solución se ven en la tabla 11.2. Todo el intervalo de datos de esa tabla se grafica con el pH en función del pOH en la figura 11.6*b*. Obsérvese que no sólo se comprime la escala en la figura 11.6*b*, sino que su forma cambió de la curva de la figura 11.6*a* a la recta de la figura 11.6*b*. Todo esto se debe a cambiar la escala de la gráfica a escala logarítmica.

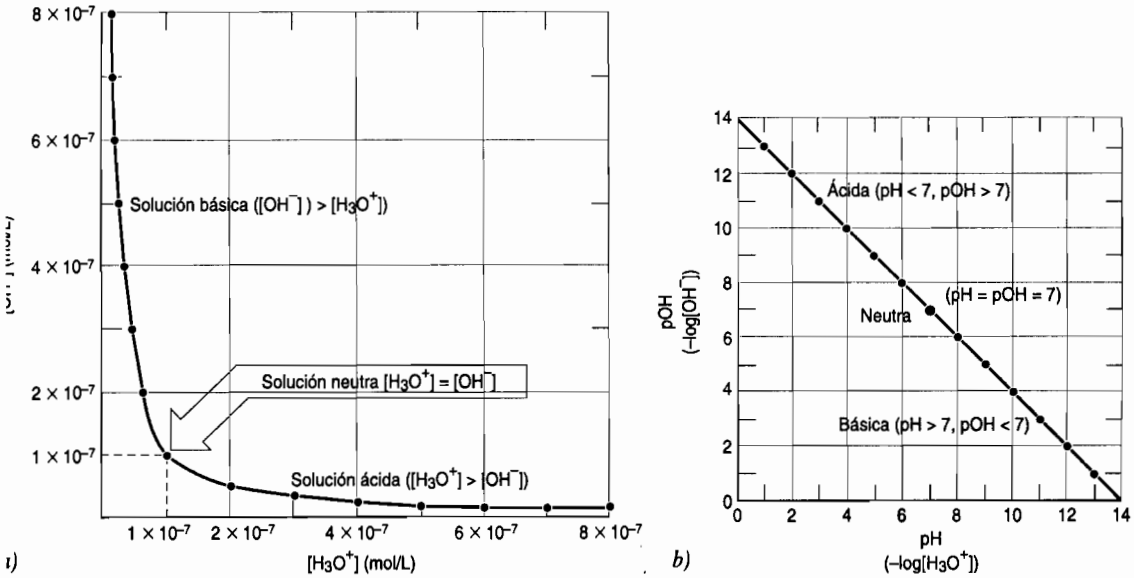



**FIGURA 11.6** *a*) Datos que muestran la relación entre las concentraciones de iones $H_3O^+$ y $OH^-$ en agua pura, en equilibrio. Cada punto de la línea sólida representa un par de concentraciones de $H_3O^+$ y $OH^-$ cuando la solución está en equilibrio. *b*) Se puede ajustar todo el intervalo de concentraciones de $H_3O^+$ y $OH^-$ de la tabla 11.2 en una sola gráfica, de pH en función de pOH. Todo punto de la línea sólida corresponde a una solución en equilibrio.

**TABLA 11.2 Pares de concentraciones de equilibrio de iones $H_3O^+$ y $OH^-$ con sus respectivos valores de pH, para agua a 25°C**

| *$[H_3O^+]$(mol/L)* | *$[OH^-]$(mol/L)* | *pH* | |
|---|---|---|---|
| 1 | $1 \times 10^{-14}$ | 0 | Solución ácida |
| $1 \times 10^{-1}$ | $1 \times 10^{-13}$ | 1 | |
| $1 \times 10^{-2}$ | $1 \times 10^{-12}$ | 2 | |
| $1 \times 10^{-3}$ | $1 \times 10^{-11}$ | 3 | |
| $1 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-10}$ | 4 | |
| $1 \times 10^{-5}$ | $1 \times 10^{-9}$ | 5 | |
| $1 \times 10^{-6}$ | $1 \times 10^{-8}$ | 6 | |
| $1 \times 10^{-7}$ | $1 \times 10^{-7}$ | 7 | Solución neutra |
| $1 \times 10^{-8}$ | $1 \times 10^{-6}$ | 8 | Solución básica |
| $1 \times 10^{-9}$ | $1 \times 10^{-5}$ | 9 | |
| $1 \times 10^{-10}$ | $1 \times 10^{-4}$ | 10 | |
| $1 \times 10^{-11}$ | $1 \times 10^{-3}$ | 11 | |
| $1 \times 10^{-12}$ | $1 \times 10^{-2}$ | 12 | |
| $1 \times 10^{-13}$ | $1 \times 10^{-1}$ | 13 | |
| $1 \times 10^{-14}$ | 1 | 14 | |

La concentración del ion $H_3O^+$ en el agua pura a 25°C es de $1.0 \times 10^{-7}$ *M*. En consecuencia, el pH del agua pura es 7.

$$pH \approx -\log[H_3O^+] = -\log(1.0 \times 10^{-7}\ M) = 7.0$$

Dado el pH, la $[H_3O^+]$ se puede determinar en forma aproximada con la siguiente ecuación:

$$[H_3O^+] \approx 10^{-pH}$$

Se llaman *neutras*[2] las soluciones en que son iguales las concentraciones de iones $H_3O^+$ y $OH^-$. Las soluciones en las que la concentración de iones $H_3O^+$ es mayor que $1 \times 10^{-7}$ *M* a 25°C se llaman *ácidas*. Cuando su concentración de iones $H_3O^+$ es menor que $1 \times 10^{-7}$ son *básicas*. Así, a 25°C, cuando el pH de una solución es menor que 7, esa solución es ácida. Cuando el pH es mayor que 7, la solución es básica.

$$\begin{array}{lll} \text{Ácida} & [H_3O^+] > 1 \times 10^{-7}\ M & \left.\begin{array}{l} pH < 7 \\ pH > 7 \end{array}\right\} \text{a } 25°C \\ \text{Básica} & [H_3O^+] < 1 \times 10^{-7}\ M & \end{array}$$

Tradicionalmente, las mediciones de pH en el laboratorio se hicieron con **indicadores ácido-base**, que son ácidos o bases débiles que cambian de color al ganar o perder un ion $H^+$. Esos indicadores se siguen usando en el laboratorio para medir el pH aproximado. Como ejemplo de un indicador ácido-base tenemos al tornasol, que cambia a rosado en soluciones cuyo pH es inferior a 5, y se vuelve azul cuando el pH es mayor que 8. Los indicadores se han sustituido, en gran medida, por los potenciómetros, pehachímetros o medidores de pH, que son más exactos. El sensor real de un potenciómetro es un electrodo formado por un tubo lleno de resina, con un bulbo de vidrio delgado en uno de sus extremos. Cuando ese electrodo se sumerge en la solución que se va a medir, produce un potencial eléctrico que es directamente proporcional a la concentración de iones $H_3O^+$ en la solución.

Al agregar un ácido al agua aumenta la concentración de $H_3O^+$ y disminuye la de $OH^-$. Al agregar una base sucede lo contrario. Sin embargo, independientemente de lo que se agregue al agua, el producto de las concentraciones de esos iones en el equilibrio siempre es igual a 1.0 por $10^{-14}$ a 25°C.

$$[H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

La relación entre el pH y el pOH de una solución acuosa se puede deducir sacando logaritmo de ambos lados en la ecuación de $K_w$:

$$\log([H_3O^+][OH^-]) = \log(1.0 \times 10^{-14})$$

El logaritmo del producto de dos números es igual a la suma de sus logaritmos. Así, la suma de los logaritmos de las concentraciones de $H_3O^+$ y $OH^-$ es igual al logaritmo de $10^{-14}$.

$$\log[H_3O^+] + \log[OH^-] = -14.0$$

Multiplicaremos ambos lados de la ecuación por –1:

$$-\log[H_3O^+] - \log[OH^-] = 14.0$$

Al sustituir las definiciones de pH y pOH en la ecuación se obtiene el siguiente resultado:

$$pH + pOH = 14.0$$

---

[2] Se usó el término *neutro* antes, en este libro, para indicar partículas sin carga eléctrica neta. Por lo general, se dice que esas partículas son *eléctricamente neutras*. En este capítulo, el término "neutro" es para describir las propiedades ácidas o básicas de una sustancia. Con frecuencia es necesario examinar el contexto para determinar cuál es el significado del término *neutro*.

Con esta ecuación se puede pasar de pH a pOH, y viceversa, para cualquier solución acuosa a 25°C, sin importar cuánto ácido o cuánta base se le haya agregado.

**Pregunta de repaso**
Describa lo que sucede con el pH de una solución al aumentar la concentración de iones $H_3O^+$.

## Ejercicio 11.4

Los valores de pH de muestras de jugo de limón y de vinagre son muy parecidos: 2.2 y 2.5, respectivamente. Calcule las concentraciones de $H_3O^+$ y $OH^-$ de ambas soluciones, y compárelas entre sí.

**Solución**

Jugo de limón: $pH = 2.2 \approx -\log[H_3O^+]$ $\quad$ $pOH = 11.8 \approx -\log[OH^-]$

$[H_3O^+] \approx 10^{-2.2} = 6 \times 10^{-3}\ M$ $\quad$ $[OH^-] \approx 10^{-11.8} = 2 \times 10^{-12}\ M$

Vinagre: $pH = 2.5 \approx -\log[H_3O^+]$ $\quad$ $pOH = 11.5 \approx -\log[OH^-]$

$[H_3O^+] \approx 10^{-2.5} = 3 \times 10^{-3}\ M$ $\quad$ $[OH^-] \approx 10^{-11.5} = 3 \times 10^{-12}\ M$

Comparación: $$\frac{\text{jugo de limón}}{\text{vinagre}} = \frac{6 \times 10^{-3}\ M}{3 \times 10^{-3}\ M} = 2$$

Observe que la muestra de jugo de limón es doblemente ácida en comparación con la de vinagre, aunque sus valores de pH son parecidos.

## 11.8 FUERZAS RELATIVAS DE ÁCIDOS Y BASES

En muchas tlapalerías se vende ácido muriático, que es una solución de HCl(*ac*) 6 *M* para limpieza de ladrillos y controlar el pH en las albercas. En las tiendas se vende el vinagre, una solución 1 *M* de ácido acético, $CH_3CO_2H$. Aunque ambas sustancias son ácidos, nunca se usa el ácido muriático en las ensaladas, y con vinagre no se pueden limpiar ladrillos ni concreto.

Se puede investigar la diferencia entre los dos ácidos con el aparato de la figura 11.7. Se sumergen dos electrodos metálicos, conectados con una fuente de electricidad, en un vaso que contiene una solución de uno de los ácidos. Si la solución puede conducir la corriente eléctrica, completa el circuito eléctrico y comienza a brillar el foco. La intensidad de su brillo depende de la capacidad que tiene la solución de conducir una corriente. Esto, a su vez, depende de la concentración de los iones positivos y negativos en la solución. De esta manera, la luminosidad del foco se relaciona en forma directa con la cantidad de iones en la solución.

Cuando se sumergen los electrodos en agua pura, el foco no se enciende. No es de sorprender, porque las concentraciones de los iones $H_3O^+$ y $OH^-$ en el agua pura son muy pequeñas, sólo $10^{-7}$ *M*, aproximadamente, a temperatura ambiente. Cuando los electrodos se sumergen en una solución de ácido acético 1 *M*, el foco se enciende, pero brilla poco. Cuando se sumergen en la solución 1 *M* de ácido clorhídrico, el foco brilla mucho. Aunque la concentración del ácido en ambas soluciones es igual, el ácido clorhídrico 1 *M* contiene mucho más iones que la solución equivalente de ácido acético.

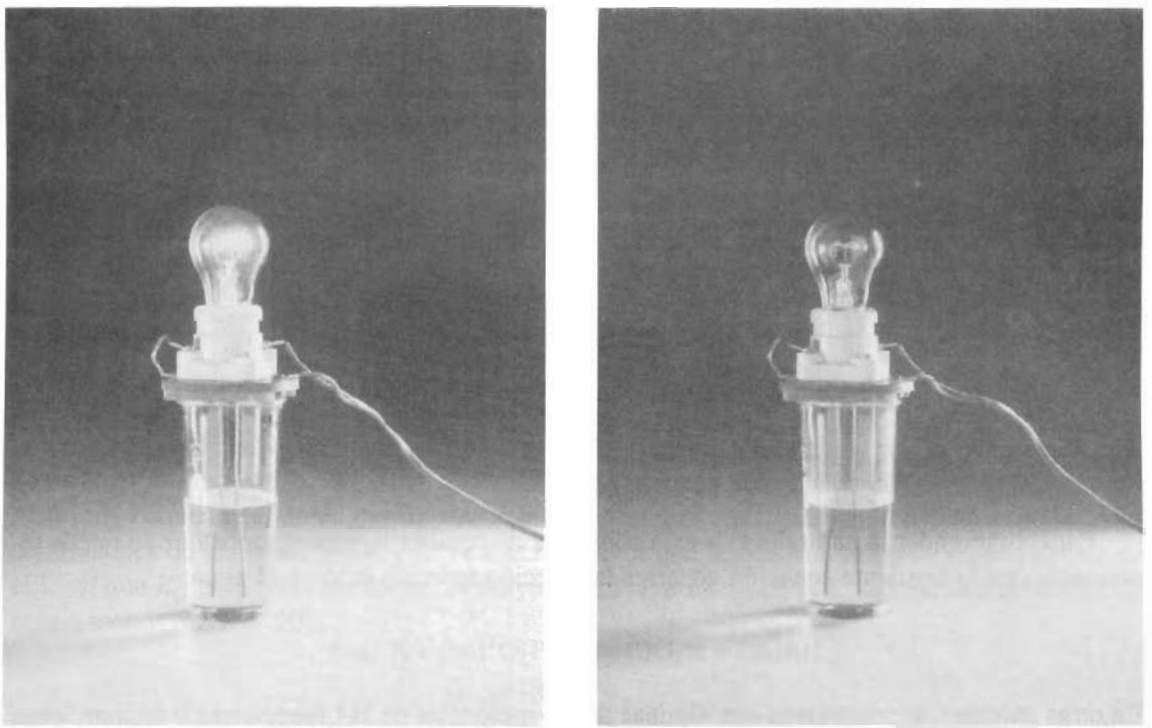


**FIGURA 11.7** El aparato de conductividad muestra que aun cuando las soluciones de HCl de la izquierda, y de ácido acético de la derecha, tienen las mismas concentraciones, el ácido de la solución de la izquierda, donde el foco tiene mucho brillo, produce más iones cuando se disocia.

La diferencia entre esos ácidos se debe a la facilidad con que ceden un protón al agua. El ácido clorhídrico del ácido muriático es un **ácido fuerte**, y el ácido acético del vinagre es un **ácido débil**. El ácido clorhídrico es fuerte por ser muy bueno para transferir un ion $H^+$ a una molécula de agua. En una solución 6 *M* de ácido clorhídrico, reacciona el 99.996% de las moléculas de HCl con el agua, formándose iones $H_3O^+$ y $Cl^-$:

$$HCl(ac) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(ac) + Cl^-(ac)$$

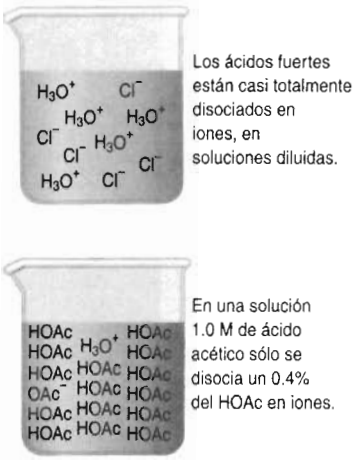
Sólo queda un 0.004% de las moléculas de HCl, o sea, 1 de cada 30,000, en solución sin disociarse. El ácido clorhídrico sí que es un ácido fuerte. Tómese en cuenta que no es lo mismo un ácido fuerte que un ácido concentrado. La concentración se mide como molaridad. Hasta un ácido débil puede tener una alta concentración. Un ácido fuerte es aquel que se disocia esencialmente por completo, cuando se disuelve en agua. En una solución muy diluida, el HCl se disocia prácticamente al 100% en el agua, por lo que es un ácido fuerte, aunque su concentración sea baja.

El ácido acético (que a menudo abreviaremos HOAc) es débil, porque no transfiere bien los iones $H^+$ al agua. En una solución 1 *M*, reacciona menos del 0.4% de las moléculas de $CH_3CO_2H$ con agua para formar los iones $H_3O^+$ y $CH_3CO_2^-$:

$$CH_3CO_2H(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + CH_3CO_2^-(ac)$$

Más del 99.6% de las moléculas de ácido acético quedan intactas.

Es útil contar con una medida cuantitativa de la fuerza de los ácidos, para no seguir usando los calificativos *fuerte* y *débil*. El grado con el que se disocia un ácido en el agua para formar iones $H_3O^+$ se describe en función de una **constante de equilibrio de disociación de ácido, $K_a$**.




Para comprender la naturaleza de esta constante de equilibrio, supongamos que se puede representar con la siguiente ecuación genérica la reacción entre un ácido y el agua:

$$HA(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + A^-(ac)$$

En otras palabras, supondremos que algunas de las moléculas de $HA$ reaccionan y forman iones $H_3O^+$ y $A^-$, como se ve en la figura 11.8. Por convención, las concentraciones de equilibrio de los iones, en moles por litro, se representan con los símbolos $[H_3O^+]$ y $[A^-]$. La concentración de las moléculas sin disociar, $HA$, que quedan en la solución, se representa con el símbolo $[HA]$.

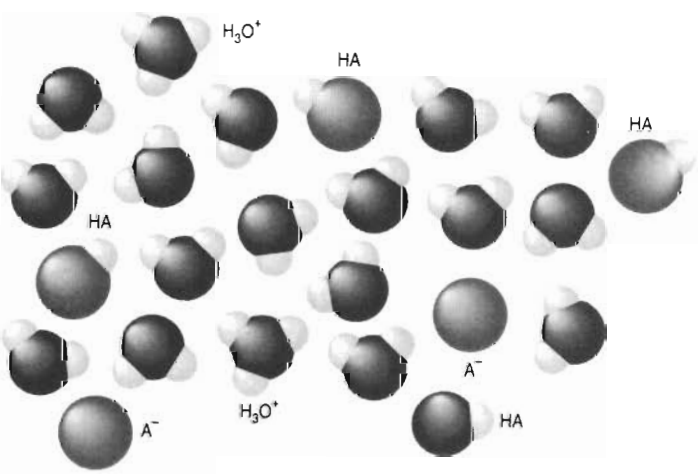



**FIGURA 11.8** Algunas de las moléculas de $HA$, pero no todas, de un ácido típico reaccionan con agua y forman iones $H_3O^+$ y $A^-$ al disolverlo en agua. En un ácido fuerte hay muy pocas moléculas de $HA$ sin disociar. En un ácido débil queda la mayor parte de las moléculas de $HA$ sin disociar.

La ecuación de la constante de equilibrio para la reacción entre $HA$ y agua se plantea como sigue:

$$K_c = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$$

Al igual que la ecuación de la constante de equilibrio que escribimos para la disociación del agua, esta también es una ecuación válida. Pero la mayor parte de las soluciones de ácido son tan diluidas que la concentración de $H_2O$ en equilibrio es casi igual a la que había antes de agregar

el ácido. En vista de que la $[H_2O]$ no cambia, la ecuación de la constante de equilibrio de la reacción se puede escribir en la siguiente forma:

$$\frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = [H_2O] \times K_c$$

El resultado es la ecuación de una constante de equilibrio que se llama *constante de equilibrio de disociación de ácido*, $K_a$.

$$\frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = [H_2O]\ K_c = K_a$$

Cuando se disuelve un ácido fuerte en agua reacciona con ella y hay una gran formación de iones $H_3O^+$ y $A^-$. Se disocia casi el 100% del ácido fuerte, y sólo queda una concentración residual muy pequeña de moléculas de $HA$ en la solución. Por consiguiente, el producto de las concentraciones de los iones $H_3O^+$ y $A^-$ es mucho mayor que la concentración de las moléculas de $HA$, así que $K_a$, para un ácido fuerte, es mayor que 1. Por ejemplo, la $K_a$ del ácido clorhídrico es, más o menos, de $1 \times 10^6$.

$$\frac{[H_3O^+][Cl^-]}{[HCl]} = 1 \times 10^6$$

Por otro lado, los ácidos débiles sólo reaccionan muy poco con el agua. El producto de las concentraciones de los iones $H_3O^+$ y $A^-$ es, por tanto, menor que la de las moléculas residuales de $HA$. Así, la $K_a$ de un ácido débil es menor que 1. Por ejemplo, la $K_a$ del ácido acético sólo es igual a $1.8 \times 10^{-5}$:

$$\frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Por todo lo anterior, se pueden diferenciar los ácidos fuertes y débiles, mediante su $K_a$, como sigue:

Ácidos fuertes: $K_a > 1$
Ácidos débiles: $K_a << 1$

Se define al ion hidronio, $H_3O^+$, como el ácido más fuerte estable en agua, porque los ácidos fuertes se disocian prácticamente un 100% para formar el $H_3O^+$. La ecuación de equilibrio que describe la disociación del $H_3O^+$ en agua se define en la misma forma que la $K_a$ de los ácidos fuertes y débiles, que ya describimos.

$$H_3O^+(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + H_2O(l)$$

$$K_c = \frac{[H_3O^+][H_2O]}{[H_3O^+][H_2O]} = 1$$

$$\frac{[H_3O^+][H_2O]}{[H_3O^+]} = [H_2O] \times K_c = K_a = 55$$

En este caso, $K_c$ es igual a 1, y $[H_2O]$ es 55. Así, la $K_a$ para la disociación del $H_3O^+$ en el agua es igual a 55.

En la tabla 11.3 se ve una lista de los ácidos comunes, con sus constantes de disociación $K_a$. Hay una lista más completa en el apéndice B.8. También en ese apéndice hay valores de $pK_a$ ($pK_a = -\log K_a$). Se ven los valores aceptados de $K_a$ para los ácidos fuertes. Es difícil determinar

en forma experimental estos valores, lo que hace que varíen bastante los que se mencionan en distintas publicaciones.

**TABLA 11.3 Ácidos comunes y sus constantes de equilibrio de disociación para la pérdida de un protón**

| | $K_a$ |
|---|---|
| **Ácidos fuertes** | |
| HI | $3 \times 10^9$ |
| HBr | $1 \times 10^9$ |
| HCl | $1 \times 10^6$ |
| $H_2SO_4$ | $1 \times 10^3$ |
| $HClO_4$ | $1 \times 10^8$ |
| **$H_3O^+$** | **55** |
| $HNO_3$ | 28 |
| $H_2CrO_4$ | 9.6 |
| **Ácidos débiles** | |
| $H_3PO_4$ | $7.1 \times 10^{-3}$ |
| HF | $7.2 \times 10^{-4}$ |
| Ácido cítrico | $7.5 \times 10^{-4}$ |
| $CH_3CO_2H$ | $1.8 \times 10^{-5}$ |
| $H_2S$ | $1.0 \times 10^{-7}$ |
| $H_2CO_3$ | $4.5 \times 10^{-7}$ |
| $H_3BO_3$ | $7.3 \times 10^{-10}$ |
| $H_2O$[a] | $1.8 \times 10^{-16}$ |

[a] Observe que es la $K_a$ del agua calculada a partir de la ecuación de equilibrio de disociación ácida, y no la $K_w$ del agua que se explicó en la sección 11.6.

**Pregunta de repaso**
Formule ecuaciones de equilibrio que describan la $K_a$ y $K_w$ del agua. Indique la diferencia entre las dos ecuaciones.

Se puede describir la ionización de las bases en el agua de la misma manera que la de los ácidos. Una base genérica, *B*, que reaccione con el agua, se puede describir con la siguiente ecuación química:

$$B(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons BH^+(ac) + OH^-(ac)$$

Si nos apegamos estrictamente a las reglas de escritura de las ecuaciones de constante de equilibrio, obtenemos la siguiente:

$$K_c = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B][H_2O]}$$

Como en el caso de los ácidos, la $[H_2O]$ queda esencialmente constante, y el equilibrio se puede describir como sigue:

$$K_c[H_2O] = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = K_b$$

La nueva constante de equilibrio se llama **constante de equilibrio de ionización de base, $K_b$**. De la misma manera que los valores de $K_a$ describen las fuerzas relativas de los ácidos, los de $K_b$ describen las fuerzas relativas de las bases. En el apéndice B, tabla B.9, se ven los valores de $K_b$ para algunas bases. También están los valores de $pK_b$ ($pK_b = -\log K_b$).

Las **bases fuertes** se definen como iones o moléculas que se ionizan en forma total en agua, formando $OH^-$. Como ejemplos de bases fuertes tenemos a los siguientes:

Hidróxidos de los metales del grupo IA de la tabla periódica: LiOH, NaOH, KOH, RbOH y CsOH.

$$NaOH(s) \longrightarrow Na^+(ac) + OH^-(ac)$$

Hidróxidos solubles de metales del grupo IIA de la tabla periódica: $Ca(OH)_2$ (ligeramente soluble), $Sr(OH)_2$ y $Ba(OH)_2$:

$$Ca(OH)_2(ac) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2\ OH^-(ac)$$

Óxidos metálicos solubles: $Li_2O$, $Na_2O$, $K_2O$ y CaO

$$Li_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ Li^+(ac) + 2\ OH^-(ac)$$

En vista de que los hidróxidos solubles de los metales de los grupos IA y IIA son bases fuertes, y por lo mismo se disocian prácticamente en forma completa, hay poca tendencia a que la reacción de disociación avance en dirección contraria. Esto significa que los cationes formados por la disociación de las bases fuertes son ácidos conjugados tan débiles que prácticamente no tienen propiedades ácidas. Los cationes con carga positiva de los grupos IA y IIA se consideran cationes neutros al no actuar como ácidos ni bases.

**Pregunta de repaso**

¿Cuál solución tiene el pH menor: una con baja molaridad, de un ácido con pequeña $K_a$, o una de baja molaridad de un ácido con gran $K_a$?

## 11.9 FUERZAS RELATIVAS DE PARES DE ÁCIDO Y BASE CONJUGADOS

Se puede comprender la relación entre la fuerza de un ácido y su base conjugada, si se toma en cuenta todo lo que implica que el HCl es un ácido fuerte. Como sí lo es, el HCl debe ser un buen donador de protones; sin embargo, sólo puede serlo si el ion $Cl^-$ es un mal aceptor de protones. Por consiguiente, el ion $Cl^-$ debe ser una base débil.

$$\underset{\textit{Ácido fuerte}}{HCl(ac)} + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(ac) + \underset{\textit{Base débil}}{Cl^-(ac)}$$

Como el HCl es ácido fuerte, se disocia prácticamente todo, y hay poca tendencia a que la reacción avance en dirección contraria. Por lo anterior, el anión cloruro es una base conjugada tan débil que prácticamente no tiene propiedades básicas. Los aniones formados por la disociación

de los ácidos monopróticos fuertes HI, HBr, HCl, $HClO_4$ y $HNO_3$) se consideran como aniones neutros, porque no actúan como ácidos ni como bases.

Veamos ahora la relación entre la fuerza del ion amonio, $NH_4^+$, y su base conjugada, el amoniaco, $NH_3$. El ion $NH_4^+$ es un ácido débil, porque el amoniaco es una base razonablemente fuerte.

$$\underset{\textit{Ácido débil}}{NH_4^+(ac)} + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + \underset{\textit{Buena base}}{NH_3(ac)}$$

Los resultados de los dos ejemplos se pueden resumir en la forma de las siguientes reglas generales:

**Cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada.**
**Cuanto más fuerte es una base, más débil es su ácido conjugado.**

## 11.10 FUERZAS RELATIVAS DE PARES DE ÁCIDOS Y BASES

Ya vimos cómo se puede usar el valor de $K_a$ para decir si un ácido es fuerte o débil. A veces también es bueno comparar las fuerzas relativas de un par de ácidos para decir cuál es el más fuerte. Veamos, por ejemplo, el HCl y el ion $H_3O^+$:

| | |
|---|---|
| HCl | $K_a \approx 1 \times 10^6$ |
| $H_3O^+$ | $K_a = 55$ |

Sus valores de $K_a$ parecen indicar que los dos son ácidos fuertes, pero el HCl es ácido más fuerte que el ion $H_3O^+$.

Ya podemos comprender por qué reacciona una proporción tan grande de las moléculas de HCl en una solución acuosa, con agua, para formar iones $H_3O^+$ y $Cl^-$. El modelo de Brønsted sugiere que toda reacción ácido-base convierte un ácido en su base conjugada, y una base en su ácido conjugado.

$$\underset{\textit{Ácido}}{HCl(ac)} + \underset{\textit{Base}}{H_2O(l)} \longrightarrow \underset{\textit{Ácido}}{H_3O^+(ac)} + \underset{\textit{Base}}{Cl^-(ac)}$$

Obsérvese que en la reacción hay dos ácidos y dos bases. Sin embargo, el ácido más fuerte está en el lado izquierdo de la ecuación.

$$\underset{\textit{Ácido más fuerte}}{HCl(ac)} + H_2O(l) \longrightarrow \underset{\textit{Ácido más débil}}{H_3O^+(ac)} + Cl^-(ac)$$

¿Y qué hay de las dos bases, el $H_2O$ y el ion $Cl^-$? Las reglas generales que expusimos en la sección anterior indican que el más fuerte de un par de ácidos debe formar la más débil de un par de bases conjugadas. Como el HCl es un ácido más fuerte que el ion $H_3O^+$ implica que el ion $Cl^-$ es una base más débil que el agua.

| | |
|---|---|
| Fuerza ácida | $HCl > H_3O^+$ |
| Fuerza básica | $Cl^- < H_2O$ |

Por consiguiente, la ecuación de la reacción entre el HCl y el agua se puede escribir como sigue:

$$\underset{\textit{Ácido más fuerte}}{HCl(ac)} + \underset{\textit{Base más fuerte}}{H_2O(l)} \rightleftharpoons \underset{\textit{Ácido más débil}}{H_3O^+(ac)} + \underset{\textit{Base más débil}}{Cl^-(ac)}$$

No es de sorprender que el 99.996% de las moléculas de HCl de una solución 6 *M* reaccionen con el agua formando iones $H_3O^+$ y $Cl^-$. El más fuerte de un par de ácidos debe reaccionar con la más fuerte de un par de bases, para formar un ácido y una base más débiles. *Se puede suponer que los ácidos fuertes, con valores de $K_a$ mayores que la $K_a$ del $H_3O^+$ (= 55) se disocian por completo (100%) en agua.*

Veamos ahora las fuerzas relativas del ácido acético y el ion $H_3O^+$.

$$\begin{array}{ll} CH_3CO_2H & K_a = 1.8 \times 10^{-5} \\ H_3O^+ & K_a = 55 \end{array}$$

Los valores de $K_a$ indican que el ácido acético es un ácido mucho más débil que el ion $H_3O^+$, lo que explica por qué ese ácido es débil en agua. De nuevo, la reacción entre el ácido y el agua lo debe convertir en su base conjugada, y a la base en su ácido conjugado:

$$CH_3CO_2H(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + CH_3CO_2^-(ac)$$

*Ácido* *Base* *Ácido* *Base*

Pero en este caso, el ácido y la base más fuertes están en el lado derecho de la ecuación:

$$CH_3CO_2H(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + CH_3CO_2^-(ac)$$

*Ácido más débil* *Base más débil* *Ácido más fuerte* *Base más fuerte*

Por lo anterior, en realidad son pocas las moléculas de $CH_3CO_2H$ las que donan un ion $H^+$ a moléculas de agua para formar los iones $H_3O^+$ y $CH_3CO_2^-$. En el equilibrio, una de estas reacciones debe desplazarse en forma predominante hacia el lado de la ecuación que tiene el ácido y la base más débiles.

También se puede usar la magnitud de $K_a$ para explicar por qué algunos compuestos, que son ácidos o bases de Brønsted, no actúan como tales cuando se disuelven en agua. Mientras que la $K_a$ del ácido sea bastante mayor que la $K_a$ del agua ($1.8 \times 10^{-16}$), el ácido se ionizará hasta cierto grado. A medida que el valor de $K_a$ del ácido tiende al de $K_a$ del agua, el compuesto se comporta más como el agua, en cuanto a su acidez. Aunque sigue siendo un ácido de Brønsted, es tan débil que posiblemente no se detecte su acidez en solución acuosa.

Las mediciones del pH de soluciones diluidas también son buenos indicadores de las fuerzas relativas de los ácidos y las bases. En la tabla 11.4 se ven valores experimentales del pH de soluciones 0.10 *M* de varios ácidos y bases comunes. La ecuación $pH \approx -\log[H_3O^+]$ es un buen modelo del comportamiento de los ácidos, pero no es exacta. En la tabla 11.4 se ve que el pH real de varios ácidos 0.10 *M* es distinto del que se habría calculado con la ecuación del pH. Por ejemplo, esa ecuación diría que el pH de una solución de HCl 0.10 *M* debería ser 1.0, pero el valor medido es 1.1.

---

**Pregunta de repaso**

El HOBr es un ácido más débil que el HOCl. ¿Cuál base es más fuerte, el $OBr^-$ o el $OCl^-$?

---

## El efecto nivelador del agua

Como todos los ácidos fuertes se disocian casi al 100% en el agua, y forman el mismo ion $H_3O^+$, parece que todos tienen la misma fuerza al disolverse en agua, independientemente del valor de su $K_a$. Este fenómeno se llama **efecto nivelador** del agua: la tendencia del agua a limitar las fuerzas de los ácidos y las bases fuertes. Por ejemplo, reacciona más del 99% de las moléculas de HCl con las de agua para formar iones $H_3O^+$ y $Cl^-$. Así, una solución de HCl 0.10 *M* produce, en

**TABLA 11.4 pH de soluciones 0.10 *M* de ácidos y bases comunes**

| *Compuesto* | *pH* |
|---|---|
| HCl (ácido clorhídrico) | 1.1 |
| $H_2SO_4$ (ácido sulfúrico) | 1.2 |
| $NaHSO_4$ (monohidrogen sulfato de sodio) | 1.4 |
| $H_2SO_3$ (ácido sulfuroso) | 1.5 |
| $H_2PO_4$ (ácido fosfórico) | 1.5 |
| HF (ácido fluorhídrico) | 2.1 |
| $CH_3CO_2H$ (ácido acético) | 2.9 |
| $H_2CO_3$ (ácido carbónico) | 3.8 (solución saturada) |
| $H_2S$ (sulfuro de hidrógeno) | 4.1 |
| $NaH_2PO_4$ (dihidrogen fosfato de sodio) | 4.4 |
| $NH_4Cl$ (cloruro de amonio) | 4.6 |
| HCN (ácido cianhídrico) | 5.1 |
| $Na_2SO_4$ (sulfato de sodio) | 6.1 |
| NaCl (cloruro de sodio) | 6.4 |
| $H_2O$ (agua destilada fresca hervida) | 7.0 |
| $NaCH_3CO_2$ (acetato de sodio) | 8.4 |
| $NaHCO_3$ (monohidrogen carbonato de sodio) | 8.4 |
| $Na_2HPO_4$ (monohidrogen fosfato de sodio) | 9.3 |
| $Na_2SO_3$ (sulfuro de sodio) | 9.8 |
| NaCN (cianuro de sodio) | 11.0 |
| $NH_3$ (amoniaco acuoso) | 11.1 |
| $Na_2CO_3$ (carbonato de sodio) | 11.6 |
| $Na_3PO_4$ (fosfato de sodio) | 12.0 |
| NaOH (hidróxido de sodio, lejía) | 13.0 |

forma aproximada, una de $H_3O^+$ 0.10 *M*. De igual manera, una solución 0.10 *M* del ácido $HClO_4$, que es fuerte, también produce $H_3O^+$ 0.10 *M*.

$$HCl(ac) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(ac) + Cl^-(ac)$$
$$HClO_4(ac) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(ac) + ClO_4^-(ac)$$

Por lo anterior, las fuerzas de los ácidos fuertes quedan limitadas por la del ácido $H_3O^+$ que se forma cuando las moléculas de agua aceptan un ion $H^+$.

Un fenómeno parecido sucede en las soluciones de bases fuertes. Una vez que la base reacciona con agua para formar el ion $OH^-$, la solución ya no puede ser más básica. La fuerza de una base fuerte está limitada por la de la base $OH^-$ que se forma cuando las moléculas de agua pierden un ion $H^+$.

## 11.11 RELACIÓN ENTRE ESTRUCTURA Y FUERZAS RELATIVAS DE ÁCIDOS Y BASES

Hay varios factores que influyen sobre la probabilidad de sufrir un ataque cardiaco. Esos ataques se dan con más frecuencia en las personas que fuman, entre las personas de más edad y entre los que están pasados de peso, así como entre las que nunca hacen ejercicio más que entre las que

hacen ejercicio con regularidad. Sin embargo, es posible clasificar la importancia relativa de cada uno de esos factores si se tratan de mantener constantes tantos de los demás como sea posible.

Se puede usar el mismo método para clasificar los factores que controlan las fuerzas relativas de ácidos y bases. Cuando se disuelve un ácido en agua, la interacción del solvente con el ácido y su base conjugada es muy importante para determinar el grado de disociación del ácido, y por consiguiente su fuerza. Estas interacciones son muy complejas, y con frecuencia son difíciles de cuantificar. También, la estructura del ácido es importante para determinar su fuerza. Aunque por sí sola no determina la fuerza de un ácido, se pueden comprender muchas tendencias a partir de la estructura de Lewis de un ácido. Hay tres factores que se relacionan con la estructura y que afectan la acidez del enlace *X*—H en un ácido binario: 1) la polaridad del enlace, 2) el tamaño del átomo *X* y 3) la carga en el ion o en la molécula. También, por medio de la estructura se puede comprender la acidez relativa de los oxiácidos, que son los que tienen la fórmula general *X*—OH.

## La polaridad del enlace *X*—*H*

Si todos los demás factores se mantienen constantes, los ácidos son más fuertes cuando el enlace *X*—H es *más polar*. Por ejemplo, examinemos los siguientes compuestos, que son más ácidos a medida que aumenta $\Delta EN$, la diferencia de las electronegatividades de los átomos *X* y H ($\delta_H$ es la carga parcial del átomo de hidrógeno). El HF es el más fuerte de los cuatro ácidos, y el $CH_4$ es el más débil.

| | $K_a$ | $\Delta EN$ | $\delta_H$ | *Longitud del enlace X—H (nm)* |
|---|---|---|---|---|
| HF | $7.2 \times 10^{-4}$ | 1.9 | 0.29 | 0.101 |
| $H_2O$ | $1.8 \times 10^{-16}$ | 1.3 | 0.22 | 0.103 |
| $NH_3$ | $1 \times 10^{-33}$ | 0.8 | 0.14 | 0.107 |
| $CH_4$ | $1 \times 10^{-49}$ | 0.2 | 0.05 | 0.114 |

En los cuatro compuestos, el diámetro del átomo central, *X*, con el que está enlazado el H, es más o menos el mismo. Esto se puede ver porque las longitudes de enlace son parecidas. Por regla general, las longitudes semejantes de enlace producen fuerzas semejantes de enlace. Sin embargo, también se puede ver en los datos anteriores que hay grandes diferencias de $\Delta EN$ entre los cuatro compuestos. La molécula que tiene el átomo central con mayor electronegatividad, el F, también tiene el H con la máxima carga parcial, 0.29. A medida que el átomo central se hace más electronegativo, la densidad electrónica se retira del hidrógeno y da como resultado una carga parcial más positiva en él, y un enlace H—*X* más polar. En el caso del HF, la diferencia de electronegatividades de los dos átomos es tan grande, que la carga parcial del átomo de hidrógeno ya es importante aun antes de disociarse el ácido en sus iones.

Cuando estos compuestos actúan como ácidos, se rompe un enlace H—*X* y forma iones $H^+$ y $X^-$. Según los datos de arriba, cuanto más polar es el enlace, la $K_a$ es mayor y en consecuencia es más fácil que se formen los iones. Así, cuanto más polar es el enlace, el ácido es más fuerte.

Los datos de la tabla 11.4 ilustran la magnitud de este efecto. Una solución de HF 0.10 *M* tiene acidez moderada. El agua es mucho menos ácida, y la acidez del amoniaco es tan baja que la química de las soluciones acuosas de $NH_3$ está determinada por la capacidad que tiene el $NH_3$ de actuar como base.

| | |
|---|---|
| HF | pH = 2.1 |
| $H_2O$ | pH = 7 |
| $NH_3$ | pH = 11.1 |

## El tamaño del átomo X

Con base en lo que explicamos en la sección anterior, es de esperar que el HF, HCl, HBr y HI sean ácidos más débiles a medida que bajamos por la columna de la tabla periódica, porque el enlace *X*—H se vuelve menos polar. En realidad se observa la tendencia opuesta. Los ácidos son más fuertes al bajar por la columna.

Esto se puede explicar si se toma en cuenta que el tamaño del átomo *X* influye sobre la acidez del enlace *X*—H. Los ácidos son más fuertes a medida que el enlace *X*—H se debilita, y en general los enlaces se debilitan cuando los átomos son más grandes (véase Fig. 11.9).

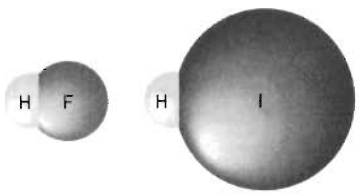



**FIGURA 11.9** El HI es un ácido mucho más fuerte que el HF, por los tamaños relativos de los átomos de flúor y de yodo. El radio covalente del yodo es más del doble que el del flúor, y eso quiere decir que la fuerza del enlace en el HI es menor que en el HF. En consecuencia, es más difícil separar los átomos en una molécula de HF para formar iones $H^+$ y $F^-$ que para separar los átomos de una molécula de HI y formar iones $H^+$ e $I^-$.

Los datos de $K_a$ del HF, HCl, HBr y HI reflejan el que la entalpía de combinación de átomos, $\Delta H^\circ_{ca}$, de los compuestos, se hace menos negativa a medida que el átomo *X* es más grande. Una entalpía de combinación de átomos menos negativa indica una menor fuerza de enlace, y en consecuencia un ácido más fuerte, porque el hidrógeno se pierde con más facilidad. Los datos de abajo muestran que la fuerza del enlace, que se relaciona con la longitud del enlace y con $\Delta H^\circ_{ca}$, tiene mucho más importancia que la polaridad del enlace, en estos ácidos.

| | $K_a$ | $\Delta H^\circ_{ca}$ | $\delta_H$ | *Longitud del enlace X—H (nm)* |
|---|---|---|---|---|
| HF | $7.2 \times 10^{-4}$ | $-567.7$ kJ/mol$_{reac}$ | 0.29 | 0.101 |
| HCl | $1 \times 10^{6}$ | $-431.6$ kJ/mol$_{reac}$ | 0.11 | 0.136 |
| HBr | $1 \times 10^{9}$ | $-365.9$ kJ/mol$_{reac}$ | 0.08 | 0.151 |
| HI | $3 \times 10^{9}$ | $-298.0$ kJ/mol$_{reac}$ | 0.01 | 0.170 |

**Pregunta de repaso**
¿Cuál ácido es más fuerte, el $H_2O$ o el $H_2S$? ¿Por qué?

## La carga en el ácido o en la base

La carga en una molécula o ion puede influir sobre su capacidad de actuar como ácido o como base. Esto se ve con claridad cuando se comparan los pH de soluciones 0.1 *M* de $H_3PO_4$ con los iones $H_2PO_4^-$, $HPO_4^{2-}$ y $PO_4^{3-}$:

| | |
|---|---|
| $H_3PO_4$ | pH = 1.5 |
| $H_2PO_4^-$ | pH = 4.4 |
| $HPO_4^{2-}$ | pH = 9.3 |
| $PO_4^{3-}$ | pH = 12.0 |

Los compuestos se vuelven menos ácidos y más básicos a medida que la carga negativa aumenta:

| | |
|---|---|
| Acidez | $H_3PO_4 > H_2PO_4^- > HPO_4^{2-}$ |
| Basicidad | $H_2PO_4^- < HPO_4^{2-} < PO_4^{3-}$ |

La disminución de acidez al aumentar la carga negativa se debe a que es mucho más fácil sacar a un ion positivo $H^+$ de una molécula neutra de $H_3PO_4$ que de un ion $H_2PO_4^-$ con carga negativa. Todavía es más difícil sacar un ion $H^+$ de un ion $HPO_4^{2-}$, con dos cargas negativas.

El incremento de basicidad al elevarse la carga negativa se puede explicar de forma parecida. Hay una gran fuerza de atracción entre la carga negativa de un ion $PO_4^{3-}$ y la carga positiva de un ion $H^+$. Por consiguiente, el $PO_4^{3-}$ es una base razonablemente fuerte. La fuerza de atracción entre el ion $HPO_4^{2-}$ y el ion $H^+$ es menor, porque el $HPO_4^{2-}$ tiene una carga menor. De esta manera, el ion $HPO_4^{2-}$ es una base más débil que el $PO_4^{3-}$. La carga del ion $H_2PO_4^-$ es todavía más pequeña, por lo que este ion es una base todavía más débil que el $HPO_4^{2-}$

## Fuerzas relativas de los oxiácidos

No hay diferencia, ni en el tamaño del átomo enlazado con el hidrógeno, ni en la carga del ácido, al comparar los enlaces O—H en los oxiácidos del mismo elemento, como por ejemplo, el $H_2SO_4$ y el $H_2SO_3$, o el $HNO_3$ con el $HNO_2$ (véase Fig. 11.10); sin embargo hay bastante diferencia entre las fuerzas de esos ácidos.

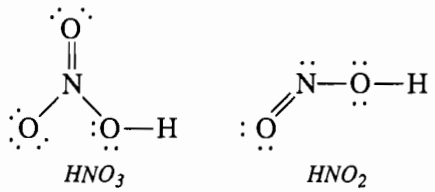



**FIGURA 11.10** Estructuras de Lewis del $HNO_3$ y $HNO_2$. El enlace O—H se rompe y libera al $H^+$. La diferencia de acidez de los dos compuestos se relaciona con la cantidad de átomos de oxígeno fijos al nitrógeno.

Por ejemplo, veamos los siguientes datos de $K_a$:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $H_2SO_4$ | $K_a \approx 1 \times 10^3$ | $HNO_3$ | $K_a \approx 28$ |
| $H_2SO_3$ | $K_a = 1.7 \times 10^{-2}$ | $HNO_2$ | $K_a = 5.1 \times 10^{-4}$ |

Las acideces de los oxiácidos aumenta mucho cuando crece la cantidad de átomos de oxígeno enlazados con el átomo central. El $H_2SO_4$ es un ácido mucho más fuerte que el $H_2SO_3$, y el $HNO_3$ es mucho más fuerte que el $HNO_2$.

Se puede ver esta tendencia en los cuatro oxiácidos del cloro. Como el enlace O—H se rompe y produce $H^+$ en los cuatro compuestos, el tamaño del átomo, que es de oxígeno y está enlazado al hidrógeno, siempre es el mismo. Además, los cuatro compuestos tienen la misma carga: cero. Por tanto, parece difícil explicar una diferencia tan grande en el valor de $K_a$ del ácido hipocloroso, HOCl, y en el perclórico, $HOClO_3$. Sin embargo, el oxígeno tiene una electronegatividad que sólo es inferior a la del flúor, y tiende a atraer a la densidad electrónica. Al agregar más átomos de oxígeno al átomo central, más densidad electrónica es atraída hacia los oxígenos. Esto hace que los electrones traten de apartarse del enlace O—H en los ácidos, como se ve en la figura 11.11. El tirón de la densidad electrónica, apartándola del hidrógeno, da como resultado que la carga parcial del hidrógeno, $\delta_H$, sea más positiva, como se puede ver arriba. Por consiguiente, lo importante en la determinación de las fuerzas relativas de los oxiácidos es la polaridad del enlace O—H. Este enlace en el HOCl es menos polar que en el $HOClO_3$, y el ácido perclórico es el más fuerte.

| *Oxiácido* | $K_a$ | *Cantidad de átomos de oxígeno* | $\delta_H$ |
|---|---|---|---|
| HOCl | $2.9 \times 10^{-8}$ | 1 | +0.24 |
| HOClO | $1.1 \times 10^{-2}$ | 2 | +0.29 |
| $HOClO_2$ | $5.0 \times 10^{2}$ | 3 | +0.31 |
| $HOClO_3$ | $1 \times 10^{8}$ | 4 | +0.33 |

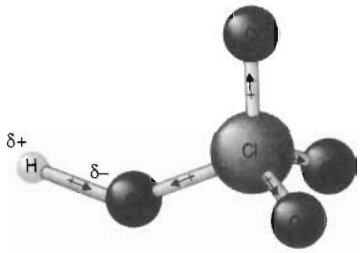



**FIGURA 11.11** La gran diferencia entre los valores de $K_a$ para el HOCl y el $HOClO_3$ se debe a la adición de átomos de oxígeno a los compuestos. Los átomos electronegativos de oxígeno atraen hacia ellos la densidad electrónica, que se aparta del hidrógeno en el enlace O—H. El resultado neto es un aumento de la polaridad del enlace O—H, que a su vez origina un aumento de la acidez del compuesto.

## Ejercicio 11.5

Deduzca cuál es el ácido más fuerte en cada uno de los siguientes pares, y explique por qué.

a) $H_2O$ o $NH_3$ b) $NH_4^+$ o $NH_3$
c) $NH_3$ o $PH_3$ d) $H_2SeO_4$ o $H_2SeO_3$

**Solución**

a) El oxígeno y el nitrógeno tienen más o menos el mismo tamaño, y el $H_2O$ y el $NH_3$ son moléculas neutras. La diferencia entre los compuestos está en la polaridad del enlace *X*—H. Como el oxígeno es más electronegativo, el enlace O—H es más polar, y el $H_2O$ ($K_a = 1.8 \times 10^{-16}$) es un ácido mucho más fuerte que el $NH_3$ ($K_a = 1 \times 10^{-33}$).
b) La diferencia entre las especies es la carga. El ion $NH_4^+$ es un ácido más fuerte que el $NH_3$ porque es más fácil quitar un ion $H^+$ a un ion $NH_4^+$ que a una molécula neutra de $NH_3$.
c) El $PH_3$ es un ácido más fuerte que el $NH_3$. Las moléculas son más ácidas a medida que aumenta el tamaño del átomo que sujeta al átomo de hidrógeno. Los enlaces más largos son más débiles, y en consecuencia se rompen con más facilidad.
d) Ambos compuestos son oxiácidos que difieren en la cantidad de átomos de oxígeno fijos al átomo de selenio. La densidad electrónica se aleja más del enlace O—H en el $H_2SeO_4$ debido al átomo adicional de oxígeno. Por consiguiente, el enlace O—H del $H_2SeO_4$ es más polar que en el $H_2SeO_3$, y por eso el $H_2SeO_4$ es un ácido más fuerte.

**Pregunta de repaso**

¿Cuál ácido es más fuerte, el HOCl o el HOI? ¿Por qué?

Se han descrito cuatro factores que afectan las fuerzas relativas de los ácidos. Sin embargo, representan tendencias generales, y no reglas absolutas. Como hay muchos factores interrelacionados que afectan las fuerzas de los ácidos, hay algunas excepciones a una o más de estas tendencias generales.

Las fuerzas relativas de las bases de Brønsted se pueden deducir a partir de las fuerzas relativas de sus ácidos combinados, y con la regla general que el ácido más fuerte de un par de ácidos tiene la base conjugada más débil.

## Ejercicio 11.6

Deduzca cuál especie de los siguientes pares es la base más débil.

a) $OH^-$ o $NH_2^-$ b) $NH_3$ o $NH_2^-$
c) $NH_2^-$ o $PH_2^-$ d) $NO_3^-$ o $NO_2^-$

**Solución**

a) El ion $OH^-$ es la base conjugada del agua, y el ion $NH_2^-$ es la base conjugada del amoniaco. Como el $H_2O$ es un ácido más fuerte que el $NH_3$, el ion $OH^-$ debe ser una base más débil que el ion $NH_2^-$.

b) Por tener una carga negativa, el ion $NH_2^-$ es una base más fuerte que el $NH_3$. De esta manera, el $NH_3$ es la base más débil.

c) El $PH_3$ es un ácido más fuerte que el $NH_3$, y esto quiere decir que el ion $PH_2^-$ debe ser una base más débil que el ion $NH_2^-$.

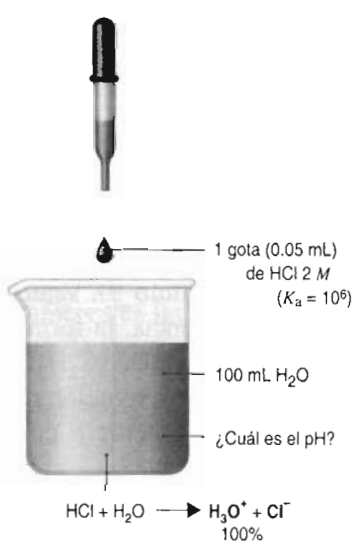
d) El $HNO_3$ es un ácido más fuerte que el $HNO_2$, lo que significa que el ion $NO_3^-$ es la base más débil.

## 11.12 CÁLCULOS DE pH CON ÁCIDOS FUERTES

Los equilibrios ácido-base más sencillos son aquellos en los que se disuelve un ácido o base fuerte en agua. Veamos, por ejemplo, el cálculo del pH de una solución hecha al agregar una sola gota de ácido clorhídrico 2 *M* a 100 mL de agua. La clave del cálculo es recordar que el HCl es un ácido fuerte ($K_a \approx 10^6$), y que se puede suponer que los ácidos tan fuertes como él se disocian por completo en el agua.

$$HCl(ac) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Por tanto, la concentración de ion $H_3O$ en el equilibrio es prácticamente igual a la concentración inicial del ácido.




Una regla empírica dice que hay unas 20 gotas en cada mililitro. Así, una gota de HCl 2 *M* tiene un volumen de 0.05 mL, es decir, $5 \times 10^{-5}$ L. Conocidos el volumen y la concentración del ácido que se agregó al vaso de agua, se puede calcular la cantidad de moles de HCl que se agregaron al agua.

$$\frac{2 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L}} \times 5 \times 10^{-5} \text{ L} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol HCl}$$

Una vez conocida la cantidad de moles de HCl que se añadieron al vaso, y el volumen del agua en él, se puede calcular la concentración de la solución obtenida al agregar una gota de HCl 2 *M* a 100 mL de agua.

$$\frac{1 \times 10^{-4} \text{ mol HCl}}{0.100 \text{ L}} = 1 \times 10^{-3}\ M \text{ HCl}$$

Según el cálculo, la concentración inicial del HCl es $1 \times 10^{-3}\ M$.

Si suponemos que el ácido se disocia por completo, la concentración de $H_3O^+$ en el equilibrio es $1 \times 10^{-3}\ M$. El pH de la solución preparada agregando una gota de HCl 2 *M* a 100 mL de agua se puede aproximar como sigue, y el resultado es 3.0:

$$\begin{aligned} \text{pH} &\approx -\log[H_3O^+] \\ &\approx -\log(1 \times 10^{-3}) = -(-3.0) = 3.0 \end{aligned}$$

Sólo cuando las soluciones son muy diluidas, el pH teórico calculado es igual al valor que se mide en forma experimental. Para el caso de la solución diluida de HCl, $1 \times 10^{-3}\ M$, el pH de 3.0 es una aproximación muy buena. Con la ecuación anterior, una solución más concentrada, de 0.10 *M*, tendría teóricamente un pH de 1.0. Sin embargo, como se puede ver en la tabla 11.4, el valor medido de esa solución es 1.1.

**Pregunta de repaso**
Cuando se agrega un ácido fuerte al agua, ¿por qué se suele determinar el pH en forma directa, a partir de la cantidad de ácido concentrado que se agregó?

## 11.13 CÁLCULOS DE pH CON ÁCIDOS DÉBILES

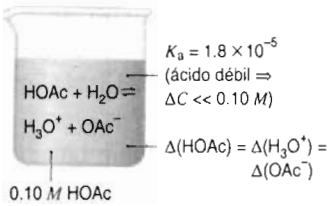
A diferencia de los ácidos fuertes, que se disocian casi al 100% y esencialmente no queda la forma molecular del ácido en solución, los ácidos débiles producen un equilibrio compuesto de partes apreciables, tanto de las formas disociada como no disociada de dicho ácido. Este equilibrio debe tomarse en cuenta al calcular la cantidad de $H_3O^+$ producida en la disociación parcial del ácido débil. Los problemas de equilibrio donde intervienen ácidos débiles se pueden resolver aplicando las técnicas que explicamos en el capítulo 10. Veamos, por ejemplo, la disociación del ácido acético, $CH_3COOH$, en agua. Con frecuencia, la fórmula del ácido acético se representa como HOAc, y la de su base conjugada, el ion acetato ($C_2H_3O_2^-$) como $OAc^-$. Las concentraciones de $H_3O^+$, $OAc^-$ y HOAc en equilibrio, en una solución de ácido acético 0.10 *M* en agua, se pueden calcular como sigue. Se comienza, como siempre, con una presentación de lo que se conoce acerca de la reacción:

| | $HOAc(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons$ | $H_3O^+(ac)$ | $+ OAc^-(ac)$ | $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ |
|---|---|---|---|---|
| Inicial | 0.10 *M* | 0 | 0 | |
| Equilibrio | ? | ? | ? | |

A continuación se comparan el cociente inicial de la reacción, $Q_a$, con la constante de equilibrio, $K_a$. En este caso, el cociente inicial de reacción es menor que la constante de equilibrio.

$$Q_a = \frac{(H_3O^+)(OAc^-)}{(HOAc)} = \frac{(0)(0)}{0.10} = 0 < K_a$$

Por lo anterior, la reacción debe desplazarse hacia la derecha para llegar al equilibrio.




De acuerdo con la ecuación balanceada de la reacción, se obtiene un ion $H_3O^+$ y un ion $OAc^-$ cada vez que se disocia una molécula de HOAc. Esto nos permite plantear ecuaciones para las concentraciones de equilibrio de los tres componentes en la reacción. El cambio de concentración del ácido acético, $\Delta C$, cuando la reacción se desplaza hacia el equilibrio, será igual a la diferencia entre la concentración inicial del ácido, que es 0.10 $M$, y su concentración en el equilibrio, [HOAc]:

$$\Delta C = 0.10\ M - [\text{HOAc}]$$

Reordenando la ecuación se obtiene el siguiente resultado:

$$[\text{HOAc}] = 0.10\ M - \Delta C$$

Como hay muy pocos iones $H_3O^+$ en agua pura, se puede suponer que la concentración inicial de este ácido es prácticamente cero. Ya que se produce un ion $H_3O^+$ y uno $OAc^-$ por cada molécula de ácido acético que se disocia, las concentraciones de los iones en equilibrio son iguales al cambio en la concentración del ácido acético que se disocia:

$$[H_3O^+] = \Delta C$$
$$[OAc^-] = \Delta C$$

Por consiguiente, se puede representar el problema en la forma siguiente:

| | $HOAc(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons$ | $H_3O^+(ac)$ | $+ OAc^-(ac)$ | $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ |
|---|---|---|---|---|
| Inicial | 0.10 $M$ | 0 | 0 | |
| Equilibrio | $0.10 - \Delta C$ | $\Delta C$ | $\Delta C$ | |

Sustituimos lo que se conoce del sistema en equilibrio en la ecuación de $K_a$, y se obtiene la siguiente ecuación:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][OAc^-]}{[\text{HOAc}]} = \frac{[\Delta C][\Delta C]}{[0.10 - \Delta C]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Aunque podríamos reordenarla y resolverla con la fórmula cuadrática, podemos probar la hipótesis de que el ácido acético es relativamente débil. En otras palabras, podemos suponer que $\Delta C$ es muy pequeña en comparación con la concentración inicial del ácido acético. Si la hipótesis es válida, al restar $\Delta C$ de la concentración inicial del ácido, 0.10 $M$, prácticamente no se reduce ese valor.

$$\frac{[\Delta C][\Delta C]}{[0.10]} \approx 1.8 \times 10^{-5}$$
$$\frac{[\Delta C]^2}{[0.10]} \approx 1.8 \times 10^{-5}$$
$$\Delta C^2 \approx 1.8 \times 10^{-6}$$

A continuación se despeja $\Delta C$ de la ecuación aproximada:

$$\Delta C \approx 0.0013\ M$$

Se usa el símbolo $\approx$ que significa "aproximadamente igual" mientras no tengamos la certeza de que es válida la hipótesis de no tomar en cuenta $\Delta C$ en la resta. ¿Es $\Delta C$ lo suficientemente pequeña como para no tenerla en cuenta en este problema? Sí, porque es menor que el 5% de la concentración inicial del ácido acético:

$$\frac{0.0013}{0.10} \times 100 = 1.3\%$$

Al hacer la resta, el denominador de la ecuación de equilibrio sería

$$[\text{HOAc}] = 0.10\ M - 0.0013\ M$$

Si se mantiene la cantidad correcta de cifras significativas, el denominador vale 0.10 $M$. Por lo anterior, se puede usar el valor de $\Delta C$ para calcular las concentraciones de equilibrio de $H_3O^+$, $OAc^-$ y HOAc.

$$[\text{HOAc}] = 0.10 - \Delta C \approx 0.10\ M$$
$$[H_3O^+] = [OAc^-] = \Delta C \approx 0.0013\ M$$

En los cálculos anteriores se plantearon dos hipótesis:

- Supusimos que la cantidad de ácido que se disocia es pequeña en comparación con la concentración inicial del ácido.
- Supusimos que la cantidad de ácido que se disocia nos permite no tomar en cuenta la aportación de iones $H_3O^+$ procedentes de la disociación del agua.

En este caso, ambas hipótesis fueron válidas. Sólo un 1.3% de las moléculas de ácido acético se disocian realmente en el equilibrio. Pero esa disociación produce una concentración de $H_3O^+$ que es cuatro órdenes de magnitud mayor que su concentración en agua pura. Por lo anterior, es correcto no tomar en cuenta la disociación del agua.

Las hipótesis que se establecieron son válidas en los cálculos con ácidos que ni son muy fuertes ni muy débiles. Por fortuna son muchos los ácidos que caen en esa categoría. Si el ácido es demasiado fuerte como para suponer que $\Delta C$ es pequeña en comparación con la concentración inicial, el problema siempre se puede resolver con la ecuación cuadrática. Si el ácido es demasiado débil como para no tomar en cuenta la disociación del agua, variaciones de pH del agua de una muestra a otra, son debidas a que probablemente las impurezas disueltas en el agua sean tan grandes como el efecto, sobre el pH, de añadir el ácido muy débil.

Como ejemplo de la importancia de atender las hipótesis hechas al calcular el pH, veamos el cálculo del pH de una solución hecha disolviendo $1.0 \times 10^{-8}$ mol de un ácido fuerte, como el clorhídrico, en un litro de agua. Es tentador suponer que el ácido se disocia por completo en el agua y produce una solución con la siguiente concentración de iones $H_3O^+$:

$$[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-8}\ M$$

Si se usa esa concentración con la definición de pH, se llega al siguiente resultado:

$$\text{pH} \approx -\log[H_3O^+] \approx -\log(1.0 \times 10^{-8}) = 8.0$$

Sin embargo, el resultado de este cálculo es ridículo. ¡Es imposible crear una solución básica de pH > 7 agregando un ácido al agua!

El error, naturalmente, fue el no tomar en cuenta la concentración del ion $H_3O^+$ producido en la disociación del agua. En el agua pura se comienza con solución del ion $H_3O^+$ $1.0 \times 10^{-7}$ *M*. Si se agrega $10^{-8}$ mol del ácido fuerte por litro, la concentración total del $H_3O^+$ de ambas fuentes sería, más o menos, $1.1 \times 10^{-7}$ *M*. Así, en realidad el pH de la solución es un poco menor que 7:

$$pH \approx -\log[H_3O^+] \approx -\log(1.1 \times 10^{-7}) = 6.96$$

Hay dos factores que controlan la concentración del ion $H_3O^+$ en una solución de ácido débil: 1) la constante de equilibrio de disociación del ácido, $K_a$, y 2) la concentración de la solución. Cuando comparamos soluciones de concentraciones equivalentes, la cantidad del ion $H_3O^+$ en equilibrio crece al aumentar el valor de la $K_a$ del ácido, como se demuestra en el ejercicio 11.7.

**Pregunta de repaso**

De acuerdo con los datos, ¿es posible determinar cuál de las dos soluciones tiene el mayor pH? Explique su respuesta. La solución 1 tiene baja concentración de un ácido con $K_a$ grande. La solución 2 tiene alta concentración de un ácido con $K_a$ pequeña.

## Ejercicio 11.7

Determine el pH aproximado de soluciones 0.10 *M* de los siguientes ácidos:

a) ácido hipocloroso, HOCl, $K_a = 2.9 \times 10^{-8}$
b) ácido hipobromoso, HOBr, $pK_a = 8.62$
c) ácido hipoyodoso, HOI, $K_a = 2.3 \times 10^{-11}$

**Solución**

El primer cálculo se puede plantear como sigue:

| | $HOCl(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons$ | $H_3O^+(ac)$ | $+ OCl^-(ac)$ |
|---|---|---|---|
| Inicial | 0.10 *M* | ≈0 | 0 |
| Equilibrio | $0.10 - \Delta C$ | $\Delta C$ | $\Delta C$ |

Al sustituir los datos en la ecuación de $K_a$ se obtiene lo siguiente:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][OCl^-]}{[HOCl]} = \frac{[\Delta C][\Delta C]}{[0.10 - \Delta C]} = 2.9 \times 10^{-8}$$

Como la constante de equilibrio de la reacción es bastante pequeña, podemos intentar la hipótesis que $\Delta C$ es pequeña, en comparación con la concentración inicial del ácido:

$$\frac{[\Delta C][\Delta C]}{[0.10]} \approx 2.9 \times 10^{-8}$$

Al despejar $\Delta C$ de esta ecuación se obtiene el resultado

$$\Delta C \approx 5.4 \times 10^{-5} M$$

Las dos hipótesis hechas en los cálculos son válidas. $\Delta C$ es pequeña en comparación con la concentración inicial de HOCl, pero es varios órdenes de magnitud mayor que la concentración de iones $H_3O^+$ procedentes de la disociación del agua. Por lo anterior, se puede usar el valor de $\Delta C$ para determinar en forma aproximada el pH de la solución:

$$pH \approx -\log[H_3O^+] \approx -\log(5.4 \times 10^{-5}) \approx 4.3$$

Al repetir este cálculo, con las mismas hipótesis, para los ácidos hipobromoso e hipoyodoso, se obtienen los siguientes resultados. Sin embargo, es necesario convertir primero el $pK_a$ del HOBr en $K_a$.

$$pK_a = -\log K_a = 8.62$$
$$K_a = 2.4 \times 10^{-9}$$

| | | |
|---|---|---|
| HOCl | $[H_3O^+] \approx 5.4 \times 10^{-5}\ M$ | $pH \approx 4.3$ |
| HOBr | $[H_3O^+] \approx 1.5 \times 10^{-5}\ M$ | $pH \approx 4.8$ |
| HOI | $[H_3O^+] \approx 1.5 \times 10^{-6}\ M$ | $pH \approx 5.8$ |

Como era de esperarse, la concentración de iones $H_3O^+$ en equilibrio, y en consecuencia el pH de la solución, depende del valor de $K_a$ para el ácido. La concentración de iones $H_3O^+$ disminuye, y el pH de la solución aumenta, a medida que se reduce el valor de $K_a$. En el siguiente ejercicio se demostrará que la concentración de iones $H_3O^+$ en el equilibrio depende de la concentración inicial del ácido.

## Ejercicio 11.8

Determine la concentración aproximada de iones $H_3O^+$ y el pH de soluciones de ácido acético de las siguientes concentraciones: 1.0 *M*, 0.10 *M* y 0.010 *M*.

**Solución**

El primer cálculo se puede plantear como sigue:

| | $HOAc(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons$ | $H_3O^+(ac)$ | $+ OAc^-(ac)$ | $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ |
|---|---|---|---|---|
| Inicial | 1.0 *M* | ≈0 | 0 | |
| Equilibrio | $1.0 - \Delta C$ | $\Delta C$ | $\Delta C$ | |

Al sustituir la información en la ecuación de $K_a$ se obtiene la siguiente ecuación:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][OAc^-]}{[HOAc]} = \frac{[\Delta C][\Delta C]}{[1.0 - \Delta C]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Ahora supondremos que $\Delta C$ es pequeña en comparación con la concentración inicial del ácido acético:

$$\frac{[\Delta C][\Delta C]}{[1.0]} \approx 1.8 \times 10^{-5}$$

A continuación despejamos de la ecuación el valor aproximado de $\Delta C$.

$$\Delta C \approx 0.0042$$

Una vez más, en este caso fueron válidas las dos hipótesis características de los cálculos de equilibrio con ácido débil. $\Delta C$ es pequeña en comparación con la concentración inicial del ácido, pero es grande en comparación con la concentración de iones $H_3O^+$ procedentes de la disociación del agua. En consecuencia, podemos usar el valor de $\Delta C$ para calcular el pH de la solución.

$$pH \approx -\log[H_3O^+] = -\log(4.2 \times 10^{-3}) = 2.4$$

Al repetir los cálculos para las concentraciones iniciales restantes se obtienen los siguientes resultados:

| | | |
|---|---|---|
| 1.0 *M* HOAc | $[H_3O^+] \approx 4.2 \times 10^{-3}\ M$ | pH ≈ 2.4 |
| 0.10 *M* HOAc | $[H_3O^+] \approx 1.3 \times 10^{-3}\ M$ | pH ≈ 2.9 |
| 0.010 *M* HOAc | $[H_3O^+] \approx 4.2 \times 10^{-4}\ M$ | pH ≈ 3.4 |

La concentración del ion $H_3O^+$ en una solución acuosa de un ácido débil disminuye en forma gradual, y aumenta el pH de la solución, a medida que ésta es más diluida.

**Pregunta de repaso**
¿Cuál de las soluciones anteriores de ácido acético es la más ácida?

## 11.14 CÁLCULOS DE pH CON BASES

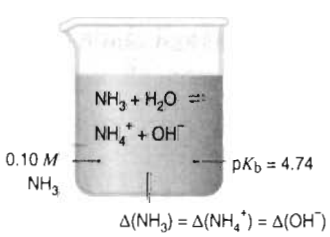
Con pocas modificaciones, las técnicas que aplicamos en los cálculos de equilibrio para los ácidos son válidas para soluciones de bases en agua. Por ejemplo, veamos el cálculo aproximado del pH de una solución de $NH_3$ 0.10 *M*. Podemos comenzar formulando una ecuación de la reacción entre el amoniaco y el agua:

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

La siguiente ecuación de equilibrio describe la ionización del $NH_3$ en agua:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

Para el $NH_3$, $pK_b = 4.74$.




Lo que se conoce acerca de este equilibrio se puede organizar con el formato que usamos en los equilibrios de ácidos:

| | $NH_3(ac)$ | $+ H_2O(l) \rightleftharpoons$ | $NH_4^+(ac)$ | $+ OH^-(ac)$ | $pK_b = 4.74$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Inicial | 0.10 *M* | | 0 | ≈ 0 | |
| Equilibrio | $0.10 - \Delta C$ | | $\Delta C$ | $\Delta C$ | |

Pasamos de $pK_b$ a $K_b$, y sustituimos la información en la ecuación de la constante de equilibrio, obteniendo lo siguiente:

$$pK_b = -\log K_b = 4.74 \qquad K_b = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{[\Delta C][\Delta C]}{[0.10 - \Delta C]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Para el amoniaco, $K_b$ es suficientemente pequeña como para proponer la hipótesis que $\Delta C$ es pequeña en comparación con la concentración inicial de la base:

$$\frac{[\Delta C][\Delta C]}{[0.10]} \approx 1.8 \times 10^{-5}$$

Al resolver la ecuación aproximada se llega a este resultado:

$$\Delta C \approx 1.3 \times 10^{-3}$$

Ese valor de $\Delta C$ es bastante pequeño, en comparación con la concentración inicial de $NH_3$, y se puede no tomar en cuenta, y es bastante grande, en comparación con la concentración de iones $OH^-$ en el agua, y también se puede no tomar en cuenta esos iones. Por lo anterior, $\Delta C$ se puede usar para calcular el pOH aproximado de la solución:

$$pOH \approx -\log(1.3 \times 10^{-3)} = 2.9$$

Con esto se puede calcular también el pH de la solución:

$$pH = 14.0 - pOH = 11.1$$

**Pregunta de repaso**

¿Qué es más básica: una solución 1 *M* de una base con baja $K_b$, o una solución 1 *M* de una base con alta $K_b$?

## Relación entre $K_a$ y $K_b$

Se pueden resolver los problemas de equilibrio donde intervienen bases, si se conoce el valor de la $K_b$ de la base. En la tabla B.9, sin embargo, sólo aparecen los valores de $K_b$ de una cantidad reducida de sustancias. Por consiguiente, el primer paso en muchos cálculos de equilibrio de bases implica determinar el valor de $K_b$ de la reacción, a partir del valor de $K_a$ del ácido conjugado.

La relación entre $K_a$ y $K_b$ para un par conjugado ácido-base se puede comprender con un ejemplo específico. Examinemos, por ejemplo, una solución que contenga el ion acetato, $OAc^-$. Ya conocemos el valor de $K_a$ del ácido acético:

$$HOAc(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OAc^-(ac) \qquad K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$

¿Cuál es el valor de $K_b$ para $OAc^-$, la base conjugada?

$$OAc^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HOAc(ac) + OH^-(ac) \qquad K_b = ?$$

Las dos ecuaciones de las constantes $K_a$ y $K_b$ para el ácido acético y su base conjugada contienen la relación de las concentraciones del ácido y su base conjugada en equilibrio. $K_a$ es proporcional a $[OAc^-]$ dividida entre [HOAc], y $K_b$ es proporcional a [HOAc] dividida entre $[OAc^-]$.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][OAc^-]}{[HOAc]} \qquad K_b = \frac{[HOAc][OH^-]}{[OAc^-]}$$

Se necesitan hacer dos cambios para llegar a la ecuación de $K_b$ partiendo de la de $K_a$: se necesita eliminar el término $[H_3O^+]$ e introducir el de $[OH^-]$. Eso se puede hacer multiplicando el numerador y el denominador de la ecuación de $K_a$ por la concentración de iones $OH^-$:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][OAc^-]}{[HOAc]} \times \frac{[OH^-]}{[OH^-]}$$

Al rearreglar la ecuación se llega al siguiente resultado:

$$K_a = \frac{[OAc^-]}{[HOAc][OH^-]} \times [H_3O^+][OH^-]$$

Los dos términos del lado derecho nos son familiares. El primero es la inversa de la ecuación de $K_b$, y el segundo es la ecuación de $K_w$.

$$K_a = \frac{1}{K_b} \times K_w$$

Se puede reordenar lo anterior y llegar al siguiente resultado:

$$K_a \times K_b = K_w$$

Según esta ecuación, el valor de $K_b$ para la reacción entre el ion acetato y el agua se puede calcular a partir de la $K_a$ del ácido acético:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-4}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Se puede aprovechar la relación entre $K_a$ y $K_b$ para un par conjugado de ácido-base para explicar las siguientes reglas generales que mencionamos en la sección 11.9:

**Cuanto más fuerte es el ácido, la base conjugada es más débil.**
**Cuanto más fuerte es la base, el ácido conjugado es más débil.**

El producto de $K_a$ de cualquier ácido de Brønsted, multiplicado por $K_b$ de su base conjugada es igual a $K_w$ del agua:

$$K_a \times K_b = K_w$$

Pero $K_w$ es un número relativamente pequeño, $1.0 \times 10^{-14}$. Esto quiere decir que cuando $K_a$ es relativamente grande, como en el caso de un ácido fuerte, $K_b$ de la base conjugada debe ser relativamente pequeña, como en el caso de una base débil. Al revés, si $K_b$ es grande, como en una base fuerte, la $K_a$ del ácido conjugado debe ser pequeña, como en un ácido débil. Como vimos en las secciones 11.8 y 11.9, los ácidos conjugados de las bases fuertes (cationes de los grupos IA y IIA) y las bases conjugadas de los ácidos monopróticos fuertes (como $I^-$, $Br^-$, $Cl^-$, $ClO_4^-$ y $NO_3^-$) son tan extremadamente débiles, que se consideran iones neutros.

## Propiedades ácido-base de una sal

Una **sal** es un compuesto iónico con un catión que no sea $H^+$ y un anión que no sea $OH^-$ ni $O^{2-}$. Se supone que las soluciones diluidas de las sales solubles se ionizan por completo en el agua.

Las propiedades ácido-base de una sal quedan determinadas, por consiguiente, por las propiedades ácido-base de los iones acuosos que se producen en la disolución de la sal en el agua. Para examinar las propiedades ácido-base del fluoruro de potasio, KF, una sal, comenzaremos con su disociación, 100% completa, en agua:

$$KF(ac) \longrightarrow K^+(ac) + F^-(ac)$$

El ion potasio, catión del grupo IA, es neutro. Sin embargo, $F^-$ es la base conjugada del HF, que es ácido débil. Por ser la base conjugada de un ácido débil, y no uno fuerte, el ion fluoruro se comportará como una base. Por tanto, necesitamos una segunda ecuación química para mostrar las propiedades ácido-base de la sal:

$$F^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HF(ac) + OH^-(ac)$$

El fluoruro de potasio se considera sal básica, porque el ion fluoruro se comporta como base débil. De esta manera, una solución de KF en agua es básica.

El nitrato de amonio, $NH_4NO_3$, es un ejemplo de sal ácida. Una solución diluida se ionizará prácticamente por completo en agua:

$$NH_4NO_3(ac) \longrightarrow NH_4^+(ac) + NO_3^-(ac)$$

El anión nitrato, $NO_3^-$, es la base conjugada del $HNO_3$, un ácido fuerte, y en consecuencia tiene un comportamiento ácido-base neutro. Sin embargo, el catión amonio, $NH_4^+$, es el ácido conjugado del amoniaco, $NH_3$, una base débil y por consiguiente se espera se comporte como ácido en el agua. Por lo anterior, la solución de $NH_4NO_3$ es ácida.

$$NH_4^+(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + NH_3(ac)$$

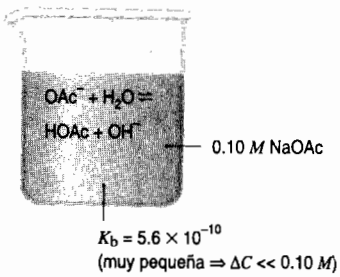
El cloruro de sodio, NaCl, es un ejemplo de una sal neutra. Las soluciones diluidas de cloruro de sodio se ionizan por completo en agua:

$$NaCl(ac) \longrightarrow Na^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Los iones cloruro que resultan son la base conjugada de un ácido fuerte, y el ion sodio pertenece al grupo IA. Por lo anterior, los dos iones acuosos que resultan son neutros, en términos de propiedades ácido-base, y la solución de NaCl es neutra.

## Ejercicio 11.9

Calcule las concentraciones de HOAc, $OAc^-$ y $OH^-$ en equilibrio, en una solución de NaOAc 0.10 *M*. Para el HOAc, $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$.



**Solución**

Comenzamos con una solución de una sal iónica, NaOAc, disuelta en agua. Suponemos que la sal se ioniza por completo en el agua.

$$NaOAc(ac) \longrightarrow Na^+(ac) + OAc^-(ac)$$

Como el $Na^+$ no se comporta como ácido ni base, sólo el ion acetato afectará en forma importante al pH:

| | $OAc^-(ac) + H_2O(l)$ | $\rightleftharpoons$ | $HOAc(ac)$ | $+ OH^-(ac)$ | $K_b = ?$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Inicial | $0.10\ M$ | | 0 | $\approx 0$ | |
| Equilibrio | $0.10 - \Delta C$ | | $\Delta C$ | $\Delta C$ | |

La única información necesaria para resolver el problema es el valor de la $K_b$ de la reacción entre el ion acetato y el agua, que se puede calcular con el valor de $K_a$ del ácido acético:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Al sustituir lo que se conoce en la ecuación de la constante de equilibrio se obtiene lo siguiente:

$$K_b = \frac{[HOAc][OH^-]}{[OAc^-]} = \frac{[\Delta C][\Delta C]}{[0.10 - \Delta C]} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Como el valor de $K_b$ para la base $OAc^-$ es relativamente pequeño, podemos tener la seguridad razonable de que $\Delta C$ es pequeña en comparación con la concentración inicial de la base:

$$\frac{[\Delta C][\Delta C]}{[0.10]} \approx 5.6 \times 10^{-10}$$

Entonces podemos resolver la ecuación aproximada obtenida con la hipótesis.

$$\Delta C \approx 7.5 \times 10^{-6}\ M$$

La $\Delta C$ es mucho más pequeña que la concentración inicial de la base, y eso significa que es válida una de las hipótesis clave de los cálculos de equilibrio ácido-base. Pero $[OH^-]$ es al menos 75 veces mayor que la concentración del ion $OH^-$ en el agua pura, y eso quiere decir que también es válido no tomar en cuenta en el cálculo la disociación del agua. Por lo anterior, podemos usar el valor de $\Delta C$ para calcular las concentraciones de equilibrio de HOAc, $OAc^-$ y $OH^-$.

$$[OAc^-] = 0.10 - \Delta C \approx 0.10\ M$$
$$[HOAc] = [OH^-] = \Delta C \approx 7.5 \times 10^{-6}\ M$$

---

**Pregunta de repaso**

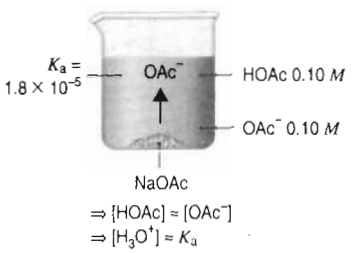
Si $K_a$ del $HNO_2$ es $5.1 \times 10^{-4}$, ¿cuál es la $K_b$ del $NO_2^-$?

## 11.15 MEZCLAS DE ÁCIDOS Y BASES

Hasta ahora hemos examinado soluciones 0.10 *M* tanto de ácido acético como de acetato de sodio.

| | | |
|---|---|---|
| 0.10 *M* HOAc | $[H_3O^+] \approx 1.3 \times 10^{-3}\ M$ | pH ≈ 2.9 |
| 0.10 *M* NaOAc | $[OH^-] \approx 7.5 \times 10^{-6}\ M$ | pH ≈ 8.9 |

¿Qué sucedería si agregáramos suficiente acetato de sodio a una solución de ácido acético, de tal manera que la solución tenga concentraciones simultáneas de 0.10 *M*, de HOAc y de NaOAc?




El primer paso para contestar esa pregunta es darse cuenta que hay dos fuentes del ion $OAc^-$ en la solución. Naturalmente, el ácido acético se disocia y produce iones $H_3O^+$ y $OAc^-$.

$$HOAc(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OAc^-(ac)$$

Sin embargo, también se disocia la sal, el acetato de sodio, en el agua y produce el ion $OAc^-$.

$$NaOAc(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + OAc^-(ac)$$

Esas reacciones comparten un ion común: el $OAc^-$. El principio de Le Châtelier establece que al agregar acetato de sodio al ácido acético se debe desplazar hacia la izquierda el equilibrio entre el HOAc y los iones $H_3O^+$ y $OAc^-$. Entonces, al agregar NaOAc se reduce el grado con el que se disocia el HOAc. Por consiguiente, la mezcla es menos ácida que una solución de HOAc 0.10 *M*.

En el ejercicio 11.9 vimos que el $OAc^-$ se comporta como una base. La $K_b$ del $OAc^-$ es varios órdenes de magnitud menor que la $K_a$ del HOAc. Así, la reacción del $OAc^-$ con agua es mínima, en comparación con la del HOAc con agua.

Podemos cuantificar esta descripción planteando como sigue este problema:

| | $HOAc(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons$ | $H_3O^+(ac)$ | $+ OAc^-(ac)$ | $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ |
|---|---|---|---|---|
| Inicial | 0.10 *M* | ≈ 0 | 0.10 *M* | |
| Equilibrio | ? | ? | ? | |

No tenemos base para decir si se puede ignorar la disociación del agua en los cálculos, de modo que haremos esa hipótesis y después comprobaremos su validez.

Si la mayor parte de la concentración de iones $H_3O^+$ en el equilibrio proviene de la disociación del ácido acético, la reacción debe desplazarse hacia la derecha para llegar al equilibrio.

| | $HOAc(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons$ | $H_3O^+(ac)$ | $+ OAc^-(ac)$ | $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ |
|---|---|---|---|---|
| Inicial | 0.10 *M* | ≈ 0 | 0.10 *M* | |
| Equilibrio | $0.10 - \Delta C$ | $\Delta C$ | $0.10 + \Delta C$ | |

Sustituyendo la información en la ecuación de $K_a$ se llega al siguiente resultado:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][OAc^-]}{[HOAc]} = \frac{[\Delta C][0.10 + \Delta C]}{[0.10 - \Delta C]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Supondremos que $\Delta C$ es pequeña en comparación con las concentraciones iniciales de HOAc y $OAc^-$.

$$\frac{[\Delta C][0.10]}{[0.10]} \approx 1.8 \times 10^{-5}$$

Se llega a la ecuación aproximada generada por la hipótesis:

$$\Delta C \approx 1.8 \times 10^{-5}\ M$$

¿Son válidas nuestras dos hipótesis? ¿Es suficientemente pequeña $\Delta C$ en comparación con 0.10 para no tomarla en cuenta? ¿Es suficientemente grande $\Delta C$ como para no tomar en cuenta la disociación del agua? La respuesta a estas preguntas es sí. Por tanto, podemos usar ese valor de $\Delta C$ para calcular la concentración de iones $H_3O^+$ en el equilibrio y el pH de la solución:

$$\Delta C \approx 1.8 \times 10^{-5} \approx [H_3O^+]$$
$$pH \approx -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.7$$

Se ve entonces que la solución es ácida, pero menos ácida que la de HOAc solo. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio de la disociación del ácido acético en el agua se debe desplazar hacia los reactivos al agregar el ion acetato. Esto da como resultado una disminución de la cantidad de $H_3O^+$. En otras palabras, la solución de HOAc es menos ácida debido a la adición de una base, $OAc^-$.

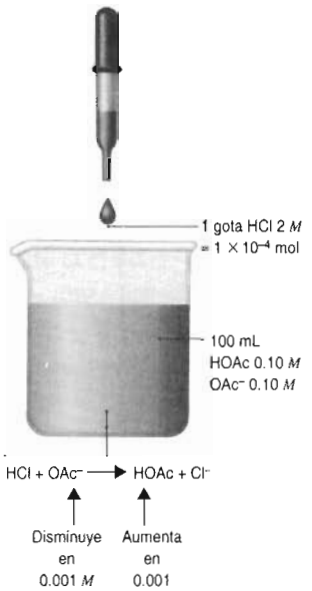
## 11.16 SOLUCIONES AMORTIGUADORAS Y CAPACIDAD AMORTIGUADORA

Las mezclas de un ácido débil y su base conjugada se llaman **amortiguadores o reguladores.** Los términos indican "aminorar o absorber un choque". Estas soluciones son amortiguadoras porque aminoran o absorben el cambio drástico de pH que sucede cuando se agregan pequeñas cantidades de ácidos o bases al agua.

En la sección 11.12 llegamos a la conclusión que al agregar una sola gota de HCl 2 *M* a 100 mL de agua pura, el pH cambia cuatro unidades: de 7 a 3. Si agregamos la misma cantidad de HCl a una solución amortiguadora de concentración 0.10 *M* de ácido acético, HOAc, y 0.10 *M* de una sal de ion acetato, $OAc^-$, no habría cambio observable en el pH de la solución. De hecho, podemos agregar 10 veces más HCl 2 *M* a la solución amortiguadora sin que se note un cambio apreciable en el pH de la solución. Así, el efecto de pequeñas cantidades de ácido o base se "amortigua" en forma efectiva.

Para comprender cómo funciona un amortiguador, es importante reconocer que se prepara mezclando un ácido débil y su base conjugada, de tal manera que en la solución hayan cantidades apreciables de un ácido débil y una base débil.

$$\underset{\textit{Ácido débil}}{HOAc(ac)} + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + \underset{\textit{Base conjugada}}{OAc^-(ac)}$$




En cualquier momento, las concentraciones del ácido acético y de los iones $H_3O^+$ y $OAc^-$ en la solución se relacionan con la siguiente ecuación:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][OAc^-]}{[HOAc]}$$

Si reordenamos la ecuación despejando la concentración de iones $H_3O^+$ en equilibrio obtenemos lo siguiente:

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[HOAc]}{[OAc^-]}$$

Esta ecuación parece indicar que la concentración de iones $H_3O^+$ en la solución permanecerá más o menos constante mientras no haya cambio apreciable en la relación de las concentraciones de las moléculas de HOAc sin disociar y los iones $OAc^-$. La solución amortiguadora fue preparada agregando el suficiente acetato de sodio, NaOAc, a ácido acético, HOAc, para hacer que las concentraciones del ácido y de su base conjugada, $OAc^-$, sean iguales. La solución es 0.10 *M* tanto en HOAc como en $OAc^-$.

Si se agrega una pequeña cantidad de un ácido fuerte, $H_3O^+$, a la solución, reaccionará con el ion $OAc^-$, que se comporta como una base de Brønsted, y acepta un protón para formar un poco más ácido acético:

$$OAc^-(ac) + H_3O^+(ac) \longrightarrow HOAc(ac) + H_2O(l)$$

El resultado neto es un pequeño aumento en la concentración de moléculas no disociadas de HOAc, y una pequeña disminución en la concentración de iones $OAc^-$. Pero si sólo se agrega una pequeña cantidad de ácido a la solución, la relación de las concentraciones sería más o menos igual. En consecuencia, la concentración de iones $H_3O^+$ en la solución permanece esencialmente constante, y eso quiere decir que no hay cambio en su pH. En otras palabras, la adición de un ácido fuerte, $H_3O^+$, al amortiguador, da como resultado su conversión en una cantidad equivalente de HOAc, que es un ácido más débil.

Si a la solución se le agrega una pequeña cantidad de una base fuerte, $OH^-$, reaccionará con algo de las moléculas no disociadas de HOAc y formará un poco más iones $OAc^-$:

$$HOAc(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow OAc^-(ac) + H_2O(l)$$

Pero de nuevo, si sólo agregamos una pequeña cantidad de la base, la relación de las concentraciones de HOAc y $OAc^-$ en la solución será más o menos igual. Esto quiere decir que el pH de la solución queda más o menos igual. La adición de una base fuerte, $OH^-$, al amortiguador da como resultado la conversión de la base fuerte a una cantidad equivalente de una base débil, $OAc^-$.

Como contiene a la vez moléculas de HOAc e iones $OAc^-$, la solución puede resistir un cambio de pH cuando se le agregan cantidades pequeñas de un ácido fuerte o una base fuerte. Las concentraciones de ácido acético y de ion acetato cambiarán al agregar el ácido o la base a la solución amortiguadora, pero no cambiará mucho la relación de las concentraciones de esos dos componentes del equilibrio, y no se producirá un cambio apreciable en el pH de la solución.

Mientras las concentraciones de HOAc y de ion $OAc^-$ en el amortiguador sean mayores que la cantidad de ácido o base agregados a la solución, el pH permanece constante. La tabla 11.5 muestra datos experimentales y se comparan los efectos de agregar distintas cantidades de ácido clorhídrico al agua y a dos soluciones amortiguadoras de distintas concentraciones. La primera columna muestra la cantidad de moles de HCl agregadas por litro. La segunda muestra el efecto que tienen esas moles sobre el pH del agua. La tercera columna muestra el efecto sobre una solución amortiguadora con HOAc 0.10 *M* y NaOAc 0.10 *M*. La última columna muestra el resultado de agregar el ácido a una solución amortiguadora más concentrada, que contiene el doble de ácido acético y el doble de acetato de sodio. A la primera solución amortiguadora se le puede agregar hasta 0.01 mol/L de ácido y el cambio de pH de la solución es muy pequeño, como se ve en la figura 11.12.

**TABLA 11.5 Efecto de agregar ácido clorhídrico al agua y a dos soluciones amortiguadoras**

| *Mol de HCl/L agregada a cada solución* | *pH del agua* | *pH de la solución amortiguadora 1 (HOAc 0.10 M/ $OAc^-$ 0.10 M)* | *pH de la solución amortiguadora 2 (HOAc 0.20 M/ $OAc^-$ 0.20 M)* |
|---|---|---|---|
| 0 | 7 | 4.74 | 4.74 |
| 0.000001 | 6 | 4.74 | 4.74 |
| 0.00001 | 5 | 4.74 | 4.74 |
| 0.0001 | 4 | 4.74 | 4.74 |
| 0.001 | 3 | 4.74 | 4.74 |
| 0.01 | 2 | 4.66 | 4.70 |
| 0.1 | 1 | 2.72 | 4.27 |

Por definición, la **capacidad amortiguadora** de una solución reguladora es la cantidad de ácido o base que se agrega para que el pH de la solución cambie en forma apreciable. Observe que la capacidad de la segunda solución amortiguadora en la tabla 11.5 es todavía mayor que la de la primera. La solución amortiguadora 2 protege contra cantidades de ácido o base hasta de 0.1 mol/L.

Las soluciones amortiguadoras también se pueden preparar con una base débil y su ácido conjugado, como por ejemplo amoniaco con una sal del ion amonio.

$$\underset{\textit{Ácido conjugado}}{NH_4^+(ac)} + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + \underset{\textit{Base débil}}{NH_3(ac)}$$

Sin embargo, hay una diferencia importante entre esta solución amortiguadora y la que se prepara mezclando acetato de sodio y ácido acético. Las mezclas de HOAc con iones $OAc^-$ forman una solución **amortiguadora ácida**, con pH menor que 7. Las mezclas de $NH_3$ con iones $NH_4^+$ forman una solución **amortiguadora básica**, cuyo pH es mayor que 7.

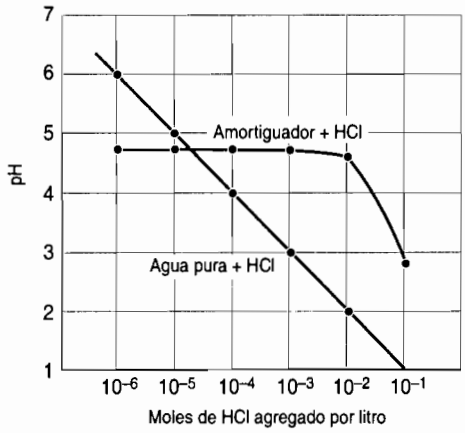



**FIGURA 11.12** El pH del agua es muy sensible a la adición de ácido clorhídrico. Si se agrega sólo $10^{-3}$ mol de HCl a un litro de agua, el pH baja 4 unidades. Sin embargo, el pH de un amortiguador permanece constante hasta que se han agregado grandes cantidades de ácido clorhídrico.

Podemos deducir si una solución amortiguadora es ácida o básica, comparando los valores de $K_a$ y $K_b$ del par de ácido-base conjugado. Para el ácido acético, $K_a$ es bastante mayor que $K_b$ del ion acetato. De esta forma es de esperar que las mezclas de este par de ácido-base conjugados sean ácidas.

$$\begin{array}{ll} \text{HOAc} & K_a = 1.8 \times 10^{-5} \\ \text{OAc}^- & K_b = 5.6 \times 10^{-10} \end{array}$$

Por otro lado, para el amoniaco $K_b$ es mucho mayor que $K_a$ para el ion amonio. Por consiguiente, las mezclas de este par ácido-base son básicas.

$$\begin{array}{ll} NH_3 & K_b = 1.8 \times 10^{-5} \\ NH_4^+ & K_a = 5.6 \times 10^{-10} \end{array}$$

En general, si $K_a$ del ácido es mayor que $1 \times 10^{-7}$, el amortiguador será ácido. Si $K_b$ es mayor que $1 \times 10^{-7}$, será alcalino.

Las soluciones amortiguadoras se usan mucho en el laboratorio químico. Se pueden comprar a los abastecedores en forma de soluciones con concentraciones y valores de pH conocidos. También se pueden comprar en forma de paquetes de una mezcla sólida del par de ácido-base conjugados. Al disolver el paquete en agua se obtiene una solución amortiguadora cuyo pH es igual al valor impreso en el paquete. Además, las soluciones amortiguadoras se pueden preparar en el laboratorio mezclando cantidades medidas de un par adecuado de ácido-base conjugados para después agregar un ácido o base fuertes con objeto de ajustar el pH al valor deseado. En el caso normal, el pH de la solución amortiguadora se vigila con un potenciómetro, cuando se va agregando el ácido fuerte o la base fuerte.

**Pregunta de repaso**

El pH de una solución amortiguadora es de 7.4. ¿Qué sucede con el pH si se agrega un ácido? ¿Qué sucede con el pH si se le agrega una base? El pH que resulta, ¿depende de cuánto ácido o cuánta base se agregue?

## Soluciones amortiguadoras en el organismo

En los organismos vivos, las soluciones amortiguadoras son muy importantes para mantener el pH de los fluidos biológicos dentro de los márgenes estrechos necesarios para las reacciones bioquímicas de los procesos vitales. Hay tres sistemas amortiguadores principales que mantienen el pH de la sangre en el cuerpo humano dentro de los límites de 7.36 a 7.42. Uno de esos sistemas amortiguadores está formado por el ácido carbónico, $H_2CO_3$, y su base conjugada, el ion $HCO_3^-$,

ion hidrogencarbonato. Algo del $CO_2$ del tejido respiratorio que entra a un glóbulo rojo, reacciona con el agua y se convierte en ácido carbónico. Este ácido puede entonces formar un equilibrio con el ion hidrogencarbonato.

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$$
$$H_2CO_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(ac) + H_3O^+(ac) \text{ reacción de amortiguamiento}$$

Cuando la concentración de $H_3O^+$ en la sangre es demasiado alta (el pH es demasiado bajo) se desarrolla un estado llamado *acidosis*. Ese estado puede ser causado por enfermedades como la diabetes mellitus, en las que se producen grandes cantidades de ácidos. A medida que aumenta la concentración de $H_3O^+$ en la sangre, el equilibrio $H_2CO_3/HCO_3^-$ se desplaza hacia la izquierda, para conservar el pH adecuado.

La baja concentración de $H_3O^+$ en la sangre (el pH es demasiado alto) se llama *alcalosis*. Esto puede desarrollarse durante una hiperventilación (respiración rápida) cuando se pierden grandes cantidades de $CO_2$ a través de los pulmones. La pérdida de $CO_2$ desplaza al equilibrio $CO_2/H_2CO_3$ hacia la izquierda, dando como resultado una disminución de la concentración de ácido carbónico en la sangre. Esto perturba el amortiguador $H_2CO_3/HCO_3^-$ desplazando el equilibrio hacia la izquierda, reduciendo así la cantidad de $H_3O^+$ en la sangre. El aumento de pH que resulta es la alcalosis.

**Pregunta de repaso**

Durante el ejercicio prolongado se produce ácido láctico, $HC_3H_5O_3$, en el organismo. Escriba una ecuación de reacción química que puede efectuarse en la sangre, para mantener el pH adecuado cuando se produce ácido láctico.

## 11.17 CAPACIDAD AMORTIGUADORA Y CURVAS DE pH EN TITULACIÓN

Se puede determinar la concentración de una solución con una técnica llamada **titulación**. A la solución que se estudia se le agrega poco a poco una cantidad conocida de un reactivo, y la reacción se efectúa hasta que se observa algo que indica que hay cantidades exactamente equivalentes de moles de reactivos. De esta manera, las titulaciones dependen de que haya una clase de compuestos llamados **indicadores**. Una clase común de titulaciones es la de las titulaciones ácido-base llamadas **acidimetría**, en las que se titula un ácido de concentración desconocida con una base cuya concentración se conoce con exactitud. Con el resultado de la titulación es posible determinar la concentración de la solución ácida.

Como ejemplo de indicador en las reacciones ácido-base, tenemos a la fenolftaleína. Cuando se agrega a soluciones que contienen un ácido, es incolora. En presencia de una base, su color es rosa pálido. En consecuencia, puede indicar cuándo se ha agregado suficiente base como para consumir el ácido que estaba presente en la solución, porque pasa de incolora a rosa *inmediatamente después* de que se ha agregado la cantidad de moles de base equivalente a la de moles de ácido que había en la solución.

El **punto final**, o **vire**, de una titulación ácido-base es el momento en el que el indicador cambia de color. El punto de **equivalencia** es el momento en el que se ha agregado exactamente la suficiente base para neutralizar el ácido. Siempre se trata de usar indicadores para los que el punto final esté tan cerca como sea posible del punto de equivalencia.

La fenolftaleína es un ejemplo de cómo se compensa en química el que el indicador no siempre cambia de color exactamente en el punto de equivalencia durante la titulación. Las titulaciones ácido-base donde se emplea como indicador se detienen cuando aparece un color rosa que

permanece durante 10 segundos mientras se agita la solución. Como a este punto se llega una gota antes que el indicador se vuelva rosado en forma permanente, es lo más próximo que se puede estar del punto de equivalencia de la titulación.

## Ejercicio 11.10

La reacción entre el ácido sulfúrico, $H_2SO_4$, y el hidróxido de potasio, KOH, se puede describir con la siguiente ecuación:

$$H_2SO_4(ac) + 2\ KOH(ac) \longrightarrow 2\ K^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) + 2\ H_2O(l)$$

Una muestra de 25 mL de solución de ácido sulfúrico requiere 42.61 mL de una solución de KOH 0.1500 *M* para titularla hasta el vire de la fenolftaleína. Calcule la concentración de ácido sulfúrico en la muestra.

**FIGURA 11.13** Titulación de $H_2SO_4$ con KOH.

**Solución**

Sólo se conoce el volumen de la solución de ácido sulfúrico, pero se conocen el volumen y la concentración de la solución de KOH, como se ve en la figura 11.13. Por tanto, parece razonable comenzar calculando la cantidad de moles de KOH en esta solución:

$$\frac{0.1500 \text{ mol KOH}}{1\ \cancel{L}} \times 0.04261\ \cancel{L} = 6.392 \times 10^{-3} \text{ mol KOH}$$

Ya conocemos la cantidad de moles de KOH consumidas en la reacción, y tenemos una ecuación química balanceada de la misma. De esta manera podemos calcular la cantidad de moles de $H_2SO_4$ necesarias para consumir todo el (o toda la) KOH.

$$6.392 \times 10^{-3}\ \cancel{\text{mol KOH}} \times \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{2\ \cancel{\text{mol KOH}}} = 3.196 \times 10^{-3} \text{ mol } H_2SO_4$$

Ahora ya conocemos la cantidad de moles de $H_2SO_4$ en la solución de ácido sulfúrico, y el volumen de ésta. Con esos dos datos podemos calcular la cantidad de moles de ácido sulfúrico por litro, que es la molaridad de la solución:

$$\frac{3.196 \times 10^{-3} \text{ mol } H_2SO_4}{0.02500 \text{ L}} = 0.1278\ M\ H_2SO_4$$

En consecuencia, la concentración de ácido sulfúrico en la solución es 0.1278 mol por litro.

Las condiciones de la solución se pueden conocer durante una titulación ácido-base con una curva de titulación, que es una gráfica del pH de la solución en función de la cantidad de titulan-

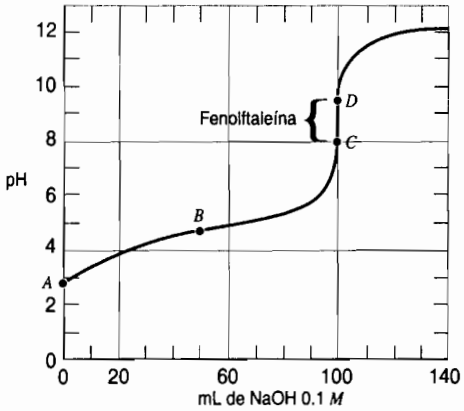



**FIGURA 11.14** pH de una solución de ácido acético 0.10 *M* al titularlo con hidróxido de sodio 0.10 *M*. El pH aumenta primero, porque algo del HOAc se convierte en iones $OAc^-$, con los que se crea una solución amortiguadora. La solución amortiguadora resiste los cambios de pH hasta que se ha agregado la NaOH suficiente como para reaccionar por completo con el ácido acético. En este punto, el pH aumenta con rapidez y después se nivela con lentitud, a medida que la solución se comienza a comportar más como una solución de NaOH 0.10 *M*. En el texto se explican los puntos *A* a *D*.

te agregada (véase Fig. 11.14). Las soluciones amortiguadoras y su capacidad reguladora tienen mucho que ver con la forma de la curva de titulación. En la figura 11.14 se ve el pH de una solución de ácido acético titulada con hidróxido de sodio, que es una base fuerte. Describiremos con detalle cuatro puntos, *A*, *B*, *C* y *D* de la curva.

El punto *A* es el pH al principio de la titulación. En este caso es 2.9, el pH de una solución de HOAc 0.10 *M*. Al agregar NaOH a esa solución, algo del ácido se convierte en su base conjugada, el ion $OAc^-$:

$$HOAc(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow OAc^-(ac) + H_2O(l)$$

El punto *B* es el momento en que se ha convertido exactamente la mitad de las moléculas de HOAc en iones $OAc^-$. En este punto, la concentración de moléculas de HOAc es igual a la de los iones $OAc^-$. Como la relación de concentraciones de HOAc y $OAc^-$ es 1:1, la concentración del ion $H_3O^+$ en el punto *B* es igual al valor de $K_a$ del ácido:

$$\text{Punto } B \qquad [H_3O^+] = K_a$$

Lo anterior permite contar con una forma de medir la $K_a$ de un ácido. Se puede titular una muestra del ácido con una base fuerte, graficar la curva de titulación, y a continuación localizar el punto de la curva en el que se ha consumido exactamente la mitad del ácido. En ese punto, la concentración de iones $H_3O^+$ será igual al valor de $K_a$ del ácido.

El punto *C* es el *punto de equivalencia* de la titulación, en donde se ha agregado suficiente base a la solución como para consumir el ácido que había al principio. El objetivo de cualquier titulación es determinar el punto de equivalencia. Lo que se observa en realidad es el *punto final* de la titulación, el punto *D*: es cuando el indicador cambia de color.

Siempre se trata de tener el vire tan cercano como sea posible al punto de equivalencia en la titulación, Supongamos, por ejemplo, que para esta titulación se usara fenolftaleína como indicador. Este colorante cambia de incoloro a rosado cuando el pH de la solución cambia de 8 a 10. Si se espera hasta que la fenolftaleína se vuelva color rosa permanente, el vire se presentará después del punto de equivalencia en la titulación. Por ello se trata de determinar el momento en el que al agregar una gota de la base, toda la solución se vuelve color de rosa apenas visible y que tiende a desvanecerse más o menos en 10 segundos si se agita la solución. En teoría, esta gota es una anterior al vire de la titulación, y en consecuencia es la más cercana al punto de equivalencia.

Obsérvese la forma de la curva de pH de titulación en la figura 11.14. El pH sube con rapidez al principio, porque se está agregando una base fuerte a un ácido débil, y la base neutraliza algo del ácido. Después, la curva se nivela y el pH permanece más o menos constante al agregar

más base, porque algo del HOAc que había al principio se convirtió en iones $OAc^-$ y forma una solución amortiguadora. El pH de la solución amortiguadora permanece relativamente constante, hasta que la mayor parte del ácido se ha convertido en su base conjugada. En este punto, el pH aumenta con rapidez, porque ya se convirtió prácticamente todo el HOAc en el sistema en iones $OAc^-$, y se agota el amortiguador. Después, el pH se nivela en forma gradual, a medida que la solución tiende a igualarse con una de NaOH 0.10 *M*.

La curva de titulación de una base débil, como el amoniaco, cuando se titula con un ácido fuerte, como el ácido clorhídrico (esto se llama **alcalimetría**), sería análoga a la curva de la figura 11.14. La diferencia principal es que al principio el valor de pH es alto, y disminuye al ir agregando el ácido.

**Pregunta de repaso**
Describa lo que sucede con el pH de una solución de ácido acético al agregarle poco a poco una solución de NaOH.

## TÉRMINOS IMPORTANTES

Aceptor o donador de ion hidrógeno
Aceptor o donador de protones
Ácido débil
Ácido fuerte
Ácido o base de Arrhenius
Ácido o base de Brønsted
Ácidos
Bases
Capacidad amortiguadora
Constante de equilibrio de disociación de ácido, $K_a$
Constante de equilibrio de disociación del agua, $K_w$
Constante de equilibrio de ionización de base, $K_b$
Efecto nivelador
Ion hidronio
Par conjugado ácido-base
pH
pOH
Punto de equivalencia
Punto final
Reacción de neutralización
Solución amortiguadora
Solución amortiguadora ácida
Solución amortiguadora básica

## PROBLEMAS

### Ácidos y bases

1. Describa las diferencias entre ácidos, bases y sales. Describa ejemplos de sustancias de la vida cotidiana que estén en cada una de esas categorías.
2. Los ácidos, como el clorhídrico y el sulfúrico, reaccionan con las bases, como el hidróxido de sodio y el amoniaco, y forman sales, como el cloruro de sodio, el sulfato de sodio, el cloruro de amonio y el sulfato de amonio. Escriba ecuaciones balanceadas de las reacciones y describa en qué difieren las sales de los ácidos y las bases que se usan para prepararlas.
3. Defina los siguientes términos: *ácido, base, ácido débil, ácido fuerte, base débil* y *base fuerte*.
4. Describa la diferencia entre ácidos fuertes, como el clorhídrico, y débiles, como el acético; describa la diferencia entre bases fuertes, como el hidróxido de sodio, y débiles, como el amoniaco.
5. Describa la definición de ácidos y bases según Arrhenius, y cite ejemplos de ácidos y bases que se ajusten a esta definición.
6. ¿Cuáles de los siguientes compuestos son ácidos de Arrhenius?
   a) HCl b) $H_2SO_4$ c) $H_2O$ d) $FeCl_3$ e) $H_2S$

7. ¿Cuáles de los siguientes compuestos son bases de Arrhenius?
   a) NaOH b) MgO c) $Ca(OH)_2$ d) $H_2O$ e) $NH_3$

**Definición de ácidos y bases según Brønsted**

8. Escriba ecuaciones balanceadas que muestren lo que sucede cuando se disuelve bromuro de hidrógeno en agua y forma una solución ácida, y cuando se disuelve amoniaco en agua y forma una solución básica.
9. Cite un ejemplo de un ácido cuya fórmula contenga una carga positiva, uno de un ácido que sea eléctricamente neutro y uno que tenga una carga negativa.
10. Todos los siguientes compuestos son oxiácidos. En cada caso, los átomos de hidrógeno ácido están enlazados con átomos de oxígeno. Escriba la estructura desarrollada de cada uno.
    a) $H_3PO_4$ b) $HNO_3$ c) $HClO_4$ d) $H_3BO_3$ e) $H_2CrO_4$
11. Muchos insectos inyectan, al picar, pequeñas cantidades de ácido fórmico, $HCO_2H$. Explique por qué se puede aliviar el ardor tratando el piquete con una solución acuosa de amoniaco, $NH_3$, o de polvos de hornear, $NaHCO_3$.
12. Describa cómo se puede usar la definición de Brønsted de los ácidos para explicar por qué los compuestos que contienen hidrógeno con número de oxidación igual a +1 suelen ser ácidos.
13. ¿Cuáles de los siguientes compuestos pueden funcionar a la vez como ácido de Brønsted y base de Brønsted?
    a) $NaHCO_3$ b) $Na_2CO_3$ c) $H_2CO_3$ d) $CO_2$ e) $H_2O$
14. ¿Cuáles de los siguientes compuestos no pueden ser bases de Brønsted?
    a) $H_3O^+$ b) $MnO_4^-$ c) $BH_4^-$ d) $CN^-$ e) $S^{2-}$
15. ¿Cuáles de los siguientes compuestos no pueden ser bases de Brønsted?
    a) $O_2^{2-}$ b) $CH_4$ c) $PH_3$ d) $SF_4$ e) $CH_3^+$
16. En las siguientes reacciones, indique cuáles son los ácidos y cuáles las bases de Brønsted.
    a) $HSO_4^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + SO_4^{2-}(ac)$
    b) $CH_3CO_2H(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons CH_3CO_2^-(ac) + H_2O(l)$
    c) $CaF_2(s) + H_2SO_4(ac) \rightleftharpoons CaSO_4(ac) + 2\ HF(ac)$
    d) $HNO_3(ac) + NH_3(ac) \rightleftharpoons NH_4NO_3(ac)$
    e) $LiCH_3(l) + NH_3(l) \rightleftharpoons CH_4(g) + LiNH_2(ac)$

**Pares de ácido-base conjugados**

17. Indique cuáles son los pares de ácido-base conjugados en las siguientes reacciones:
    a) $HCl(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + Cl^-(ac)$
    b) $HCO_3^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac) + OH^-(ac)$
    c) $NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$
    d) $CaCO_3(s) + 2\ HCl(ac) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + 2\ Cl^-(ac) + H_2CO_3(ac)$
18. ¿Cuál de los siguientes no es un par conjugado ácido-base?
    a) $NH_4^+/NH_3$ b) $H_2O/OH^-$ c) $H_3O/OH^-$ d) $CH_4/CH_3^-$
19. Trace las estructuras de Lewis de los siguientes ácidos de Brønsted y de sus bases conjugadas.
    a) ácido fórmico, $HCO_2H$ b) metanol, $CH_3OH$
20. Trace las estructuras de Lewis de las siguientes bases de Brønsted, y de sus ácidos conjugados.
    a) metilamina, $CH_3NH_2$ b) ion acetato, $CH_3CO_2^-$
21. Identifique la base conjugada de cada uno de los siguientes ácidos de Brønsted:
    a) $H_3O^+$ b) $H_2O$ c) $OH^-$ d) $NH_4^+$
22. Identifique la base conjugada de cada uno de los siguientes ácidos de Brønsted:
    a) $HPO_4^{2-}$ b) $H_2PO_4^-$ c) $HCO_3^-$ d) $HS^-$

23. Diga cuál es el ácido conjugado de cada una de las siguientes bases de Brønsted:
a) $O^{2-}$ b) $OH^-$ c) $H_2O$ d) $NH_2^-$
24. Diga cuál es el ácido conjugado de cada una de las siguientes bases de Brønsted:
a) $Na_2HPO_4$ b) $NaHCO_3$ c) $Na_2SO_4$ d) $NaNO_2$
25. ¿Cuál de los siguientes iones es la base conjugada de un ácido fuerte?
a) $OH^-$ b) $HSO_4^-$ c) $NH_2^-$ d) $S^{2-}$ e) $H_3O^+$
26. Mediante estructuras de Lewis, deduzca los productos de las siguientes reacciones ácido-base:

$$NaOCH_3(ac) + NaHCO_3(ac) \longrightarrow$$
$$NH_4Cl(ac) + NaSH\ (ac) \longrightarrow$$

27. Escriba las ecuaciones químicas balanceadas de las siguientes reacciones ácido-base:
a) $Al_2O_3(s) + HCl(ac) \longrightarrow$ b) $CaO(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow$
c) $Na_2O\ (s) + H_2O(l) \longrightarrow$ d) $MgCO_3(s) + HCl(ac) \longrightarrow$
e) $Na_2O_2(s) + H_3PO_4(ac) \longrightarrow$

**Fuerzas relativas de ácidos y bases**

28. En el modelo de Brønsted de reacciones ácido-base, ¿qué significa la afirmación que el HCl es un ácido más fuerte que el $H_2O$, en términos de la siguiente reacción?

$$HCl(ac) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(ac) + Cl^-(ac)$$

29. En el modelo de Brønsted de las reacciones ácido-base, ¿qué significa decir que el $NH_3$ es un ácido más débil que el $H_2O$?
30. ¿Qué puede deducir de los experimentos que indican que la siguiente reacción es hacia la derecha, tal como está escrita?

$$HBr(ac) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(ac) + Br^-(ac)$$

31. ¿Qué puede deducir de los experimentos que indican que la siguiente reacción es hacia la derecha, tal como está escrita?

$$HCl(ac) + NH_3(ac) \longrightarrow NH_4^+(ac) + Cl^-(ac)$$

32. ¿Qué puede deducir de experimentos que indican que la siguiente reacción no es hacia la derecha, tal como está escrita?

$$HCO_2^-(ac) + H_2O(l) \not\longrightarrow HCO_2H(ac) + OH^-(ac)$$

33. Describa la relación entre la constante de equilibrio de disociación de un ácido, $K_a$, y la fuerza del ácido.
34. Use la tabla de constantes de equilibrio de disociación de ácido, en el apéndice B.8, para decir si cada uno de los siguientes ácidos es fuerte o débil:
a) ácido acético, $CH_3CO_2H$ b) ácido bórico, $H_3BO_3$
c) ácido crómico, $H_2CrO_4$ d) ácido fórmico, $HCO_2H$
e) ácido bromhídrico, HBr
35. ¿Cuál de las siguientes sustancias es el ácido de Brønsted más débil?
a) $H_2S_2O_3$, $K_a = 0.3$ b) $H_2CrO_4$, $K_a = 9.6$ c) $H_3BO_3$, $K_a = 7.3 \times 10^{-10}$
d) $C_6H_5OH$, $K_a = 1.0 \times 10^{-10}$

## Factores que determinan las fuerzas relativas de ácidos y bases

36. Explique las siguientes observaciones:
    a) El $H_2SO_4$ es un ácido más fuerte que el $HSO_4^-$.
    b) El $HNO_3$ es un ácido más fuerte que el $HNO_2$.
    c) El $H_2S$ es un ácido más fuerte que el $H_2O$.
    d) El $H_2S$ es un ácido más fuerte que el $PH_3$.
37. Ordene las siguientes sustancias por fuerza ácida creciente.
    a) $H_2O$ b) HCl c) $CH_4$ d) $NH_3$
38. Ordene las siguientes sustancias por fuerza básica creciente.
    a) $NH_3$ b) $PH_3$ c) $H_2O$ d) $H_2S$
39. ¿Cuál de las siguientes sustancias es el ácido de Brønsted más fuerte?
    a) $H_3O^+$ b) HF c) $NH_3$ d) $NaHSO_4$ e) NaOH
40. ¿Cuál de las siguientes sustancias es el ácido de Brønsted más débil?
    a) $H_2Se$ b) $H_2S$ c) $H_2O$ d) $SH^-$ e) $OH^-$
41. ¿Cuál de las siguientes sustancias es el ácido de Brønsted más débil?
    a) $HClO_4$ b) $H_3PO_4$ c) $H_2CO_3$ d) $H_2SO_4$ e) $Al(OH)_3$
42. ¿Cuál de las siguientes sustancias es la base de Brønsted más fuerte?
    a) $NH_2^-$ b) $PH_2^-$ c) $CH_3^-$ d) $SiH_3^-$
43. ¿Cuál de las siguientes sustancias es la base de Brønsted más fuerte?
    a) $H_2O$ b) $SH^-$ c) $OH^-$ d) $S^{2-}$ e) $O^{2-}$
44. ¿Cuál de los siguientes ácidos tiene la base conjugada más fuerte?
    a) $H_2O$ b) $H_2S$ c) $NH_3$ d) $PH_3$ e) $CH_4$

## El pH como medida de las fuerzas relativas de ácidos y bases

45. ¿Qué sucede con la concentración de iones $H_3O^+$ cuando se agrega un ácido fuerte al agua? ¿Qué sucede con la concentración de iones $OH^-$? ¿Qué sucede con el pH de la solución?
46. ¿Qué sucede con la concentración de iones $OH^-$ cuando se agrega una base fuerte al agua? ¿Qué sucede con la concentración del ion $H_3O^+$? ¿Qué sucede con el pH de la solución?
47. ¿Cuál de las siguientes soluciones es la más ácida?
    a) Ácido acético 0.10 *M*, pH = 2.9
    b) Sulfuro de hidrógeno 0.10 *M*, pH = 4.1
    c) Acetato de sodio 0.10 *M*, pH = 8.4
    d) Amoniaco 0.10 *M*, pH = 11.1
48. ¿Cuál de las siguientes soluciones es la más ácida?
    a) $H_3PO_4$ 0.10 *M*, pH = 1.4
    b) $H_2PO_4^-$ 0.10 *M*, pH = 4.4
    c) $HPO_4^{2-}$ 0.10 *M*, pH = 9.3
    d) $PO_4^{3-}$ 0.10 *M*, pH = 12.0
49. ¿Cuál de los siguientes compuestos se podría disolver en agua, y su solución 0.10 *M* tendría un pH aproximado de 5?
    a) $NH_3$ b) NaCl c) HCl d) KOH e) $NH_4Cl$

## La química ácido-base del agua

50. Explique por qué las concentraciones de iones $H_3O^+$ y $OH^-$ en agua pura son iguales.
51. La disociación del agua es una reacción endotérmica:

$$2\ H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac) \qquad \Delta H^\circ = 55.84\ \text{kJ/mol}_{reac}$$

Aplique el principio de Le Châtelier para deducir lo que debe pasar a la fracción de moléculas de agua que se disocian en iones, a medida que aumenta la temperatura del agua.

52. Aplique el principio de Le Châtelier para explicar por qué al agregar un ácido o una base al agua, disminuye la disociación del agua.
53. Explique por qué es imposible que el agua esté en equilibrio cuando contiene grandes cantidades de iones $H_3O^+$ y $OH^-$ al mismo tiempo.

## pH y pOH

54. Calcule la cantidad aproximada de iones $H_3O^+$ y $OH^-$ en 1.00 mL de agua pura.
55. Calcule el pH y el pOH aproximados de una solución de HCl 0.035 *M*.
56. Calcule el pH y el pOH aproximado de una solución que contiene 0.568 g de HCl en 250 mL de solución.
57. Calcule las concentraciones aproximadas de iones $H_3O^+$ y $OH^-$ en una solución cuyo pH es 3.72.
58. Explique por qué el pH de una solución disminuye cuando aumenta la concentración de iones $H_3O^+$.

## Constantes de equilibrio de disociación de ácidos

59. ¿Cuáles de los siguientes factores influyen sobre el valor de $K_a$ de la disociación del ácido fórmico?

$$HCO_2H(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_2^-(ac) + H_3O^+(ac)$$

a) temperatura b) presión c) pH
d) la concentración inicial de $HCO_2H$
e) la concentración inicial de los iones $HCO_2^-$

60. ¿Cuál de las siguientes soluciones es la más ácida?
a) 0.10 *M* $CH_3CO_2H$, $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$
b) 0.10 *M* $HCO_2H$, $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$
c) 0.10 *M* $ClCH_2CO_2H$, $K_a = 1.4 \times 10^{-3}$
d) 0.10 *M* $Cl_2CHCO_2H$, $K_a = 5.1 \times 10^{-2}$

61. ¿Cuál de los siguientes compuestos es la base más fuerte?
a) $CH_3CO_2^-$ (para el $CH_3CO_2H$, $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)
b) $HCO_2^-$ (para el $HCO_2H$, $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$)
c) $ClCH_2CO_2^-$ (para el $ClCH_2CO_2H$, $K_a = 1.4 \times 10^{-3}$)
d) $Cl_2CHCO_2^-$ (para el $Cl_2CHCO_2H$, $K_a = 5.1 \times 10^{-2}$)

62. Ordene a los ácidos acético, cloroso, fluorhídrico y nitroso por fuerza creciente, si sus soluciones 0.10 *M* contienen las siguientes concentraciones de equilibrio:

| *Ácido* | *[HA]* | *[A⁻]* | *[H₃O⁺]* |
|---|---|---|---|
| HOAc | 0.099 *M* | 0.0013 *M* | 0.0013 *M* |
| HOClO | 0.072 *M* | 0.028 *M* | 0.028 *M* |
| HF | 0.092 *M* | 0.0081 *M* | 0.0081 *M* |
| $HNO_2$ | 0.093 *M* | 0.0069 *M* | 0.0069 *M* |

## Ácidos fuertes

63. ¿Cómo le explicaría a un muchacho que lleva química por primera vez que no es correcto suponer que el pH de una solución de HCl $10^{-8}$ *M* es 8?
64. Explique por qué la concentración de iones $H_3O^+$ en una solución de ácido fuerte depende de la concentración de la solución, pero no del valor de la $K_a$ del ácido.
65. Calcule el pH aproximado de una solución de ácido clorhídrico 0.056 *M*.
66. Con frecuencia, el ácido nítrico se considera entre los ácidos fuertes, como el sulfúrico y el clorhídrico. Calcule el pH del ácido nítrico 0.10 *M*, suponiendo que es un ácido fuerte y que se disocia por completo. Calcule el pH de la solución usando el valor de su $K_a$, que es 28.

## Hipótesis ocultas en los cálculos con ácidos débiles

67. Describa las dos hipótesis que se hacen con frecuencia en los problemas de equilibrio con ácidos débiles. Describa cómo se puede comprobar si las hipótesis son válidas en un cálculo determinado.
68. Explique por qué los métodos para calcular concentraciones de equilibrio de los componentes de una solución de ácido débil no se pueden usar con los ácidos fuertes o con los ácidos muy débiles.

## Factores que influyen sobre la concentración de iones $H_3O^+$ en soluciones de ácidos débiles

69. Explique por qué la concentración de iones $H_3O^+$ en una solución de ácido débil depende tanto del valor de $K_a$ del ácido como de la concentración del ácido.
70. ¿Cuál de las siguientes soluciones tiene la mayor concentración de iones $H_3O^+$?
    a) HOAc 0.10 *M* b) HOAc 0.010 *M* c) HOAc 0.0010 *M*

## Ácidos débiles

71. Calcule el porcentaje aproximado de moléculas de HOAc que se disocian en soluciones de ácido acético 0.10 *M*, 0.010 *M* y 0.0010 *M*. ¿Qué sucede con el porcentaje de ionización cuando la disolución es más diluida? Para el HOAc, $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$.
72. El ácido fórmico ($HCO_2H$) se preparó por primera vez por destilación destructiva de hormigas. De hecho, fórmico proviene de *formi*, que en latín quiere decir hormigas. Calcule las concentraciones aproximadas de $HCO_2H$, $HCO_2^-$ y $H_3O^+$ en una solución de ácido fórmico 0.100 *M* en agua. Para el $HCO_2H$, $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$.
73. El cianuro de hidrógeno, HCN, es un gas que se disuelve en agua y forma ácido cianhídrico. Calcule las concentraciones aproximadas de $H_3O^+$, HCN y $CN^-$ en una solución de ácido cianhídrico 0.174 *M*. Para el HCN, $K_a = 6 \times 10^{-10}$.
74. El primer desinfectante que usó Joseph Lister se llamó *ácido carbólico*, y hoy se le llama *fenol* y se abrevia Ph. Calcule la concentración aproximada de iones $H_3O^+$ en una solución de fenol (PhOH) 0.0167 *M*. Para el PhOH, $K_a = 1.0 \times 10^{-10}$.
75. Calcule la concentración aproximada de ácido acético que produce una concentración de iones $H_3O^+$ igual a $2.0 \times 10^{-3}$ *M*. Para el HOAc, $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$.
76. Calcule el valor de $K_a$ del ácido ascórbico, o vitamina C, si se disocia el 2.8% de sus moléculas en una solución 0.100 *M*.
77. Calcule el valor de $K_a$ del ácido nitroso ($HNO_2$) si una solución 0.100 *M* se disocia en 7.1%.

## Bases

78. ¿Cuál de las siguientes ecuaciones describe en forma correcta la relación entre la $K_b$ del ion formiato, $HCO_2^-$, y la $K_a$ del ácido fórmico, $HCO_2H$?
    a) $K_a = K_w \times K_a$ b) $K_b = K_a/K_w$ c) $K_b = K_w/K_a$
    d) $K_b = K_w + K_a$ e) $K_b = K_w - K_a$
79. Use la relación entre la $K_a$ de un ácido y la $K_b$ de su base conjugada para explicar por qué los ácidos fuertes tienen bases conjugadas débiles, y los ácidos débiles tienen bases conjugadas fuertes.
80. Calcule las concentraciones aproximadas de $HCO_2H$ y de iones $OH^-$ y $HCO_2^-$ en una solución que contiene 0.020 mol de formiato de sodio, $NaHCO_2$, en 250 mL. Para el $HCO_2H$, $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$.
81. Calcule las concentraciones aproximadas de $OH^-$, HOBr y $OBr^-$ en una solución que contiene 0.050 mol de hipobromito de sodio, NaOBr, en 500 mL. Para el HOBr, $K_a = 2.4 \times 10^{-9}$.
82. Calcule el pH aproximado de una solución de NaOAc 0.756 *M*. Para el HOAc, $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$.
83. Una solución de $NH_3$ en agua se llama amoniaco acuoso o hidróxido de amonio. Use el valor de $K_b$ de la siguiente reacción para explicar por qué el mejor nombre es amoniaco acuoso.

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \qquad K_b = 1.8 \times 10^{-5}$$

84. A 25°C se ioniza el 6.8% de metilamina, $CH_3NH_2$, en su solución acuosa 0.10 *M*.

$$CH_3NH_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3NH_3^+(ac) + OH^-(ac)$$

    Calcule $K_b$ de la metilamina. ¿Es la metilamina una base más fuerte o más débil que el amoniaco?
85. ¿Cuál es la molaridad de una solución acuosa de amoniaco cuya concentración de iones $OH^-$ es $1.0 \times 10^{-3}$ *M*?
86. ¿Cuál es el pH de una solución de metilamina 0.10 *M*? Vea el problema 84.
87. Calcule $K_b$ de la hidrazina, $H_2NNH_2$, si el pH de una solución acuosa 0.10 *M* de esta sustancia, que es combustible de cohetes, es 10.54.
88. Calcule el pH aproximado de una solución acuosa de acetato de calcio, $Ca(OAc)_2$, 0.016 *M*. Para el HOAc, $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$.

## Soluciones amortiguadoras, capacidad amortiguadora y curvas de pH de titulación

89. Explique cómo las soluciones amortiguadoras resisten los cambios de pH.
90. Explique por qué una mezcla de HOAc y NaOAc es una solución amortiguadora ácida, pero una mezcla de $NH_3$ y $NH_4Cl$ es una solución amortiguadora básica. Para el HOAc, $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$; para el $NH_4^+$, $K_a = 5.6 = \times 10^{-10}$.
91. ¿Cuál de las siguientes mezclas es la mejor solución amortiguadora?
    a) HCl y NaCl b) NaOAc y $NH_3$ c) HOAc y $NH_4Cl$
    d) NaOAc y $NH_4Cl$ e) $NH_3$ y $NH_4Cl$
92. ¿Cuál de las siguientes soluciones es un amortiguador ácido?
    a) HCl 0.10 *M* y NaOH 0.10 *M*
    b) HCl 0.10 *M* y NaCl 0.10 *M*
    c) $HCO_2H$ 0.10 *M* y $NaHCO_2$ 0.10 *M*
    d) $NH_3$ 0.10 *M* y $NH_4Cl$ 0.10 *M*

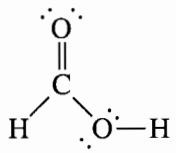
93. ¿Cuál de las siguientes soluciones es una solución amortiguadora básica?
    a) HCl 0.10 *M* y NaOH 0.10 *M*
    b) HCl 0.10 *M* y NaCl 0.10 *M*
    c) $HCO_2H$ 0.10 *M* y $NaHCO_2$ 0.10 *M*
    d) $NH_3$ 0.10 *M* y $NH_4Cl$ 0.10 *M*
94. ¿Cuál es la mejor manera de aumentar la capacidad de una solución amortiguadora preparada disolviendo $NaHCO_2$ en una solución acuosa de $HCO_2H$?
    a) Aumentar la concentración de $HCO_2H$.
    b) Aumentar la concentración de $NaHCO_2$.
    c) Aumentar las concentraciones de $HCO_2H$ y de $NaHCO_2$ al mismo tiempo.
    d) Aumentar la relación de las concentraciones de $HCO_2H$ entre la de $NaHCO_2$.
    e) Aumentar la relación de las concentraciones de $NaHCO_2$ entre la de $HCO_2H$.
95. Determine el pH aproximado de un amortiguador que es una solución de ácido fórmico 0.10 *M* y formiato de sodio 0.10 *M*.
96. Calcule el pH aproximado de un amortiguador que contiene amoniaco 0.10 *M* y cloruro de amonio 0.1 *M*.
97. Calcule el pH aproximado de un amortiguador que contiene 15 g de ácido benzoico y 10 g de benzoato de sodio en agua para formar 1.0 litro de solución.
98. Describa con detalle el experimento con el que mediría el valor de $K_a$ del ácido fórmico, $HCO_2H$.
99. Trace un esquema de la curva de titulación de $NH_3$ 0.10 *M* ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$) al reaccionar con solución de HCl 0.10 *M*. Identifique el punto de equivalencia, el punto final y el punto en el que la concentración de iones $OH^-$ es igual a la $K_b$ de la base.

## Problemas integrados

100. Explique por qué el agua pura de lluvia, sin contaminar, tiene un pH de 5.6. Explique por qué al hervir el agua para expulsar el $CO_2$ se eleva su pH. Explique por qué la presencia de $SO_2$, $SO_3$, NO, $NO_2$ y compuestos parecidos en la atmósfera origina la lluvia ácida.
101. El 10 de abril de 1974 se midió el pH de la lluvia en Pitlochny, Escocia, y fue de 2.4. Calcule la concentración de iones $H_3O^+$ de la lluvia y compárela con la de una solución de ácido acético 0.10 *M*, cuyo pH es de 2.9.
102. ¿Cuáles de las siguientes expresiones son ciertas para una solución de $CH_3COOH$ 1.0 *M* en agua? Se trata de un ácido débil. Explique lo erróneo de las expresiones incorrectas.
    a) pH = 1.00
    b) $[H_3O^+] >> [CH_3COO^-]$
    c) $[H_3O^+] = [CH_3COO^-]$
    d) pH < 1.00
103. ¿Cuáles de las siguientes expresiones son ciertas para una solución de HCl 0.1 *M* en agua? Es un ácido fuerte. Explique lo incorrecto de las demás expresiones.
    a) $[Cl^-] > [H_3O^+]$
    b) pH = 0.00
    c) $[H_3O^+] = 1.0\ M$
    d) $[HCl] = 1.0\ M$
104. ¿Cuáles de las siguientes expresiones son ciertas para una solución de $NH_3$ 1.0 *M* en agua? El $NH_3$ es una base débil. Explique lo incorrecto en las demás expresiones.
    a) $[OH^-] = [H_3O^+]$
    b) $[NH_4^+] = [OH^-]$

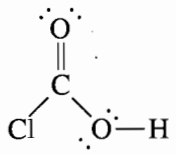
c) pH < 7.00
d) $[NH_3] = 1.0\ M$

105. El pH de una solución de ácido fórmico 0.10 *M* es 2.37.



*Ácido fórmico*

a) ¿Cuál de los dos hidrógenos de la estructura del ácido fórmico es el "ácido"? Explique por qué.
b) Escriba una ecuación química que describa lo que sucede cuando se agrega ácido fórmico al agua.
c) Calcule la $K_a$ del ácido fórmico.
d) Estime el pH de una solución 0.10 *M* del siguiente ácido en agua. Explique su estimación.

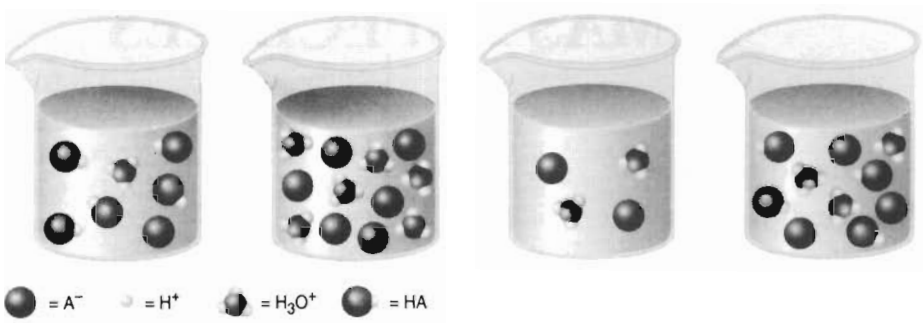


106. La metilamina, $CH_3NH_2$, es una base débil, con $K_b = 3.6 \times 10^{-4}$.
a) Escriba una ecuación química que describa lo que sucede cuando se agrega metilamina al agua.
b) ¿Cuál es el pOH de una solución de metilamina 0.10 *M*?
c) ¿Cuál es el pH de una solución de metilamina 0.10 *M*?

107. Clasifique las siguientes soluciones por pH creciente. Explique sus deducciones.
a) $HOBrO_2$ 0.10 *M*
b) HOBrO 0.10 *M*
c) HBr 0.10 *M*
d) NaBr 0.10 *M*
e) $NaBrO_2$ 0.10 *M*
f) $NaBrO_3$ 0.10 *M*

108. Describa qué es una solución neutra, en términos de características ácido-base. La $K_w$ de la autohidrólisis del $H_2O$ es $1 \times 10^{-14}$ a temperatura ambiente, 25°C, y a la temperatura del organismo humano, 37°C, es $2.5 \times 10^{-14}$.
a) Describa la diferencia cuantitativa en la autohidrólisis del agua pura a 25°C y a 37°C.
b) Determine el pH aproximado del agua pura a 25°C y a 37°C.
c) Describa de nuevo lo que es una solución neutra. ¿Es la misma descripción que presentó al principio del problema?

109. Determine la correspondencia entre cada punto de los siguientes y su representación correcta. No se muestran las moléculas de agua. Explique sus deducciones.
   a) una solución diluida de un ácido fuerte
   b) una solución concentrada de un ácido débil
   c) un buen amortiguador




110. Cuando se disuelve en agua el $NH_4Cl$, existen en la solución las siguientes especies: $NH_4^+$, $Cl^-$, $H_2O$, $OH^-$, $H_3O^+$ y $NH_3$. Use los símbolos <<, < y ≈ para ordenar las especies por concentración creciente en la solución.

111. El H*B* es un ácido débil que se puede representar como ○●, donde ● representa a $B^-$ y ○ representa al $H^+$. Encuentre la correspondencia de la base conjugada de H*B* y el ácido conjugado de H*B* con su representación esquemática correcta.
   a) ○●○
   b) ●○●
   c) ●
   d) ●○●○
   e) ○

CAPÍTULO

# 11

# TEMAS ESPECIALES

11A.1 Ácidos dipróticos
11A.2 Bases dipróticas
11A.3 Ácidos tripróticos
11A.4 Compuestos que pueden ser ácidos o bases

## 11A.1 ÁCIDOS DIPRÓTICOS

Los problemas de equilibrio de ácido que hemos descrito hasta ahora se han enfocado hacia una familia de compuestos llamados **ácidos monopróticos**. Cada molécula de ácido monoprótico tiene un solo ion $H^+$, o protón, que puede donar cuando actúa como ácido de Brønsted. El ácido clorhídrico, HCl, el ácido acético, $CH_3CO_2H$ o HOAc, y el ácido nítrico, $HNO_3$, son ácidos monopróticos.

Hay algunos ácidos importantes que se pueden clasificar como **ácidos polipróticos**, y pueden perder más de un ion $H^+$ cuando actúan como ácidos de Brønsted. Los **ácidos dipróticos**, como el sulfúrico, $H_2SO_4$, el carbónico, $H_2CO_3$, el sulfhídrico, $H_2S$, el crómico, $H_2CrO_4$ y el oxálico, $H_2C_2O_4$ tienen dos átomos de hidrógeno ácido. Los **ácidos tripróticos**, como el ácido fosfórico, $H_3PO_4$, y el cítrico, $C_6H_8O_7$, tienen tres.

Por lo general hay una gran diferencia entre las facilidades con las que los ácidos polipróticos pierden su primer y segundo protones, o su segundo y tercero. Cuando se dice que el ácido sulfúrico es un ácido fuerte, se puede suponer que pierde sus dos protones al reaccionar con el agua. Esta hipótesis no es válida. El sulfúrico es un ácido fuerte porque la $K_a$ de la pérdida del primer protón es mucho mayor que 1. En consecuencia, se puede suponer que prácticamente todas las moléculas de $H_2SO_4$ en solución acuosa pierden el primer protón y forman $HSO_4^-$, que es el ion monohidrogensulfato:

$$H_2SO_4(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + HSO_4^-(ac) \qquad K_{a1} = 1 \times 10^3$$

Pero la $K_a$ de la pérdida del segundo protón sólo vale $10^{-2}$, por lo que sólo el 10% de las moléculas de $H_2SO_4$ en una solución 1 *M* pierde un segundo protón:

$$HSO_4^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) \qquad K_{a2} = 1.2 \times 10^{-2}$$

El $H_2SO_4$ sólo pierde ambos iones $H^+$ cuando reacciona con una base más fuerte que el agua, como por ejemplo el amoniaco.

La tabla 11A.1 contiene valores de $K_a$ para algunos ácidos polipróticos comunes. La gran diferencia entre los valores de $K_a$ para la pérdida sucesiva de protones de un ácido poliprótico tiene importancia, porque significa que se puede suponer que los ácidos se disocian en etapas sucesivas, y esa hipótesis se llama **disociación en etapas**.

**TABLA 11A.1 Constantes de equilibrio de disociación de ácidos polipróticos comunes**

| *Ácido* | $K_{a1}$ | $K_{a2}$ | $K_{a3}$ |
|---|---|---|---|
| Ácido sulfúrico ($H_2SO_4$) | $1.0 \times 10^{3}$ | $1.2 \times 10^{-2}$ | |
| Ácido crómico ($H_2CrO_4$) | 9.6 | $3.2 \times 10^{-7}$ | |
| Ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) | $5.4 \times 10^{-2}$ | $5.4 \times 10^{-5}$ | |
| Ácido sulfuroso ($H_2SO_3$) | $1.7 \times 10^{-2}$ | $6.4 \times 10^{-8}$ | |
| Ácido fosfórico ($H_3PO_4$) | $7.1 \times 10^{-3}$ | $6.3 \times 10^{-8}$ | $4.2 \times 10^{-13}$ |
| Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) | $7.5 \times 10^{-4}$ | $1.7 \times 10^{-5}$ | $4.0 \times 10^{-7}$ |
| Ácido carbónico ($H_2CO_3$) | $4.5 \times 10^{-7}$ | $4.7 \times 10^{-11}$ | |
| Sulfuro de hidrógeno ($H_2S$) | $1.0 \times 10^{-7}$ | $1.3 \times 10^{-13}$ | |

Veamos la consecuencia de suponer que los ácidos polipróticos pierden protones en forma sucesiva, examinando las propiedades químicas de una solución saturada de $H_2S$ en agua. El sulfuro de hidrógeno es el gas maloliente responsable del olor de los huevos podridos. Sin embargo, es una excelente fuente del ion $S^{2-}$, por lo que se usa mucho en los laboratorios de química elemental. Es un ácido débil, que se disocia en etapas. Algunas de las moléculas de $H_2S$ pierden un protón en la primera etapa, y forman $HS^-$, es decir, ion monohidrogensulfuro.

$$\text{Primera etapa} \quad H_2S(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + HS^-(ac)$$

Una pequeña fracción de los iones $HS^-$ formados en la reacción sigue disociándose y pierde el $H^+$ adicional en una segunda etapa.

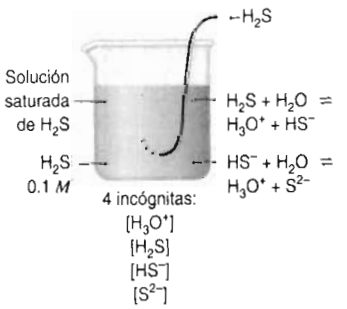
$$\text{Segunda etapa} \quad HS^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + S^{2-}(ac)$$

Como en la reacción hay dos etapas, podemos formular dos ecuaciones de constante de equilibrio:

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} = 1.0 \times 10^{-7}$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1.3 \times 10^{-13}$$

Aunque cada una de las ecuaciones contiene tres términos, sólo hay cuatro incógnitas: $[H_3O^+]$, $[H_2S]$, $[HS^-]$ y $[S^{2-}]$, porque los términos $[H_3O^+]$ y $[HS^-]$ aparecen en ambas ecuaciones. El término $[H_3O^+]$ representa la concentración total de ion $H_3O^+$ que se produce en ambas etapas, por lo que debe tener el mismo valor en ambas ecuaciones. De igual manera, el término $[HS^-]$, que representa equilibrio entre los iones $HS^-$ que se forman en la primera etapa y los que se consumen en la segunda etapa, debe tener el mismo valor en ambas ecuaciones.



Para calcular cuatro incógnitas se necesitan cuatro ecuaciones. Ya contamos con dos: las de $K_{a1}$ y de $K_{a2}$. Debemos deducir dos ecuaciones más, o hacer un par de hipótesis que generen dos ecuaciones. Podemos basar una hipótesis en el hecho que el valor de $K_{a1}$ del $H_2S$ es casi un millón de veces mayor que el de $K_{a2}$:

$$K_{a1} >> K_{a2}$$

Esto quiere decir que sólo una pequeña fracción de iones $HS^-$ que se forman en la primera etapa continúa disociándose en la segunda. Si eso es cierto, la mayor parte de los iones $H_3O^+$ de la solución provienen de la disociación del $H_2S$, y la mayor parte de los iones $HS^-$ que se forman en esta reacción quedan en solución. En consecuencia, se puede suponer que las concentraciones de iones $H_3O^+$ y $HS^-$ son más o menos iguales.

$$\text{Primera hipótesis} \qquad [H_3O^+] \approx [HS^-]$$

Necesitamos una ecuación más, y en consecuencia una hipótesis más. Vemos que el $H_2S$ es un ácido débil, con $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-7}$ y $K_{a2} = 1.3 \times 10^{-13}$. Por lo anterior, podemos suponer que la mayor parte del $H_2S$ que se disuelve en agua seguirá presente cuando la solución llegue al equilibrio. En otras palabras, podemos suponer que la concentración de equilibrio del $H_2S$ es aproximadamente igual a la concentración inicial. Como una solución saturada de $H_2S$ en agua tiene una concentración inicial aproximada de 0.10 *M*, se puede resumir como sigue la segunda hipótesis:

$$\text{Segunda hipótesis } [H_2S] \approx 0.10\ M$$

Ya tenemos cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas:

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} = 1.0 \times 10^{-7}$$
$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1.3 \times 10^{-13}$$
$$[H_3O^+] \approx [HS^-]$$
$$[H_2S] \approx 0.10\ M$$

Como siempre hay una sola solución cuando se tienen cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas, ya podemos calcular las concentraciones de $H_3O^+$, $H_2S$, $HS^-$ y $S^{2-}$ en el equilibrio, en una solución saturada de $H_2S$ en agua.

En vista de que $K_{a1}$ es mucho más grande que $K_{a2}$ para este ácido, podemos invocar la hipótesis de disociación en etapas. Suponemos que se puede trabajar con la ecuación de equilibrio de la primera etapa sin tomar en cuenta, por el momento, la segunda. Por tanto, comenzamos con la ecuación de $K_{a1}$:

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} = 1.0 \times 10^{-7}$$

Ahora podemos invocar una de nuestras hipótesis:

$$[H_2S] \approx 0.10\ M$$

Al sustituir esta aproximación en la ecuación de $K_{a1}$ se obtiene lo siguiente:

$$\frac{[H_3O^+][HS^-]}{[0.10]} \approx 1.0 \times 10^{-7}$$

A continuación podemos invocar la otra hipótesis:

$$[H_3O^+] \approx [HS^-] \approx \Delta C$$

Sustituyendo esa aproximación en la ecuación de $K_{a1}$ se obtiene lo siguiente:

$$\frac{[\Delta C][\Delta C]}{[0.10]} \approx 1.0 \times 10^{-7}$$

Ahora resolvemos la ecuación aproximada para $\Delta C$.

$$\Delta C \approx 1.0 \times 10^{-4}$$

Si nuestras hipótesis son válidas, habremos recorrido las tres cuartas partes del camino hacia la respuesta. Conocemos las concentraciones de $H_2S$, $H_3O^+$ y $HS^-$:

$$[H_2S] \approx 0.10\ M$$
$$[H_3O^+] \approx [HS^-] \approx 1.0 \times 10^{-4}\ M$$

Habiendo extraído los valores de las tres incógnitas de la primera expresión de equilibrio, volvemos a la segunda expresión de equilibrio.

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1.3 \times 10^{-13}$$

Sustituimos los valores conocidos de las concentraciones de iones $H_3O^+$ y $HS^-$, y se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{[\cancel{1.0 \times 10^{-4}}][S^{2-}]}{[\cancel{1.0 \times 10^{-4}}]} = 1.3 \times 10^{-13}$$

Como las concentraciones de equilibrio de los iones $H_3O^+$ y $HS^-$ son más o menos iguales, la concentración de iones $S^{2-}$ en el equilibrio es aproximadamente igual al valor de la $K_{a2}$ de este ácido:

$$[S^{2-}] \approx 1.3 \times 10^{-13}\ M$$

Ya es tiempo de comprobar nuestras hipótesis. ¿Es pequeña la disociación del $H_2S$ en comparación con la concentración inicial? Sí. Las concentraciones de iones $HS^-$ y $H_3O^+$ obtenidas con los cálculos son $1.0 \times 10^{-4}\ M$, número que es igual al 0.1% de la concentración inicial de $H_2S$. Por consiguiente, es válida la siguiente hipótesis:

$$[H_2S] \approx 0.10\ M$$

La diferencia entre las concentraciones de iones $S^{2-}$ y $HS^-$, ¿es suficientemente grande como para permitirnos suponer que esencialmente todos los iones $H_3O^+$ en equilibrio se forman en la primera etapa, y que esencialmente todos los iones $HS^-$ que se formaron en esta etapa quedan en solución? Sí. La concentración de iones $S^{2-}$ que se obtuvo en el cálculo es $10^9$ veces menor que la de iones $HS^-$. Por lo anterior, nuestra segunda hipótesis también es válida:

$$[H_3O^+] \approx [HS^-]$$

Así podemos resumir las concentraciones de los diversos componentes del equilibrio en la forma siguiente:

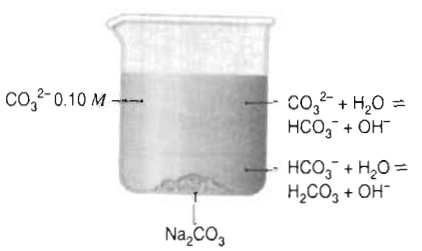
$$[H_2S] \approx 0.10\ M$$
$$[H_3O^+] \approx [HS^-] \approx 1.0 \times 10^{-4}\ M$$
$$[S^{2-}] \approx 1.3 \times 10^{-13}\ M$$

## 11A.2 BASES DIPRÓTICAS

Los métodos que usamos con los ácidos dipróticos se pueden ampliar a las bases dipróticas. El único desafío es calcular los valores de las $K_b$ de la base. Supongamos que se nos plantea el siguiente problema:

*Calcular las concentraciones de iones $H_2CO_3$, $HCO_3^-$, $CO_3^{2-}$ y $OH^-$ en equilibrio, en una solución que al principio contiene $Na_2CO_3$ 0.10 M. Para el $H_2CO_3$, $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$ y $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$.*

El carbonato de sodio se disocia en sus iones al disolverse en agua.




$$Na_2CO_3(ac) \xrightarrow{H_2O} 2\ Na^+(ac) + CO_3^{2-}(ac)$$

El ion carbonato actúa, entonces, como una base frente al agua, toma un par de electrones, uno por uno, y forma el ion bicarbonato, $HCO_3^-$, y por último el ácido carbónico, $H_2CO_3$.

$$CO_3^{2-}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(ac) + OH^-(ac) \qquad K_{b1} = ?$$
$$HCO_3^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac) + OH^-(ac) \qquad K_{b2} = ?$$

El primer paso para resolver el problema es la determinación de los valores de $K_{b1}$ y $K_{b2}$ del ion carbonato. Comencemos comparando las ecuaciones de $K_b$ de ese ion, con las de $K_a$ del ácido carbónico:

$$K_{b1} = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]} \qquad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$
$$K_{b2} = \frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]} \qquad K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

Las ecuaciones de $K_{b1}$ y $K_{a2}$ tienen algo en común: ambas dependen de las concentraciones de los iones $HCO_3^-$ y $CO_3^{2-}$. Las expresiones para $K_{b2}$ y $K_{a1}$ también tienen algo en común: dependen de las concentraciones de $HCO_3^-$ y $H_2CO_3$. Por consiguiente, podemos calcular $K_{b1}$ a partir de $K_{a2}$, y $K_{b2}$ a partir de $K_{a1}$.

Comencemos multiplicando numerador y denominador en la ecuación de $K_{a1}$ por la concentración de iones $OH^-$, para introducir el término en $[OH^-]$:

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \times \frac{[OH^-]}{[OH^-]}$$

A continuación reordenamos la ecuación como sigue:

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3][OH^-]} \times [H_3O^+][OH^-]$$

El primer término de la ecuación es el inverso de la ecuación de $K_{b2}$, y el segundo es la ecuación de $K_w$.

$$K_{a1} = \frac{1}{K_{b2}} \times K_w$$

Rearreglamos la ecuación como sigue:

$$K_{a1}K_{b2} = K_w$$

De igual forma podemos multiplicar numerador y denominador de la ecuación de $K_{a2}$ por la concentración de iones $OH^-$:

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \times \frac{[OH^-]}{[OH^-]}$$

Al reordenar los factores se llega a la siguiente ecuación:

$$K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-][OH^-]} \times [H_3O^+][OH^-]$$

El primer término en la ecuación es el inverso de $K_{b1}$, y el segundo es igual a $K_w$:

$$K_{a2} = \frac{1}{K_{b1}} \times K_w$$

De esta manera, la ecuación se puede reordenar como sigue:

$$K_{a2}K_{b1} = K_w$$

Ya podemos calcular los valores de $K_{b1}$ y $K_{b2}$ del ion carbonato:

$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1.0 \times 10^{-4}}{4.7 \times 10^{-11}} = 2.1 \times 10^{-4}$$

$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1.0 \times 10^{-4}}{4.5 \times 10^{-7}} = 2.2 \times 10^{-8}$$

Quedamos listos para los cálculos. Comenzaremos con la ecuación de $K_{b1}$, porque el ion $CO_3^{2-}$ es la base más fuerte en la solución, y en consecuencia es la mejor fuente de iones $OH^-$:

$$K_{b1} = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]}$$

La diferencia entre $K_{b1}$ y $K_{b2}$ para el ion carbonato es de suficiente magnitud como para indicar que la mayor parte de los iones $OH^-$ provienen de la primera etapa, y la mayor parte de los iones $HCO_3^-$ que se forman en la reacción permanecen en la solución:

$$[OH^-] \approx [HCO_3^-] \approx \Delta C$$

El valor de $K_{b1}$ es suficientemente pequeño y se puede suponer que $\Delta C$ es pequeña en comparación con la concentración inicial del ion carbonato. Si esto es cierto, la concentración de iones $CO_3^{2-}$ en el equilibrio será aproximadamente igual a la concentración inicial de $Na_2CO_3$, que es 0.10 $M$, de acuerdo con el enunciado del problema.

$$[CO_3^{2-}] \approx 0.10\ M$$

Al sustituir lo anterior en la ecuación de $K_{b1}$ se obtiene el siguiente resultado:

$$\frac{[\Delta C][\Delta C]}{[0.10]} \approx 2.1 \times 10^{-4}$$

Ya se puede despejar $\Delta C$ de la ecuación aproximada:

$$\Delta C \approx 0.0046\ M$$

A continuación, con este valor de $\Delta C$ se calculan las concentraciones de equilibrio de los iones $OH^-$, $HCO_3^-$ y $CO_3^{2-}$:

$$[CO_3^{2-}] \approx 0.10\ M$$
$$[OH^-] \approx [HCO_3^-] \approx \Delta C \approx 0.0046\ M$$

Ahora pasemos a la ecuación de $K_{b2}$:

$$K_{b2} = \frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]}$$

Sustituimos lo que se conoce de las concentraciones de los iones $OH^-$ y $HCO_3^-$, para llegar a lo siguiente:

$$\frac{[H_2CO_3][\cancel{0.0046}]}{[\cancel{0.0046}]} \approx 2.2 \times 10^{-8}$$

Según esta ecuación, la concentración de $H_2CO_3$ en equilibrio es aproximadamente igual a la $K_{b2}$ del ion carbonato.

$$[H_2CO_3] \approx 2.2 \times 10^{-8}\ M$$

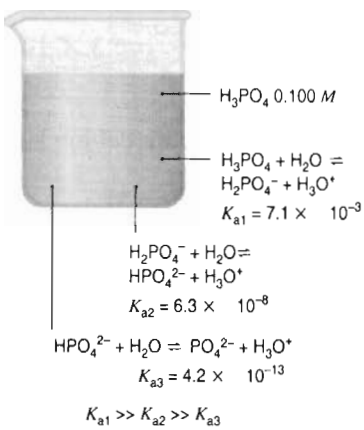
Resumiremos los resultados de nuestros cálculos, para poder probar las hipótesis que hicimos, con las que se generaron esos resultados.

$$[CO_3^{2-}] \approx 0.10\ M$$
$$[OH^-] \approx [HCO_3^-] \approx 4.5 \times 10^{-3}\ M$$
$$[H_2CO_3] \approx 2.2 \times 10^{-8}\ M$$

Todas las hipótesis son válidas. El grado de la reacción entre el ion $CO_3^{2-}$ y el agua, para formar el ion $HCO_3^-$, es menos del 5% de la concentración inicial del $Na_2CO_3$. Además, la mayor parte de los iones $OH^-$ provienen de la primera etapa, y la mayor parte de los iones $HCO_3^-$ que se formaron en la primera etapa permanece en solución.

## 11A.3 ÁCIDOS TRIPRÓTICOS

Se pueden aplicar a los ácidos tripróticos las técnicas que usamos para manejar los problemas de equilibrio de ácidos y bases dipróticas. Para ilustrar esto, vamos a calcular las concentraciones de $H_3O^+$, $H_3PO_4$, $H_2PO_4^-$, $HPO_4^{2-}$ y $PO_4^{3-}$ en equilibrio, en una solución de $H_3PO_4$ 0.100 $M$, para la cual $K_{a1} = 7.1 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$ y $K_{a3} = 4.2 \times 10^{-13}$.




Supongamos que el ácido se disocia en etapas, y analicemos la primera, que es la reacción más extensa:

$$H_3PO_4(ac) + H_2O(l) \xrightleftharpoons{K_{a1}} H_2PO_4^-(ac) + H_3O^+(ac)$$
$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} 7.1 \times \quad 10^{-3}$$

Ahora supondremos que la diferencia entre $K_{a1}$ y $K_{a2}$ es suficientemente grande como para que la mayor parte de los iones $H_3O^+$ provengan de la primera etapa, y la mayor parte de los iones $H_2PO_4^-$ que se formaron en ella permanezcan en solución:

$$[H_3O^+] \approx [H_2PO_4^-] \approx \Delta C$$

Sustituyendo esto en la ecuación de $K_{a1}$ se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{[\Delta C][\Delta C]}{[0.100 - \Delta C]} \approx 7.1 \times 10^{-3}$$

La hipótesis de que $\Delta C$ es pequeña en comparación con la concentración inicial del ácido no es válida en este problema. Pero en realidad no la necesitamos, porque podemos usar la fórmula cuadrática para resolver la ecuación, y el resultado es

$$\Delta C = 0.023\ M$$

A continuación usamos el valor de $\Delta C$ para obtener la siguiente información:

$$[H_3PO_4] \approx 0.100 - \Delta C \approx 0.077\ M$$
$$[H_3O^+] \approx [H_2PO_4^-] \approx 0.023\ M$$

Ahora pasamos al segundo ácido más fuerte en la solución:

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6.3 \times 10^{-8}$$

Sustituimos lo que conocemos de las concentraciones de los iones $H_3O^+$ y $H_2PO_4^-$ en la ecuación, y llegamos a lo siguiente:

$$\frac{[0.023][HPO_4^{2-}]}{[0.023]} = 6.3 \times 10^{-8}$$

Si nuestras hipótesis son correctas, la concentración del ion $HPO_4^{2-}$ en la solución es igual a $K_{a2}$.

$$[HPO_4^{2-}] \approx 6.3 \times 10^{-8}$$

Sólo nos queda una ecuación más, la del equilibrio del ácido más débil en la solución:

$$K_{a3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4.2 \times 10^{-13}$$

Sustituimos lo que conocemos de las concentraciones de los iones $H_3O^+$ y $HPO_4^{2-}$, y llegamos así a la siguiente ecuación:

$$\frac{[0.023][PO_4^{3-}]}{[6.3 \times 10^{-8}]} \approx 4.2 \times 10^{-13}$$

De aquí se puede despejar la concentración del ion fosfato en el equilibrio:

$$[PO_4^{3-}] \approx 1.2 \times 10^{-18}\ M$$

Resumimos los resultados de los cálculos, para ayudarnos a comprobar las hipótesis que hicimos en el camino:

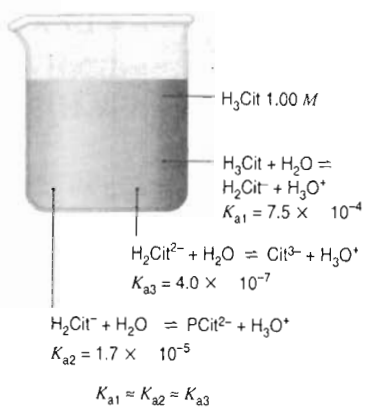
$$[H_3PO_4] \approx 0.077\ M$$
$$[H_3O^+] \approx [H_2PO_4^-] \approx 0.023\ M$$
$$[HPO_4^{2-}] \approx 6.3 \times 10^{-8}\ M$$
$$[PO_4^{3-}] \approx 1.2 \times 10^{-18}\ M$$

La única aproximación que usamos al resolver el problema fue que el ácido se disocia en una etapa cada vez. La diferencia entre las concentraciones de los iones $H_2PO_4^-$ y $HPO_4^{2-}$, ¿es lo suficientemente grande para justificar la hipótesis que prácticamente todos los iones $H_3O^+$ se originan en la primera etapa? Sí. ¿Es lo suficientemente grande como para justificar la hipótesis que prácticamente todo el $H_2PO_4^-$ que se formó en el primer paso permanece en solución? Sí.

Puede ser que el lector no se vuelva a encontrar un ejemplo de un ácido poliprótico para el que la diferencia entre los valores sucesivos de $K_a$ sea demasiado pequeña como para permitir la hipótesis de disociación en etapas. Esta hipótesis funciona, aun en los casos en que cabría esperar que fallara.

## Ejercicio 11A.1

Calcule las concentraciones de iones $H_3O^+$, $H_3Cit$, $H_2Cit^-$, $HCit^{2-}$ y $Cit^{3-}$ en una solución de ácido cítrico 1.00 *M*. Para este ácido, $H_3Cit$, $K_{a1} = 7.5 \times 10^{-4}$, $K_{a2} = 1.7 \times 10^{-5}$ y $K_{a3} = 4.0 \times 10^{-7}$.




**Solución**

A primera vista, parecería que $K_{a1}$, $K_{a2}$ y $K_{a3}$ del ácido están demasiado próximas entre sí para poder suponer una disociación en etapas. La única forma de asegurarlo es intentar la hipótesis y ver si funciona. Comenzaremos con la ecuación de la primera etapa:

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][H_2Cit^-]}{[H_3Cit]} = 7.5 \times 10^{-4}$$

Aun cuando dudemos de su validez, supongamos que la mayor parte de los iones $H_3O^+$ en el equilibrio provienen del ácido cítrico. También supongamos que la mayor parte de los iones $H_2Cit^-$ que se forman en la primera etapa permanecen en solución.

Si las hipótesis son válidas, las concentraciones de los iones $H_3O^+$ y $H_2Cit^-$ en el equilibrio son iguales:

$$[H_3O^+] \approx [H_2Cit^-] \approx \Delta C$$

Sustituimos lo anterior en la ecuación de $K_{a1}$ y llegamos a lo siguiente:

$$\frac{[\Delta C][\Delta C]}{[H_3Cit]} \approx 7.5 \times 10^{-4}$$

Como el ácido cítrico es débil, podemos suponer que la concentración de las moléculas no disociadas de $H_3Cit$ en equilibrio es aproximadamente igual a la concentración inicial del ácido:

$$[H_3Cit] \approx 1.00\ M$$

Sustituimos lo anterior en la ecuación de $K_{a1}$ y llegamos al siguiente resultado:

$$\frac{[\Delta C][\Delta C]}{[1.00]} \approx 7.5 \times 10^{-4}$$

Ahora podemos despejar $\Delta C$ de la ecuación aproximada:

$$\Delta C \approx 0.027\ M$$

Con este valor de $\Delta C$ se pueden calcular las siguientes concentraciones:

$$[H_3Cit] \approx 1.00\ M$$
$$[H_3O^+] \approx [H_2Cit^-] \approx 0.027\ M$$

Ahora pasaremos a la ecuación de $K_{a2}$:

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][HCit^{3-}]}{[H_2Cit^-]} = 1.7 \times 10^{-5}$$

Sustituimos lo que se conoce de las concentraciones de $H_3O^+$ y $H_2Cit^-$ en la ecuación, y se obtiene lo siguiente:

$$\frac{[\cancel{0.027}][HCit^{2-}]}{[\cancel{0.027}]} \approx 1.7 \times 10^{-5}$$

Si nuestras hipótesis son válidas, la concentración de iones $HCit^{2-}$ es igual a $K_{a2}$ del ácido.

$$[HCit^{2-}] \approx 1.7 \times 10^{-5}\ M$$

Ahora pasaremos a la ecuación de $K_{a3}$:

$$\frac{[H_3O^+][Cit^{3-}]}{[Hcit^{2-}]} \approx 4.0 \times 10^{-7}$$

En ella sustituimos los valores aproximados de las concentraciones de iones $H_3O^+$ y $HCit^{2-}$ y llegamos a la siguiente ecuación:

$$K_{a3} = \frac{[0.027][Cit^{3-}]}{[1.7 \times 10^{-5}]} = 4.0 \times 10^{-7}$$

Despejamos la concentración de iones $Cit^{3-}$:

$$[Cit^{3-}] \approx 2.5 \times 10^{-10}\ M$$

Hacemos una lista de los resultados del cálculo, para facilitarnos la prueba de las hipótesis con las que las obtuvimos:

$$[H_3Cit] \approx 1.00\ M$$
$$[H_3O^+] \approx [H_3Cit^-] \approx 0.027\ M$$
$$[HCit^{2-}] \approx 1.7 \times 10^{-5}\ M$$
$$[Cit^{3-}] \approx 2.5 \times 10^{-10}\ M$$

¿Es válido suponer que la cantidad de $H_3Cit$ que se disocia en la primera etapa es pequeña, en comparación con la concentración inicial del ácido? Sí. ¿Es válido suponer que la mayor par-

te de los iones $H_3O^+$ provienen de la primera etapa? Sí. ¿Es válido suponer que la mayor parte de los iones $H_2Cit^-$ que se formaron en la primera etapa quedaron en solución? Sí. Como son válidas todas las hipótesis hechas en los cálculos, también son válidos los resultados.

## 11A.4 COMPUESTOS QUE PUEDEN SER ÁCIDOS O BASES

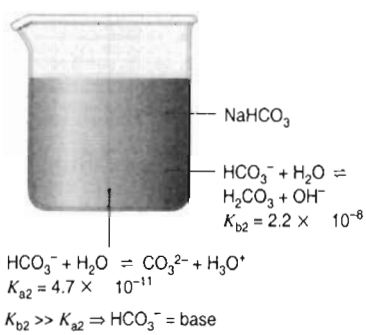
A veces lo más difícil de un cálculo es decidir si el compuesto es un ácido o una base. Veamos, por ejemplo, al bicarbonato de sodio, que se disuelve en agua y forma el ion bicarbonato, o monohidrogencarbonato:

$$NaHCO_3(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + HCO_3^-(ac)$$

En teoría, el ion bicarbonato puede funcionar como un ácido de Brønsted o como una base de Brønsted al disolverse en agua:

$$HCO_3^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + CO_3^{2-}(ac)$$
$$HCO_3^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac) + OH^-(ac)$$

¿Cuál reacción es la que predomina? ¿Es más probable que el ion $HCO_3^-$ funcione como un ácido o como una base?




Podemos contestar estas preguntas si comparamos las constantes de equilibrio de las reacciones. El equilibrio en el que el ion $HCO_3^-$ actúa como un ácido de Brønsted se describe con la $K_{a2}$ del ácido carbónico:

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.7 \times 10^{-11}$$

El equilibrio en el que el $HCO_3^-$ funciona como base de Brønsted se describe por la $K_{b2}$ del ion carbonato:

$$K_{b2} = \frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]} = 2.2 \times 10^{-8}$$

En vista de que $K_{b2}$ es bastante mayor que $K_{a2}$, el ion $HCO_3^-$ es una base más fuerte de lo que es como ácido.

## Ejercicio 11A.2

Es obvio que el ácido fosfórico, $H_3PO_4$, es un ácido. El ion fosfato, $PO_4^{3-}$ es una base. Deduzca si las soluciones de iones $H_2PO_4^-$ y $HPO_4^{2-}$ serán ácidas o básicas, con mayor probabilidad.

**Solución**

Comencemos examinando la disociación del ácido fosfórico en etapas:

$$H_3PO_4(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + H_2PO_4^-(ac) \qquad K_{a1} = 7.1 \times 10^{-3}$$
$$H_2PO_4^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + HPO_4^{2-}(ac) \qquad K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$$
$$HPO_4^{2-}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + PO_4^{3-}(ac) \qquad K_{a3} = 4.2 \times 10^{-13}$$

A continuación podemos fijarnos en las etapas en las que el ion $PO_4^{3-}$ toma protones del agua para formar ácido fosfórico:

$$PO_4^{3-}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HPO_4^{2-}(ac) + OH^-(ac) \qquad K_{b1} = ?$$
$$HPO_4^{2-}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2PO_4^-(ac) + OH^-(ac) \qquad K_{b2} = ?$$
$$H_2PO_4^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3PO_4(ac) + OH^-(ac) \qquad K_{b3} = ?$$

Al aplicar el procedimiento que usamos con el carbonato de sodio, en la sección 11A.2, se obtienen las mismas relaciones entre los valores de las 6 constantes de equilibrio:

$$K_{a1}K_{b3} = K_w$$
$$K_{a2}K_{b2} = K_w$$
$$K_{a3}K_{b1} = K_w$$

Podemos deducir si el ion $H_2PO_4^-$ es ácido o base, examinando los valores de las constantes $K_a$ y $K_b$ que caracterizan sus reacciones con el agua:

$$H_2PO_4^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + HPO_4^{2-}(ac) \qquad K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$$
$$H_2PO_4^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3PO_4(ac) + OH^-(ac) \qquad K_{b3} = 1.4 \times 10^{-12}$$

Como $K_{a2}$ es bastante mayor que $K_{b3}$, las soluciones del ion $H_2PO_4^-$ en agua deben ser ácidas. Podemos usar el mismo método para decidir si el ion $HPO_4^{2-}$ es un ácido o una base cuando se disuelve en agua. Comenzamos observando los valores de $K_a$ y $K_b$ que caracterizan sus reacciones con agua.

$$HPO_4^{2-}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + PO_4^{3-}(ac) \qquad K_{a3} = 4.2 \times 10^{-13}$$
$$HPO_4^{2-}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2PO_4^-(ac) + OH^-(ac) \qquad K_{b2} = 1.6 \times 10^{-7}$$

Debido a que $K_{b2}$ es significativamente mayor que $K_{a3}$, las soluciones del ion $HPO_4^{2-}$ en agua deben ser básicas.

Al medir el pH de soluciones 0.10 *M* de las especies que nos ocupan se obtienen los siguientes resultados, que coinciden con las deducciones de este ejercicio:

| $H_3PO_4$ | $H_2PO_4^-$ | $HPO_4^{-2-}$ | $PO_4^{3-}$ |
|---|---|---|---|
| pH = 1.5 | pH = 4.4 | pH = 9.3 | pH = 12.0 |

# PROBLEMAS

## Ácidos polipróticos

11A.1. Calcule las concentraciones de equilibrio de $H_3O^+$, $CO_3^{2-}$, $HCO_3^-$ y $H_2CO_3$ en una solución que al principio contenía 0.100 mol de ácido carbónico por litro. Para el $H_2CO_3$, $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$ y $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$.

11A.2. Calcule las concentraciones de equilibrio de los componentes importantes en una solución de ácido malónico ($HO_2CCH_2CO_2H$) 0.250 *M*. Use el símbolo $H_2M$ como una abreviatura del ácido malónico, y suponga que la disociación del ácido es en etapas. Para el $H_2M$, $K_{a1} = 1.4 \times 10^{-5}$ y $K_{a2} = 2.1 \times 10^{-8}$.

11A.3. Compruebe la validez de la hipótesis en el problema anterior: que el ácido malónico se disocia en etapas, comparando las concentraciones de los iones $HM^-$ y $M^{2-}$ que se obtuvieron en el problema. ¿Es válida esta hipótesis?

11A.4. La glicina es el aminoácido más sencillo que se encuentra en las proteínas; es un ácido diprótico cuya fórmula es $HO_2CCH_2NH_3^+$. Si representamos a la glicina como $H_2G^+$, podremos escribir las siguientes ecuaciones de su disociación en etapas:

$$H_2G^+(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HG(ac) + H_3O^+(ac) \qquad K_{a1} = 4.5 \times 10^{-3}$$
$$HG(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons G^-(ac) + H_3O^+(ac) \qquad K_{a2} = 2.5 \times 10^{-10}$$

Calcule las concentraciones de $H_3O^+$, $G^-$, HG y $H_2G^+$ en una solución 2.00 *M* de glicina en agua.

11A.5. ¿Cuál de las siguientes ecuaciones describe con exactitud a una solución de glicina 2.0 *M*?

a) $[H_3O^+] \approx [H_2G^+]$ b) $[H_3O^+] < [H_2G^+]$ c) $[H_3O^+] > [HG]$
d) $[H_3O^+] \approx [HG]$ e) $[H_3O^+] < [HG]$

11A.6. ¿Cuál de las siguientes ecuaciones se debe a que la glicina es un ácido diprótico débil?

a) $[G^-] \approx [H_2G^+]$ b) $[G^-] \approx K_{a2}$ c) $[G^-] \approx [HG]$
d) $[G^-] > [HG]$ e) $[G^-] \approx [H_3O^+]$

11A.7. El ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, se ha detectado en enfermedades como la gota y los cálculos renales. Calcule las concentraciones de $H_3O^+$, $H_2C_2O_4$, $HC_2O_4^-$ y $C_2O_4^{2-}$ en una solución de ácido oxálico 1.25 *M*.

$$H_2C_2O_4(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + HC_2O_4^-(ac) \qquad K_{a1} = 5.4 \times 10^{-2}$$
$$HC_2O_4^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + C_2O_4^{2-}(ac) \qquad K_{a2} = 5.4 \times 10^{-5}$$

## Bases polipróticas

11A.8. ¿Con cuál de los siguientes conjuntos de ecuaciones se pueden calcular $K_{b1}$ y $K_{b2}$ del oxalato de sodio, $Na_2C_2O_4$, a partir de $K_{a1}$ y $K_{a2}$ del ácido oxálico, $H_2C_2O_4$?

a) $K_{b1} = K_w \times K_{a1}$ y $K_{b2} = K_w \times K_{a2}$
b) $K_{b1} = K_w \times K_{a2}$ y $K_{b2} = K_w \times K_{a1}$
c) $K_{b1} = K_w/K_{a1}$ y $K_{b2} = K_w/K_{a2}$
d) $K_{b1} = K_w/K_{a2}$ y $K_{b2} = K_w/K_{a1}$
e) $K_{b1} = K_{a1}/K_w$ y $K_{b2} = K_{a2}/K_w$

11A.9. Calcule el pH de una solución de oxalato de sodio, $Na_2C_2O_4$, 0.028 *M* en agua.

$$H_2C_2O_4(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + HC_2O_4^-(ac) \qquad K_{a1} = 5.4 \times 10^{-2}$$
$$HC_2O_4^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + C_2O_4^{2-}(ac) \qquad K_{a2} = 5.4 \times 10^{-5}$$

11A.10. Calcule las concentraciones de $H_3O^+$, $OH^-$, $H_2CO_3$, $HCO_3^-$ y $CO_3^{2-}$ en una solución de carbonato de sodio, $Na_2CO_3$, 0.150 *M* en agua. Para el $H_2CO_3$, $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$ y $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$.

**Compuestos que pueden ser ácidos o bases**

11A.11. De acuerdo con los datos de la tabla 11.4, el pH de la solución $NaHCO_3$ 0.10 *M* es 8.4. Explique por qué el ion $HCO_3^-$ forma soluciones que son básicas, no ácidas.

11A.12. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es correcta, acerca de soluciones de monohidrogen de sodio, NaSH? Para el $H_2S$, $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-7}$ y $K_{a2} = 1.3 \times 10^{-13}$.

a) El NaSH es un ácido porque $K_{a1}$ del $H_2S$ es mucho mayor que $K_{a2}$.
b) El NaSH es un ácido, porque $K_{a1}$ del $H_2S$ es menor que $K_{b1}$ del $Na_2S$.
c) El NaSH es una base, porque $K_{b1}$ del $Na_2S$ es mucho mayor que $K_{b2}$.
d) El NaSH es una base, porque $K_{b2}$ del $Na_2S$ es mayor que $K_{a2}$ del $H_2S$.

11A.13. Calcule el pH de soluciones 0.100 *M* de $H_3PO_4$, $NaH_2PO_4$, $Na_2HPO_4$ y $Na_3PO_4$. Para el $H_3PO_4$, $K_{a1} = 7.1 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$ y $K_{a3} = 4.2 \times 10^{-13}$.

11.A.14. Diga si una solución acuosa de sulfato de sodio e hidrógeno, $NaHSO_4$, debe ser ácida, básica o neutra. Para el $H_2SO_4$, $K_{a1} = 1 \times 10^3$ y $K_{a2} = 1.2 \times 10^{-2}$.

11A.15. Deduzca si una solución acuosa de monohidrogensulfito de sodio, $NaHSO_3$, debe ser ácida, básica o neutra. Para el $H_2SO_3$, $K_{a1} = 1.7 \times 10^{-2}$ y $K_{a2} = 6.4 \times 10^{-8}$.

C A P Í T U L O

# 12

# REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN


12.1 Reacciones comunes de oxidación-reducción
12.2 Determinación de los números de oxidación
12.3 Reconocimiento de las reacciones de oxidación-reducción
12.4 Celdas electroquímicas
12.5 Agentes oxidantes y reductores
12.6 Fuerzas relativas de los agentes oxidantes y reductores
12.7 Potenciales estándar de celda
12.8 Celdas electroquímicas en condiciones no estándar
12.9 Acumuladores y baterías


## 12.1 REACCIONES COMUNES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Las reacciones de oxidación-reducción, o **redox**, son las reacciones químicas más comunes con que nos encontramos día con día. La mayor parte de ellas son para generar calor o trabajo. Todas las reacciones de combustión son de oxidación-reducción. Son las que se efectúan cuando se quema un leño en la chimenea, gasolina en un motor de automóvil y gas natural o petróleo combustible en una estufa. Cuando arde una mol de gas natural (metano, $CH_4$) sucede una reacción de oxidación-reducción que libera más de 800 kJ de energía:

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$$

La **corrosión** es reacción de oxidación-reducción que causa el deterioro de metales, debido a reacciones con las sustancias químicas del ambiente. El ejemplo más común de corrosión es la formación de herrumbre en el hierro metálico. En presencia de oxígeno y agua, el hierro se oxida y forma el óxido de hierro(II) hidratado.

$$2\ Fe(s) + O_2(ac) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ FeO{\cdot}H_2O(s)$$

El $FeO{\cdot}H_2O$ que se forma en la reacción se sigue oxidando con el $O_2$ disuelto en el agua, y forma un óxido férrico, u óxido de hierro(III), hidratado:

$$2\ FeO{\cdot}H_2O(s) + O_2(ac) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ Fe_2O_3{\cdot}3\ H_2O(s)$$

Como las reacciones sólo se efectúan en presencia de agua y oxígeno a la vez, los automóviles se tienden a oxidar donde se acumula el agua. Se estima que en Estados Unidos se gastan 10,000 millones de dólares al año para proteger (pintar) los metales de la corrosión, y remplazar los que se han corroído.

Las reacciones más importantes de oxidación-reducción se llevan a cabo en sistemas biológicos. Las plantas verdes convierten el dióxido de carbono y el agua en carbohidratos y oxígeno, por una serie de reacciones de oxidación-reducción llamada **fotosíntesis**.

$$6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(ac) + 6\ O_2(g)$$

En los animales se efectúa el proceso inverso, por una secuencia de reacciones redox que producen energía a nivel celular:

$$C_6H_{12}O_6(ac) + 6\ O_2(g) \longrightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$$

Entre otras reacciones comunes de oxidación-reducción están la producción de energía eléctrica con baterías, la eliminación de manchas en las prendas con blanqueador, y la fotografía.

Las reacciones de oxidación-reducción de los compuestos iónicos implican la transferencia de electrones. Se dice que el elemento o compuesto que gana electrones sufre una **reducción.** El elemento o compuesto que pierde electrones sufre una **oxidación**. La reacción de abajo es la que sucede cuando el magnesio se quema en el aire produciendo la luz brillante de las bengalas de emergencia. El magnesio metálico pierde electrones, que son tomados por el oxígeno para formar el óxido de magnesio, un compuesto iónico:

$$2\ Mg + O_2 \longrightarrow 2[Mg^{2+}][O^{2-}]$$

*Oxidación*

*Reducción*

Con frecuencia, las reacciones redox se estudian examinando por separado los procesos de oxidación y reducción. Las reacciones de oxidación o de reducción escritas en forma aislada se llaman **semirreacciones** o **medias reacciones**. En la realidad, la oxidación y la reducción siempre deben acompañarse entre sí. Los electrones que gana la sustancia que se reduce son los que pierde la sustancia que se oxida. Las cantidades de electrones ganados y perdidos en una reacción química deben ser iguales, porque no se pueden crear ni destruir los electrones en una reacción. En la reacción anterior, los 4 electrones que pierden los dos átomos de magnesio son los que gana la molécula de oxígeno. Abajo vemos las medias reacciones de oxidación y reducción de este caso:

Media reacción de oxidación: $2\ Mg \rightleftharpoons 2\ Mg^{2+} + 4\ e^-$

Media reacción de reducción: $O_2 + 4\ e^- \rightleftharpoons 2\ O^{2-}$

Las definiciones anteriores de oxidación y reducción no caracterizan con exactitud las reacciones redox donde intervienen moléculas covalentes, en las que sólo hay una transferencia parcial de densidad electrónica. A continuación vemos un ejemplo de esas reacciones:

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\ HCl(g)$$

$$H:H + :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}: \rightleftharpoons 2\ {}^{\delta+}H:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}:^{\delta-}$$

En la reacción del hidrógeno y cloro para formar cloruro de hidrógeno, los reactivos tienen enlaces covalentes puros, en los que se comparte por igual un par de electrones. El producto, HCl, tiene un enlace covalente polar en el que la densidad electrónica se aleja del hidrógeno y se acerca al cloro, más electronegativo. Así, al avanzar la reacción, los átomos de cloro ganan densidad electrónica y en consecuencia se reducen. Sin embargo, cada átomo de cloro *no* gana un electrón completo que procede del hidrógeno para formar $H^+$ y $Cl^-$. Para ello se ha desarrollado el concepto de **números de oxidación** para describir las reacciones de oxidación-reducción en las que en realidad no se ganan o pierden electrones completos.

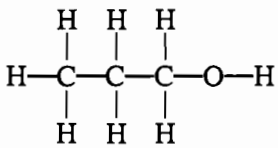
**Pregunta de repaso**
¿Es posible que haya oxidación sin reducción?

## 12.2 DETERMINACIÓN DE LOS NÚMEROS DE OXIDACIÓN

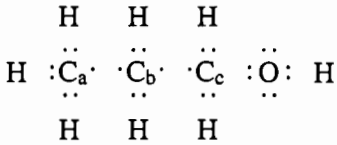
Al asignar números de oxidación a los átomos de un compuesto, ese compuesto se maneja como si fuera iónico y los electrones de cada enlace se asignan al elemento más electronegativo. Con frecuencia se dice que un átomo al que se ha asignado un número de oxidación tiene determinado **estado de oxidación**. En el capítulo 5 se describieron dos métodos de asignar números de oxidación a los átomos. En la sección 5.14 se usaron estructuras de Lewis en las que todos los electrones enlazantes entre átomos no equivalentes se asignaron al átomo más electronegativo. A continuación se asignaron números de oxidación a cada átomo de la estructura mediante la ecuación:

$$OX_a = V_a - Y_a$$

siendo $OX_a$ el número de oxidación del átomo $a$, $V_a$ es la cantidad de electrones de valencia de ese átomo, y $Y_a$ es la cantidad de electrones que se le asignan en la estructura de Lewis, después de asignar los electrones de enlace al átomo más electronegativo. Este método de asignación de números de oxidación tiene gran utilidad en los compuestos orgánicos, que son los que contienen C y H, principalmente, en los que los átomos de carbono tienen varios números de oxidación distintos. Por ejemplo, el 1-propanol, $CH_3CH_2CH_2OH$, tiene tres átomos de carbono, y a cada uno se le asigna un número de oxidación distinto.



Al asignar los electrones de enlace al elemento más electronegativo de cada enlace se obtiene:



Ya se puede calcular el estado de oxidación de cada uno de los carbonos:

$$OX_a = V_a - Y_a$$
$$OX_{Ca} = 4 - 7 = -3$$
$$OX_{Cb} = 4 - 6 = -2$$
$$OX_{Cc} = 4 - 5 = -1$$

El carbono tiene bajos números de oxidación (más negativos) cuando está enlazado con el hidrógeno. A medida que disminuye la cantidad de enlaces entre carbono e hidrógeno, como en el caso de $C_a$ (3 enlaces con H) y $C_b$(2 enlaces con H), aumenta el número de oxidación: $C_a = -3$ y $C_b = -2$. Además, al incrementarse la cantidad de enlaces de un elemento electronegativo como el oxígeno, crece el número de oxidación del carbono: $C_c = -1$.

En la sección 5.13 describimos un segundo método de asignar números de oxidación. Esta serie de reglas de asignación permiten manejar a las moléculas covalentes como si en una reacción redox se transfirieran electrones completos, aun cuando ya sabemos que no es el caso. Los

átomos libres se usan como referencia para medir el grado de oxidación o de reducción, y en consecuencia se les asigna un número de oxidación igual a cero. Si un átomo pierde electrones y se transforma en un catión con carga positiva, se le asigna un número de oxidación igual a la carga del catión, que es la cantidad de electrones perdidos. De igual manera, cuando un átomo gana electrones para formar un anión, se le asigna un número de oxidación igual a la carga, es decir, a la cantidad de electrones ganados.

Al asignar números de oxidación a especies inorgánicas con frecuencia es más fácil aplicar las reglas que trazar la estructura de Lewis y hacer los cálculos. Por ejemplo, podemos aplicar las reglas para determinar el número de oxidación del nitrógeno en el anión nitrato. En las moléculas eléctricamente neutras o en los iones poliatómicos, la suma de los números de oxidación de los átomos individuales debe ser igual a la carga general de la molécula o ion. En el ion nitrato, $NO_3^-$, que es poliatómico, al oxígeno se le asigna su número de oxidación característico: –2. El estado de oxidación del nitrógeno se puede determinar sumando los números de oxidación de los átomos individuales para llegar a la carga total del ion nitrato.

$$OX_N + 3(OX_O) = -1$$
$$OX_N + 3(-2) = -1$$
$$OX_N = +5$$

**Pregunta de repaso**

¿Cuáles son los números de oxidación de todos los átomos en los siguientes compuestos?

$$FeCl_3,\ CH_4,\ O_2,\ MnO_4^-,\ HC(=O)NH_2$$

## 12.3 RECONOCIMIENTO DE LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

El modelo más poderoso de reacciones de oxidación-reducción se basa en las siguientes definiciones:

**Hay oxidación cuando aumenta el número de oxidación de un átomo.**
**Hay reducción cuando disminuye el número de oxidación de un átomo.**

Al aplicar este modelo se puede describir una reacción como la siguiente, en la que los electrones se transfieren durante la formación de un compuesto iónico. Abajo de cada átomo se encuentra su número de oxidación.

$$\underset{0}{2\,Mg} + \underset{0}{O_2} \longrightarrow 2[\underset{+2}{Mg^{2+}}][\underset{-2}{O^{2-}}]$$

*Oxidación*

*Reducción*

El número de oxidación del magnesio aumenta de cero a +2, por lo que el magnesio se oxida. El número de oxidación del oxígeno disminuye de cero a –2, lo que indica que se reduce.

Este modelo de reacciones redox es muy útil para describir reacciones como la siguiente, en la que hay transferencia de densidad electrónica, aunque no de un electrón completo. Los números de oxidación aparecen bajo cada átomo.

$$\underset{0}{H_2}(g) + \underset{0}{Cl_2}(g) \rightleftharpoons 2\,\underset{+1}{H}\underset{-1}{Cl}(g)$$

En esta reacción aumenta el número de oxidación del hidrógeno, de cero a +1, por lo que el hidrógeno se oxida. El cloro se reduce porque disminuye su número de oxidación de cero a –1. Se pueden identificar las reacciones de oxidación-reducción examinando si las reacciones producen un cambio del número de oxidación de uno o más átomos.

## Ejercicio 12.1

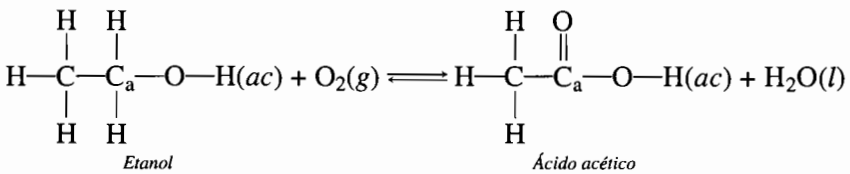
Indique cuáles de las siguientes reacciones son de oxidación-reducción. Señale qué es lo que se oxida y qué es lo que se reduce.

a) $Cu(s) + 2\,Ag^+(ac) \rightleftharpoons Cu^{2+}(ac) + 2\,Ag(s)$
b) $CH_3CO_2H(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons CH_3CO_2^-(ac) + H_2O(l)$
c) $SF_4(g) + F_2(g) \rightleftharpoons SF_6(g)$
d) $CuSO_4(ac) + BaCl_2(ac) \rightleftharpoons BaSO_4(s) + CuCl_2(ac)$

**Solución**

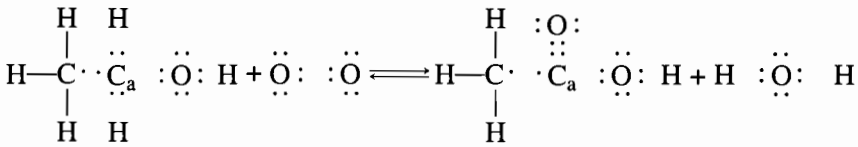
a) Ésta es una reacción de oxidación-reducción. El cobre se oxida de cobre 0 a cobre +2. La plata se reduce de plata +1 a plata 0.
b) Es una reacción ácido-base de Brønsted. No cambian los números de oxidación de ninguno de los átomos.
c) Es una reacción de oxidación-reducción. El $SF_4$ se oxida porque cambia el número de oxidación del azufre: de +4 en el $SF_4$ a +6 en el $SF_6$. La molécula de flúor, $F_2$, se reduce porque el número de oxidación baja de 0 en el $F_2$ a –1 en el $SF_6$.
d) No hay cambio de número de oxidación en ninguno de los elementos de esta reacción.

Las reacciones de oxidación-reducción de los compuestos orgánicos se pueden reconocer con rapidez por un cambio en la cantidad de enlaces entre el carbono y el hidrógeno o el oxígeno (o cualquier otro elemento electronegativo). Cuando se oxida el carbono en una molécula orgánica, disminuye la cantidad de enlaces carbono-hidrógeno, y/o aumenta la cantidad de enlaces carbono-oxígeno. Por ejemplo, cuando se deja abierta al aire una botella de buen vino, acabará siendo vinagre. La reacción implica la oxidación del alcohol, el etanol, en el vino, para formar ácido acético.




En esta reacción, $C_a$ tiene dos enlaces con el hidrógeno y uno con el oxígeno, en el etanol. En el producto, ácido acético, $C_a$ no tiene enlaces con el hidrógeno y tiene un enlace sencillo y uno doble con oxígeno. Se ha oxidado el átomo de carbono $C_a$. Aun cuando sólo se oxidó un átomo de carbono de la molécula, sigue uno considerando a la molécula completa, de etanol, como la que se oxidó. El oxígeno molecular se redujo.

Examinemos la reacción en forma más cuantitativa, asignando números de oxidación a los átomos que se oxidan o reducen.



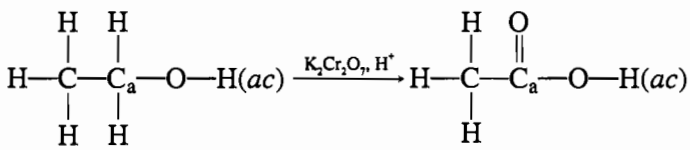
Después de asignar electrones en cada enlace de la estructura de Lewis al átomo más electronegativo, el átomo $C_a$ de carbono tiene 5 electrones en el etanol y sólo uno en el ácido acético:

$$OX_{C_a \text{ en etanol}} = 4 - 5 = -1$$
$$OX_{C_a \text{ en ácido acético}} = 4 - 1 = +3$$

El número de oxidación del carbono ha aumentado de –1 a +3. Al mismo tiempo, el número de oxidación del oxígeno ha disminuido de cero, en el oxígeno elemental, a –2 en el ácido acético y en el agua.

$$OX_{\text{oxígeno elemental}} = 6 - 6 = 0$$
$$OX_{\text{oxígeno en ácido acético}} = 6 - 8 = -2$$
$$OX_{\text{oxígeno en agua}} = 6 - 8 = -2$$

En las publicaciones químicas, muchas veces las reacciones de oxidación-reducción de compuestos orgánicos no se escriben balanceadas como arriba, sino sólo se muestra el reactivo orgánico y el producto final orgánico. En el laboratorio se puede preparar ácido acético a partir del etanol, por oxidación con dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$. La forma de escribir la reacción suele ser:




Sólo se muestran el reactivo: etanol, y el producto: ácido acético. Aparecen la sustancia que sufre la media reacción de reducción, o de oxidación, si el compuesto orgánico se reduce, y algunas condiciones de la reacción se escriben sobre la flecha. Observe que no están balanceadas las cantidades de átomos de hidrógeno y oxígeno en ambos lados de la ecuación.

## Ejercicio 12.2

Diga cuál de las siguientes reacciones (no balanceadas) representa la oxidación o reducción de un compuesto orgánico. Indique si el compuesto orgánico se oxida o se reduce. Describa el cambio de número de oxidación del átomo de carbono que se oxida o se reduce.

a) $H_2C{=}CH_2(g) \xrightarrow{H_2} H_3C{-}CH_3(g)$
*Eteno* *Etano*

b) $HC(=O){-}OH(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow HC(=O){-}ONa(ac) + H_2O(l)$
*Ácido fórmico* *Formiato de sodio*

c) $CH_3CH_2C(=O){-}H(ac) \xrightarrow{KMnO_4} CH_3CH_2C(=O){-}OH(ac)$
*Propanal* *Ácido propanoico*

**Solución**

a) El eteno se reduce a etano. Cambia el número de oxidación de los dos átomos de carbono, de –2 en el eteno a –3 en el etano. El $H_2$ se oxida.

b) Es una reacción ácido-base. No cambia el número de oxidación de ninguno de los átomos en la reacción.

c) El propanal se oxida a ácido propanoico. El número de oxidación del carbono enlazado con el oxígeno cambia de +1 en el propanal a +3 en el ácido propanoico. El $KMnO_4$ se reduce.

---

Se acostumbra usar el método de representar las reacciones redox mostrando sólo un reactivo y su producto para describir los procesos bioquímicos. En la figura 12.1 vemos un ejemplo donde se describe el ciclo del ácido cítrico o ciclo Krebs. Este ciclo es una ruta metabólica vital, y está formado por una serie de reacciones cuyo objetivo principal es proporcionar la energía metabólica de un organismo. Los nutrientes procedentes de carbohidratos, proteínas y lípidos, se oxidan en este ciclo y forman dióxido de carbono y agua. El carbono en el dióxido de carbono se encuentra en estado de oxidación +4, el más alto para el carbono. En este estado, el carbono se ha oxidado por completo.

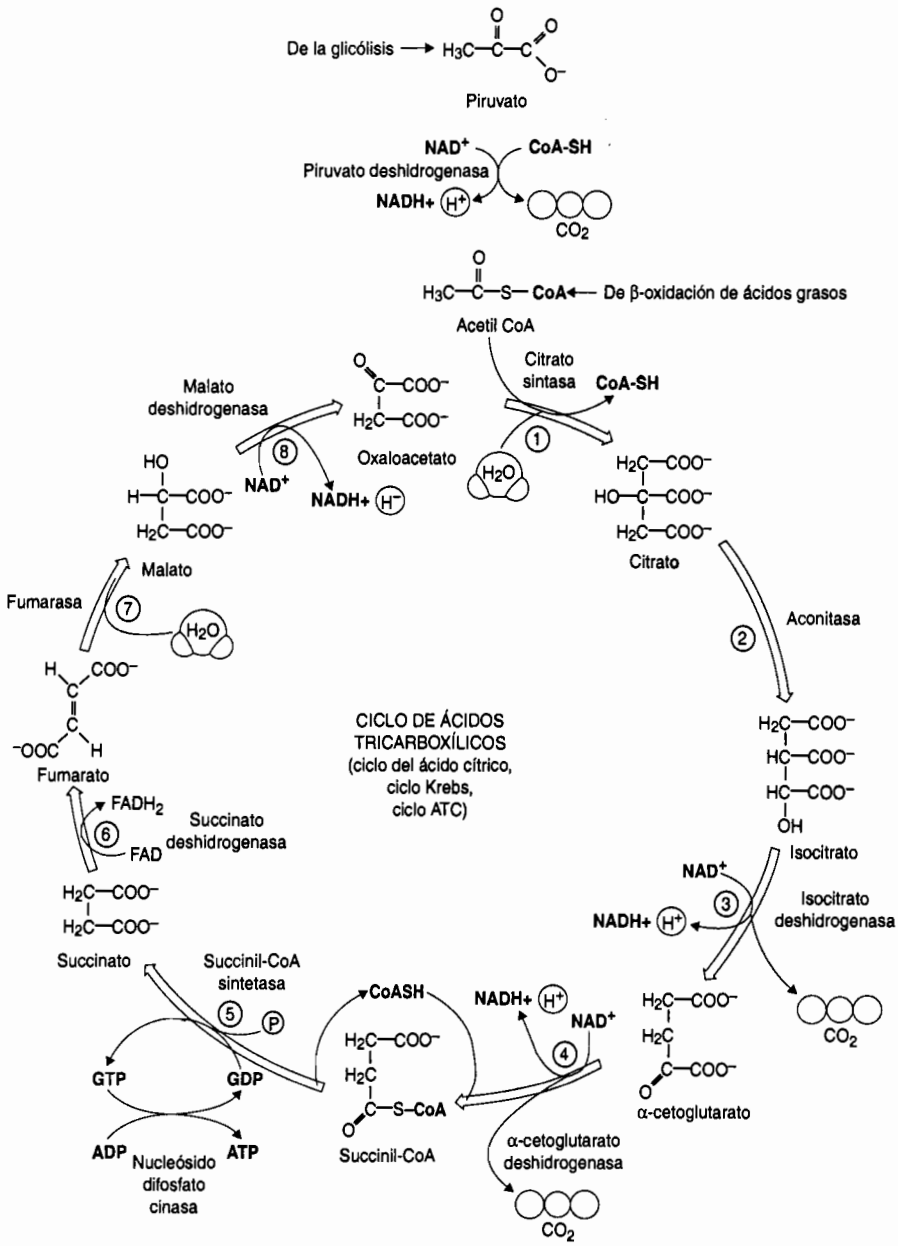
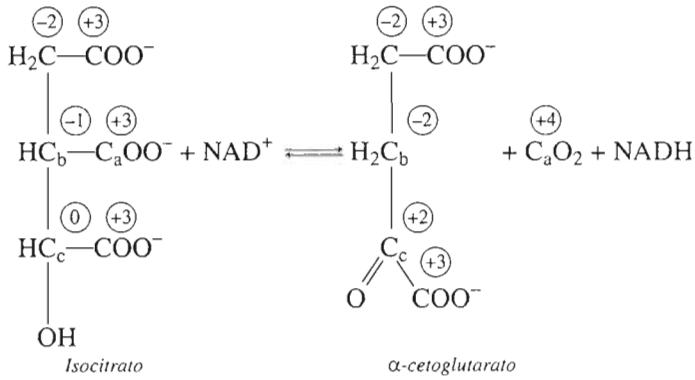



**FIGURA 12.1** El ciclo del ácido cítrico. Reimpresión de R. H. Garrett y C. M. Grisham, *Biochemistry*, Harcourt Brace, Nueva York, 1994, Pág. 602.

Tan sólo examinaremos una reacción de este ciclo. La reacción 3 es la primera de oxidación-reducción en el ciclo en el que el isocitrato se oxida a $\alpha$-cetoglutarato. Los números dentro de círculos son los números de oxidación de los diversos átomos.




En esta reacción química se indica el número de oxidación de cada átomo de carbono. Durante ella, tres átomos de carbono, $C_a$, $C_b$ y $C_c$, sufren cambio de número de oxidación. Los átomos $C_a$ y $C_c$ se oxidan de +3 a +4, y de 0 a +2, respectivamente. El átomo de carbono $C_b$ se reduce de −1 a −2. Hay un aumento de +3 en números de oxidación, y una disminución de −1, y el cambio neto dentro de la molécula es +2, lo que indica que se ha oxidado el isocitrato. Al mismo tiempo de la oxidación se reduce el dinucleótido de nicotinamida y adenina ($NAD^+$) produciendo su forma reducida, el NADH. El $NAD^+$ sufre un cambio de número de oxidación de −2 para balancear el cambio de +2 del isocitrato. El $\alpha$-cetoglutarato y el NADH que se producen van a participar en más reacciones de metabolismo.

## 12.4 CELDAS ELECTROQUÍMICAS

Se puede simplificar el examen más detallado de las reacciones de oxidación-reducción separando, físicamente, el proceso de oxidación del de reducción. Esto se puede hacer con una **celda electroquímica**, que también se llama **celda galvánica**. Es una celda en la que una reacción redox produce una corriente eléctrica. En otras palabras, la celda funciona como una pila o batería común y corriente.

La figura 12.2 representa una celda electroquímica formada sumergiendo una cinta de cinc metálico en una solución de $Zn(NO_3)_2$ 1 *M*, y un tramo de alambre de plata en una solución de $AgNO_3$ 1 *M*. El cinc metálico y el alambre de plata se conectan con un conductor electroquímico. El circuito se completa con un **puente salino**, que es un tubo en forma de U lleno con una

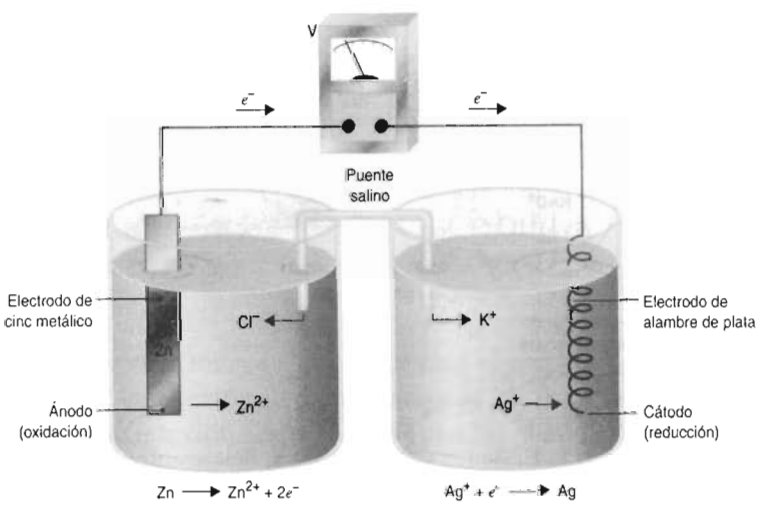



**FIGURA 12.2** La reacción entre el cinc metálico y los iones plata produce un potencial eléctrico que a su vez ocasiona el flujo de electrones del electrodo de cinc al de plata. Los iones $K^+$ pasan del puente salino a la solución, remplazando a los iones plata, a medida que éstos se convierten en plata metálica en el cátodo. Los iones $Cl^-$ pasan del puente salino a la solución, para equilibrar la carga de los iones $Zn^{2+}$ producidos en el cinc metálico del ánodo. No se muestran los iones $NO_3^-$, porque no participan en la reacción química.

solución saturada de una sal soluble, como por ejemplo KCl. En el vaso de la izquierda, en el electrodo de cinc se efectúa una oxidación (pérdida de electrones):

$$Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(ac) + 2\,e^- \tag{12.1}$$

Al avanzar la reacción, el electrodo de cinc metálico se disuelve y se convierte en iones solubles de cinc. Los electrones no son estables en solución, y en consecuencia los que se producen causan una acumulación de carga negativa en la superficie del cinc metálico, haciendo que el electrodo sea negativo. Una ecuación química en la que hay electrones como productos o reactivos se llama **media reacción**, o semirreacción. La ecuación 12.1 representa una media reacción de oxidación. Estas medias reacciones no se pueden efectuar en ausencia de una media reacción de reducción.

La reducción se efectúa en el electrodo de plata, y la media reacción de reducción es

$$Ag^+(ac) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \tag{12.2}$$

Los iones plata en solución emigran hacia la superficie del electrodo de plata y aceptan electrones. Así, los iones solubles de plata se convierten en plata metálica, que se deposita sobre la superficie del electrodo de plata. Este electrodo suministra electrones a la reacción de reducción, y tiene carga positiva en relación con el electrodo de cinc. Como los dos electrodos se conectan con un conductor eléctrico, el exceso de electrones en el electrodo de cinc viaja hacia el electrodo de plata, de carga positiva. El movimiento de electrones por un conductor es una corriente eléctrica. En consecuencia, la celda electroquímica funciona como una pila o batería.

En la celda electroquímica de la figura 12.2, los electrones pasan del electrodo de cinc al de plata. Esta corriente eléctrica se puede aprovechar para encender un foco o hacer funcionar un motor eléctrico. Si se conecta un voltímetro entre los dos electrodos, se puede medir un **potencial de celda** electroquímica. Es el potencial que tiene la celda para efectuar trabajo sobre sus alrededores, impulsando una corriente eléctrica por un conductor. Por definición, se desprende un joule de energía cuando pasa 1 coulomb de carga eléctrica a través de 1 volt de potencial.

$$1\ \text{V} = \frac{1\ \text{J}}{1\ \text{C}}$$

Las unidades del potencial de la celda son volts. El potencial de la celda de la figura 12.2 es 1.5624 V. La fuerza impulsora química de la reacción en la celda produce el potencial eléctrico. Por esta razón, se llama electroquímica al estudio de estas celdas.

Falta un problema por explicar. A medida que se oxida el cinc metálico forma iones cinc, que pasan a la solución y producen una solución con carga positiva. En el electrodo de plata, los iones plata se reducen a plata metálica, que hace que la solución tenga carga negativa. Las soluciones con carga eléctrica no son estables. En consecuencia, los iones cloruro, con carga negativa, se difunden (pasan de una zona de alta concentración a una de menor concentración) del puente salino a la solución de cinc, para balancear el exceso de carga positiva. Los iones potasio, con carga positiva, se difunden a la solución de plata y hacen que la solución sea eléctricamente neutra.

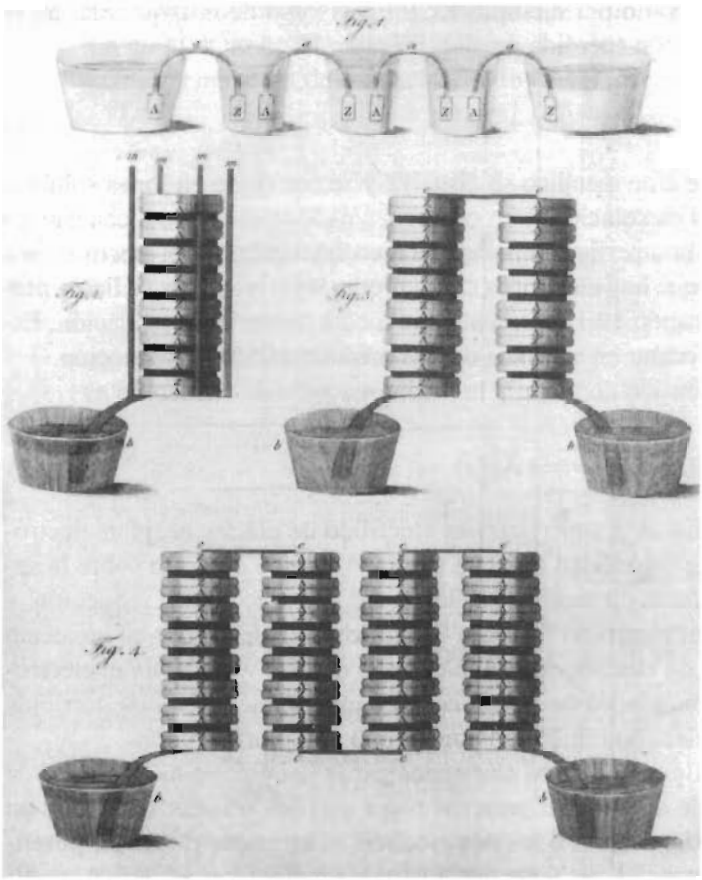
El electrodo donde se efectúa la oxidación en una celda electroquímica se llama **ánodo**. El electrodo donde se efectúa la oxidación se llama **cátodo**. En las celdas electroquímicas de la figura 12.2, el electrodo de cinc es el ánodo, y el de plata es el cátodo.

---

**Pregunta de repaso**

¿Qué polaridad eléctrica tiene el ánodo en la figura 12.2? ¿Qué polaridad eléctrica tiene el cátodo?

---



Ilustraciones de la pila voltaica preparada con bandas de cinc y plata metálica, separadas por cartón humedecido. Las publicó Volta en 1800.

## Balanceo de ecuaciones de oxidación-reducción

La reacción general de oxidación-reducción en la celda electroquímica de la figura 12.2 consiste en la oxidación del cinc (reacción 12.1) y la reducción de la plata (reacción 12.2). Es tentador aplicar la ley de la conservación de la masa, para escribir la siguiente reacción completa de oxidación-reducción:

$$Ag^+(ac) + Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(ac) + Ag(s) \tag{12.3}$$

Hay igual cantidad de átomos de plata y de cinc en ambos lados de la ecuación, por lo que se conservan los átomos. Sin embargo, no son iguales las cargas eléctricas en los dos lados. La implicación de la reacción 12.3, tal como está escrita, es que por cada átomo de Zn que se oxida se liberan dos electrones. Al mismo tiempo, la reducción del ion plata sólo requiere un electrón. Si la reacción se efectuara tal como se expresa en la ecuación 12.3, se produciría doble cantidad de electrones en el electrodo de cinc que los que se usan en el electrodo de plata. Como ni la materia ni la carga se crean ni se destruyen en una reacción química, no se pueden producir más electrones que los que se usan. En una reacción química balanceada no sólo se deben conservar los átomos, sino también los electrones. Para escribir una reacción balanceada de oxidación-reducción se requiere que la cantidad de electrones ganados durante la reducción sea igual a la de electrones perdidos durante la oxidación. Así, por cada átomo de cinc que produce dos electrones, se deben reducir *dos* iones plata:

$$\begin{array}{l} Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(ac) + 2\,e^- \\ 2 \times [Ag^+(ac) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)] \\ \hline Zn(s) + 2\,Ag^+(ac) \rightleftharpoons Zn^{2+}(ac) + 2\,Ag(s) \end{array} \tag{12.4}$$

A este método de balancear una ecuación de oxidación-reducción se le llama **método de la media reacción**. Se escriben las medias reacciones individuales, y a continuación se multiplican por coeficientes tales que los electrones perdidos sean iguales a los electrones ganados. Entonces se podrán sumar las dos medias reacciones para obtener la reacción balanceada de oxidación-reducción.

**Pregunta de repaso**

¿Está balanceada la siguiente reacción de oxidación-reducción? Explique por qué.

$$Zn^{2+}(ac) + Cr(s) \rightleftharpoons Cr^{3+}(ac) + Zn(s)$$

## 12.5 AGENTES OXIDANTES Y REDUCTORES

Hasta ahora nos hemos concentrado en lo que sucede cuando determinada sustancia sufre un cambio de estado de oxidación en una reacción química. Veamos ahora el papel que desempeña cada sustancia en la reacción.

Cuando el cinc metálico reacciona con iones $Ag^+$, cede electrones a esos iones y, en consecuencia, los reduce. Por lo anterior, se dice que el cinc es el **agente reductor** en la reacción. Los mismos electrones que pierde el cinc los gana la plata.

$$\underset{\textit{Agente reductor}}{Zn(s)} + 2\,Ag^+(ac) \rightleftharpoons Zn^{2+}(ac) + 2\,Ag(s)$$

Por otra parte, los iones $Ag^+$ ganan los electrones del cinc metálico, y en consecuencia oxidan al cinc. Se dice entonces que el ion $Ag^+$ es el **agente oxidante.**

$$Zn(s) + 2\,\underset{\textit{Agente oxidante}}{Ag^+(ac)} \rightleftharpoons Zn^{2+}(ac) + 2\,Ag(s)$$

En general, se pueden definir como sigue los agentes oxidantes y los reductores:

**Los *agentes oxidantes* ganan electrones (o densidad electrónica).**
**Los *agentes reductores* pierden electrones (o densidad electrónica).**

Así, un agente oxidante sufre una media reacción de reducción, y un agente reductor sufre una media reacción de oxidación.

El cinc metálico es el agente reductor de la celda electroquímica de la figura 12.2, porque reduce los iones $Ag^+$ y suministra electrones al electrodo de plata. El ion $Ag^+$ es el agente oxidante en la reacción, porque oxida al cinc metálico sacando electrones del metal.

Cuando un agente reductor pierde electrones, forma un agente oxidante que podría ganar electrones si se invirtiera la reacción:

$$\underset{\textit{Agente reductor}}{Zn} \rightleftharpoons \underset{\textit{Agente oxidante}}{Zn^{2+}} + 2\,e^-$$

Al revés, cuando un agente oxidante gana electrones, forma un agente reductor. Éste podría perder electrones si la reacción se desplazara en dirección contraria.

$$\underset{\textit{Agente oxidante}}{Ag^+} + e^- \rightleftharpoons \underset{\textit{Agente reductor}}{Ag}$$

Por lo anterior, los agentes oxidantes y reductores se relacionan o acoplan en forma muy parecida a la que tienen los ácidos y las bases de Brønsted de relacionarse o acoplarse (vea la sección 11.4). Cada agente oxidante tiene un agente reductor conjugado, y viceversa.

La relación entre la fuerza de un agente reductor y su agente oxidante conjugado se puede comprender ampliando el argumento que usamos en la sección 11.9 para relacionar las fuerzas de los ácidos y bases de Brønsted. Si el cinc metálico es un agente reductor relativamente enérgico, debemos llegar a la conclusión de que el ion $Zn^{2+}$ es un agente oxidante relativamente débil.

$$\underset{\substack{\textit{Agente}\\ \textit{reductor}\\ \textit{enérgico}}}{Zn(s)} \rightleftharpoons \underset{\substack{\textit{Agente}\\ \textit{oxidante}\\ \textit{débil}}}{Zn^{2+}(ac)} + 2\,e^-$$

Si, por otro lado, el ion $Ag^+$ es un agente oxidante relativamente enérgico, entonces la plata metálica debe ser un agente reductor relativamente débil.

$$\underset{\substack{\textit{Agente}\\ \textit{oxidante}\\ \textit{enérgico}}}{Ag^+(ac)} + e^- \rightleftharpoons \underset{\substack{\textit{Agente}\\ \textit{reductor}\\ \textit{débil}}}{Ag(s)}$$

Como vimos en la figura 5.11, muchos átomos tienen más de un número de oxidación. La capacidad que tiene un elemento de comportarse como agente oxidante o reductor se relaciona con su estado de oxidación.

Cuando un elemento está en su estado de oxidación mayor, sólo puede actuar como agente oxidante.
Cuando un elemento está en su estado de oxidación menor, sólo puede actuar como agente reductor.
Cuando un elemento está en un estado intermedio de oxidación, puede actuar como agente oxidante o como agente reductor.

El carbono puede tener números de oxidación de –4, –3, –2, –1, 0, +1, +2, +3 y +4. En el dióxido de carbono, $CO_2$, tiene el número de oxidación +4. El carbono ya no se puede oxidar más en el dióxido de carbono. Éste sólo se puede reducir. En otras palabras, el carbono del dióxido de carbono sólo puede actuar como agente oxidante. Al revés, en la molécula de metano, $CH_4$, el carbono tiene el número de oxidación –4, y sólo puede tener reacciones de oxidación. El metano sólo puede actuar como agente reductor en reacciones redox. El carbono elemental en forma de grafito, con número de oxidación igual a cero, se puede oxidar o reducir, según la sustancia con que reaccione.

**Pregunta de repaso**

En la siguiente reacción de oxidación-reducción diga cuáles son los agentes oxidante y reductor.

$$Sn(s) + 4\,HNO_3(ac) \rightleftharpoons SnO_2(s) + 4\,NO_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

## 12.6 FUERZAS RELATIVAS DE LOS AGENTES OXIDANTES Y REDUCTORES

Todavía quedan algunas preguntas acerca de la celda electroquímica de la figura 12.2. ¿Por qué se oxida el cinc y se reduce la plata? ¿Por qué no se efectúa el proceso inverso? ¿Por qué la reacción es espontánea? Con la siguiente regla se puede decir si se efectúa o no una reacción redox, y en caso de efectuarse, cuál sustancia se debe oxidar y cuál reducir.

**Las reacciones de oxidación-reducción se deben efectuar cuando convierten al agente oxidante más fuerte, o enérgico, de un par, y al agente reductor más fuerte, o enérgico, de un par, en un agente reductor más débil y un agente oxidante más débil, respectivamente.**

Dado que la reacción 12.4 ocurre en una celda electroquímica, el cinc debe ser un agente reductor más energético que la plata metálica y el ion de plata debe ser un agente oxidante más enérgico que el ion $Zn^{2+}$.

$$\underset{\substack{\textit{Agente}\\ \textit{reductor}\\ \textit{más enérgico}}}{Zn(s)} + 2\,\underset{\substack{\textit{Agente}\\ \textit{oxidante}\\ \textit{más enérgico}}}{Ag^{+}(ac)} \rightleftharpoons \underset{\substack{\textit{Agente}\\ \textit{oxidante}\\ \textit{más débil}}}{Zn^{2+}} + 2\,\underset{\substack{\textit{Agente}\\ \textit{reductor}\\ \textit{más débil}}}{Ag(s)}$$

Con base en muchos experimentos, se han organizado las medias reacciones comunes de oxidación-reducción en forma de una tabla, en la que los agentes reductores más enérgicos están en un extremo, y los oxidantes más enérgicos en el otro, como en la tabla 12.1. Por convención, todas las medias reacciones se escriben como media reacción de reducción. La relación entre las medias reacciones se cuantifica mostrando el **potencial de reducción** de cada una. Ese potencial se define como una medida de la fuerza impulsora de una reacción electroquímica, medida en volts, V. En el apéndice B.12 aparecen más potenciales estándar de reducción.

El potencial de celda depende de las concentraciones de las especies presentes en solución, de las presiones parciales de los gases que participen en la reacción, y de la temperatura de la reacción. Para tener una base de comparación entre las medias reacciones, se ha definido el siguiente conjunto de **condiciones estándar** o **condiciones normales** para las mediciones electroquímicas:

1. Para las soluciones, el potencial estándar se basa en un estado estándar de concentración 1 *M*.
2. Todos los gases tienen una presión parcial de 1 atm.

Aunque se pueden medir potenciales estándar a cualquier temperatura, se suelen tomar a 25°C. Los potenciales de medias reacciones de reducción, medidos bajo estas condiciones, se llaman **potenciales estándar de reducción, $E^{\circ}_{\mathbf{Red}}$.** Este $E^{\circ}_{\text{Red}}$ se puede interpretar como la tendencia a que suceda la media reacción de reducción. Mientras más positivo sea el potencial, la tendencia a que suceda la reacción será mayor. Los potenciales estándar de reducción, en la tabla 12.1 y en el apéndice B.12 se determinan en forma experimental, y se miden en relación con un electrodo estándar de hidrógeno. A la media reacción estándar del hidrógeno se le ha asignado el potencial de reducción de cero.

En la tabla 12.1 se pueden encontrar los valores de $E^{\circ}_{\text{Red}}$ para la reacción de la celda electroquímica cinc-plata:

$$Zn^{2+} + 2\,e^{-} \rightleftharpoons Zn \qquad E^{\circ} = -0.7628\ \text{V}$$
$$Ag^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Ag \qquad E^{\circ} = +0.7996\ \text{V}$$

Como la media reacción de reducción de plata tiene un potencial mucho más positivo (+0.7996 V) que la del cinc (–0.7628 V), es mucho más probable que el ion plata sufra la media reacción de reducción. Si se debe reducir el ion plata y actuar como agente oxidante, algo se tiene que oxidar. La media reacción del cinc, en la tabla 12.1, se escribe en forma de media reacción de reducción, y en consecuencia se debe invertir para que sea de oxidación. *Cuando se invierte una reacción, la magnitud de su potencial queda igual, pero su signo cambia.*

$$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2\,e^{-} \qquad E^{\circ} = +0.7628\ \text{V}$$

Ahora la media reacción de oxidación tiene un potencial positivo, que indica que la probabilidad de que se efectúe es mucho mayor que la media reacción de reducción del ion $Zn^{2+}$. El cinc me-

**TABLA 12.1 Potenciales estándar de reducción, $E^\circ_{Red}$**

| | *Media reacción*[a] | $E^\circ_{Red}$ | |
|---|---|---|---|
| | $K^+ + e^- \leftrightarrows K$ | –2.924 | Agentes |
| | $Ca^{2+} + 2\,e^- \leftrightarrows Ca$ | –2.76 | reductores |
| | $Na^+ + e^- \leftrightarrows Na$ | –2.7109 | más enérgicos |
| | $Mg^{2+} + 2\,e^- \leftrightarrows Mg$ | –2.375 | |
| | $Al^{3+} + 3\,e^- \leftrightarrows Al$ | –1.706 | |
| | $Mn^{2+} + 2\,e^- \leftrightarrows Mn$ | –1.29 | |
| | $Zn^{2+} + 2\,e^- \leftrightarrows Zn$ | –0.7628 | |
| | $Cr^{3+} + 3\,e^- \leftrightarrows Cr$ | –0 74 | |
| | $S + 2\,e^- \leftrightarrows S^{2-}$ | –0.508 | |
| | $Cr^{3+} + e^- \leftrightarrows Cr^{2+}$ | –0.41 | |
| | $Fe^{2+} + 2\,e^- \leftrightarrows Fe$ | –0.409 | |
| | $Co^{2+} + 2\,e^- \leftrightarrows Co$ | –0.28 | |
| | $Ni^{2+} + 2\,e^- \leftrightarrows Ni$ | –0.23 | |
| | $Sn^{2+} + 2\,e^- \leftrightarrows Sn$ | –0.1364 | |
| | $Pb^{2+} + 2\,e^- \leftrightarrows Pb$ | –0.1263 | |
| | $Fe^{3+} + 3\,e^- \leftrightarrows Fe$ | –0.036 | |
| | $2\,H^+ + 2\,e^- \leftrightarrows H_2$ | 0.0000. . . | |
| Aumenta | $Sn^{4+} + 2\,e^- \leftrightarrows Sn^{2+}$ | 0.15 | ↑ |
| el poder | $Cu^{2+} + e^- \leftrightarrows Cu^+$ | 0.158 | Aumenta |
| oxidante | $Cu^{2+} + 2\,e^- \leftrightarrows Cu$ | 0.3402 | el poder |
| ↓ | $O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \leftrightarrows 4\,OH^-$ | 0.401 | reductor |
| | $Cu^+ + e^- \leftrightarrows Cu$ | 0.522 | |
| | $MnO_4^- + 2\,H_2O + 3\,e^- \leftrightarrows MnO_2 + 4\,OH^-$ | 0.588 | |
| | $O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \leftrightarrows H_2O_2$ | 0.682 | |
| | $Fe^{3+} + e^- \leftrightarrows Fe^{2+}$ | 0.770 | |
| | $Hg_2^{2+} + 2\,e^- \leftrightarrows 2\,Hg$ | 0.7961 | |
| | $Ag^+ + e^- \leftrightarrows Ag$ | 0.7996 | |
| | $Hg^{2+} + 2\,e^- \leftrightarrows Hg$ | 0.851 | |
| | $HNO_3 + 3\,H^+ + 3\,e^- \leftrightarrows NO + 2\,H_2O$ | 0.96 | |
| | $Br_2(ac) + 2\,e^- \leftrightarrows 2\,Br^-$ | 1.087 | |
| | $CrO_4^{2-} + 8\,H^+ + 3\,e^- \leftrightarrows Cr^{3+} + 4\,H_2O$ | 1.195 | |
| | $O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \leftrightarrows 2\,H_2O$ | 1.229 | |
| | $Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \leftrightarrows 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$ | 1.33 | |
| | $Cl_2(g) + 2\,e^- \leftrightarrows 2\,Cl^-$ | 1.3583 | |
| | $PbO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \leftrightarrows Pb^{2+} + 2\,H_2O$ | 1.467 | |
| | $MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \leftrightarrows Mn^{2+} + 4\,H_2O$ | 1.491 | |
| Agentes | $Au^+ + e^- \leftrightarrows Au$ | 1.68 | |
| oxidantes | $Co^{3+} + e^- \leftrightarrows Co^{2+}$ | 1.842 | |
| más | $O_3(g) + 2\,H^+ + 2\,e^- \leftrightarrows O_2(g) + H_2O$ | 2.07 | |
| enérgicos | $F_2(g) + 2\,H^+ + 2\,e^- \leftrightarrows 2\,HF(ac)$ | 3.03 | |

[a] En las tablas de potencial estándar de reducción se usa el símbolo $H^+$ en lugar de $H_3O^+$.

tálico sufrirá la media reacción de oxidación, y en consecuencia, es un agente reductor más enérgico que la plata metálica, y el ion $Ag^+$ es mejor agente oxidante que el $Zn^{2+}$.

Se puede ampliar el mismo razonamiento a la tabla 12.1. Los agentes reductores más enérgicos (las sustancias que tienden a sufrir una media reacción de oxidación) están en la parte superior de la tabla. El agente reductor más enérgico de esa tabla es el potasio metálico. Observe que no es el ion $K^+$. La media reacción está escrita como de reducción. En vista de que un agente reductor se debe oxidar, se debe invertir la media reacción.

$$K \rightleftharpoons K^+ + e^- \qquad E^\circ = +2.924\ V$$

Al escribir la media reacción como de oxidación cambia el signo del potencial en la tabla, y se obtiene un potencial grande y positivo. Esto indica la fuerte tendencia a que la reacción se efectúe. El potasio es uno de los metales más reactivos. Por ejemplo, explota en llamas al ponerlo en agua. Con experimentos se observa que los átomos neutros de metales actúan como agentes reductores, y se oxidan en todas sus reacciones químicas. Así, el potasio cede con facilidad su electrón y forma un ion $K^+$.

El agente oxidante más enérgico está al final de la tabla 12.1:

$$F_2(g) + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ HF(ac) \qquad E^\circ = +3.03\ V$$

El gran potencial positivo asociado con esta media reacción de reducción indica su fuerte tendencia a efectuarse. Por tanto, las moléculas de flúor actúan como agentes oxidantes, aceptando electrones con facilidad y efectuándose esta media reacción. El flúor es el elemento más electronegativo de la tabla periódica. No es de sorprender que el flúor tenga una gran tendencia a ganar electrones, reduciéndose en consecuencia.

## Ejercicio 12.3

Ordene los siguientes agentes oxidantes y reductores por fuerza creciente.

| | |
|---|---|
| Agentes reductores | $Cl^-$, Cu, $H_2$, HF, Pb y Zn |
| Agentes oxidantes | $Cr^{3+}$, $Cr_2O_7^{2-}$, $Cu^{2+}$, $H^+$, $O_2$, $O_3$ y $Na^+$ |

**Solución**

Según la tabla 12.1, estos reductores se hacen más enérgicos en el siguiente orden:

$$HF < Cl^- < Cu < H_2 < Pb < Zn$$

Los agentes oxidantes se hacen más enérgicos en el siguiente orden:

$$Na^+ < Cr^{3+} < H^+ < Cu^{2+} < O_2 < Cr_2O_7^{2-} < O_3$$

## Ejercicio 12.4

Use la tabla 12.1 para deducir si se efectúan las siguientes reacciones, tal como están escritas.

a) $2\ Ag(s) + S(s) \rightarrow Ag_2S(s)$

b) $2\ Ag(s) + Cu^{2+}(ac) \rightarrow 2\ Ag^+(ac) + Cu(s)$

c) $MnO_4^-(ac) + 3\ Fe^{2+}(ac) + 2\ H_2O(l) \rightarrow MnO_2(s) + 3\ Fe^{3+}(ac) + 4\ OH^-(ac)$

d) $MnO_4^-(ac) + 5\ Fe^{2+}(ac) + 8\ H^+(ac) \rightarrow Mn^{2+}(ac) + 5\ Fe^{3+}(ac) + 4\ H_2O(l)$

**Solución**

a) No. El ion $S^{2-}$ del $Ag_2S$ es mejor reductor que la Ag, y el ion $Ag^+$ del $Ag_2S$ es mejor oxidante que el S.
b) No. El Cu es mejor reductor que la Ag, y el ion $Ag^+$ es mejor oxidante que el ion $Cu^{2+}$.
c) No. El $MnO_4^-$ en solución básica no es un oxidante suficientemente enérgico como para oxidar al $Fe^{2+}$ a $Fe^{3+}$.
d) Sí. El $MnO_4^-$ en solución ácida es un oxidante lo suficientemente enérgico como para oxidar al $Fe^{2+}$ a $Fe^{3+}$.

## 12.7 POTENCIALES ESTÁNDAR DE CELDA

La celda electroquímica de la figura 12.2 tiene un potencial de 1.5624 V. En ella, las concentraciones de iones $Ag^+$ y $Zn^{2+}$ son 1 *M*, ambas. Como esas concentraciones son estándar, a este potencial se le llama **potencial estándar de celda, $E°$**. Cuanto mayor es la diferencia entre las fuerzas oxidantes y reductoras de los reactivos y productos, el potencial de la celda es mayor. Para obtener un potencial de celda relativamente grande hay que hacer reaccionar un agente reductor enérgico con un oxidante enérgico. El potencial total de la celda, para una reacción, debe ser la suma de los potenciales de las medias reacciones de oxidación y de reducción:

$$E°_{\text{reacción}} = E°_{\text{Ox}} + E°_{\text{Red}}$$

El potencial estándar de la celda electroquímica de la figura 12.2 se puede calcular a partir de potenciales estándar de media celda para las dos medias reacciones:

$$\begin{array}{rcll} Zn(s) & \rightleftharpoons & Zn^{2+}(ac) + 2\,e^- & E°_{\text{Ox}} = +0.7628\ \text{V} \\ 2\,Ag^+(ac) + 2\,e^- & \rightleftharpoons & 2\,Ag(s) & E°_{\text{Red}} = +0.7996\ \text{V} \\ \hline Zn(s) + 2\,Ag^+(ac) & \rightleftharpoons & Zn^{2+}(ac) + 2\,Ag(s) & E°_{\textit{reacción}} = +1.5624\ \text{V} \end{array}$$

Observe que las unidades de los potenciales de media celda son volts, y no volts por mol ni volts por electrón. Al combinar las medias reacciones sólo es necesario sumar los dos potenciales de media celda. No se multiplican esos potenciales por los enteros que se usaron para balancear la cantidad de electrones que se transfirieron en la reacción. En el caso de la media reacción de la plata fue necesario multiplicarla por dos, para que los electrones que gana la plata fueran iguales a los que pierde el cinc. Sin embargo, el potencial estándar de media celda, $E°_{\text{Red}}$, *no* se multiplicó por dos. El valor de +0.7996 V se tomó en forma directa de la tabla 12.1.

La *magnitud* del potencial de celda es una medida de la fuerza impulsora de una reacción. Cuanto mayor sea el valor del potencial de celda, la reacción estará más alejada del equilibrio. El *signo* de ese potencial indica la dirección en la que se debe desplazar la reacción para llegar al equilibrio. El que $E°$ sea positivo en la celda cinc-plata indica que cuando el sistema está en condiciones estándar se debe desplazar hacia la derecha para llegar al equilibrio. En consecuencia, las reacciones para las que $E°$ es positivo tienen constantes de equilibrio que favorecen la formación de los productos de la reacción. A una reacción con $E°$ positivo se le llama **espontánea**.

### Ejercicio 12.5

Mediante los potenciales totales de celda, diga cuáles de las siguientes reacciones son espontáneas.

a) $Cu(s) + 2\,Ag^+(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) = 2\,Ag(s)$ $\quad E° = 0.46$ V
b) $2\,Fe^{3+}(ac) + 2\,Cl^-(ac) \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(ac) + Cl_2(g)$ $\quad E° = -0.59$ V
c) $2\,Fe^{3+}(ac) + 2\,I^-(ac) \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(ac) + I_2(ac)$ $\quad E° = 0.24$ V

d) $2\ H_2O_2(ac) \longrightarrow 2\ H_2O(l) + O_2(ac)$ $E° = 1.09$ V
e) $Cu(s) + 2\ H^+(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + H_2(g)$ $E° = -0.34$ V

**Solución**
Toda reacción cuyo potencial total de celda sea positiva, es espontánea. Por consiguiente, las reacciones (a), (c) y (d) son espontáneas.

## Ejercicio 12.6

Con el potencial estándar de celda de la siguiente reacción:

$$Cu(s) + 2\ H^+(ac) \rightleftharpoons Cu^{2+}(ac) + H_2(g) \qquad E° = -0.34\ V$$

determine el potencial estándar de celda de la reacción opuesta:

$$Cu^{2+}(ac) + H_2(g) \rightleftharpoons Cu(s) + 2\ H^+(ac) \qquad E° = ?$$

**Solución**
Al invertir la reacción no cambian las fuerzas relativas de los iones $Cu^{2+}$ y $H^+$ como oxidantes, ni del cobre metálico y del $H_2$ como reductores. La *magnitud* del potencial, por lo mismo, debe quedar igual. Pero al invertir la ecuación se cambia el *signo* del potencial de celda, y por tanto una reacción desfavorable se puede tornar en una que es espontánea, o viceversa. El potencial estándar de la reducción de iones $Cu^{2+}$ por $H_2$ gaseoso es, en consecuencia, +0.34 V.

$$Cu^{2+}(ac) + H_2(g) \rightleftharpoons Cu(s) + 2\ H^+(ac) \qquad E° = -(-0.34\ V) = +0.34\ V$$

**Pregunta de repaso**
¿Qué sucede con el potencial de celda cuando se invierte la dirección de la reacción?

## Ejercicio 12.7

Mediante datos de potencial de celda, explique por qué el cobre metálico no se disuelve en una solución 1 *M* de un ácido fuerte característico, como el ácido clorhídrico:

$$Cu(s) + 2\ H^+(ac) \not\longrightarrow$$

pero sí se disuelve en ácido nítrico 1 *M*:

$$3\ Cu(s) + 2\ HNO_3(ac) + 6\ H^+(ac) \longrightarrow 3\ Cu^{2+}(ac) + 2\ NO(g) + 4\ H_2O(l)$$

**Solución**
El cobre no se disuelve en un ácido fuerte típico porque el potencial total de celda en la oxidación del cobre metálico a iones $Cu^{2+}$, en conjunto con la reducción de iones $H^+$ a $H_2$, es negativo:

$$\begin{array}{rcll} Cu & \rightleftharpoons & Cu^{2+} + \cancel{2e^-} & E°_{Ox} = -(0.34\ V) \\ 2\ H^+ + \cancel{2e^-} & \rightleftharpoons & H_2 & E°_{Red} = 0.000\ldots\ V \\ \hline Cu(s) + 2\ H^+(ac) & \rightleftharpoons & Cu^{2+}(ac) + H_2(g) & E° = E°_{Ox} + E°_{Red} = -0.34\ V \end{array}$$

El cobre sí se disuelve en ácido nítrico, porque en este caso en el cátodo se efectúa la reducción del ácido nítrico a NO gaseoso, y el potencial de esa media reacción tiene el valor suficiente como para superar al potencial de media celda para la oxidación del cobre metálico a iones $Cu^{2+}$:

$$3\,(Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + \cancel{2e^-})$$
$$2\,(HNO_3 + 3\,H^+ + \cancel{3e^-} \rightleftharpoons NO + 2\,H_2O)$$
$$3\,Cu(s) + 2\,HNO_3(ac) + 6\,H^+(ac) \rightleftharpoons 3\,Cu^{2+}(ac) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)$$
$$E^\circ_{Ox} = -(0.34\text{ V})$$
$$E^\circ_{Red} = 0.96\text{ V}$$
$$E^\circ = E^\circ_{Ox} + E^\circ_{Red} = 0.62\text{ V}$$

## 12.8 CELDAS ELECTROQUÍMICAS EN CONDICIONES NO ESTÁNDAR

El potencial de una celda electroquímica depende de las concentraciones de todas las especies presentes en solución, de las presiones parciales de todos los gases que intervienen en la reacción, y de la temperatura de la celda. Todas las reacciones redox que se describieron hasta ahora en este capítulo han estado en *condiciones estándar* (concentración de los reactivos y productos acuosos de 1 *M*, y presiones parciales de reactivos y productos gaseosos de 1 atm). No todas las reacciones redox se efectúan bajo condiciones estándar. Lo que puede no ser obvio es que para las reacciones que inicialmente se efectúan bajo condiciones estándar, las condiciones de reacción pueden cambiar a medida que avanza la reacción.

$$Zn(s) + 2\,Ag^+(ac) \rightleftharpoons Zn^{2+}(ac) + 2\,Ag(s)$$

Al avanzar esta reacción, ya que se forman iones cinc y se consumen iones plata, de acuerdo con la figura 12.2, se debe debilitar la fuerza impulsora de la reacción. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, si la reacción estuviera en equilibrio, al disminuir la concentración de $Ag^+$ y aumentar la de $Zn^{2+}$ se desplazaría el equilibrio hacia los reactivos. Aun cuando la reacción no esté en equilibrio, sino avanzando, al reducirse la concentración de los reactivos e incrementarse la de los productos baja la tendencia a efectuarse la reacción. De esta manera, el potencial de celda, $E_{celda}$ (ya no es el *potencial estándar de celda, $E^\circ$*), debe disminuir.

Esto da pie a una pregunta interesante: ¿cuándo se vuelve cero el potencial de celda? Como ese potencial mide la fuerza impulsora de la reacción, se vuelve cero cuando la reacción llega al equilibrio. En la celda cinc-plata, cuando se llega al equilibrio no hay cambio neto en la cantidad de cinc metálico ni de iones plata en el sistema. Por tanto, no pasan electrones del ánodo al cátodo. Si no hay flujo neto de electrones, la celda no puede efectuar trabajo eléctrico. Por consiguiente, su potencial para efectuar trabajo (su potencial de celda) debe ser cero. Un acumulador muerto está en equilibrio, y su potencial es cero.

**Pregunta de repaso**

¿Espera que la siguiente reacción, efectuada en condiciones no estándar, tenga un potencial mayor, igual o menor que su potencial estándar, $E^\circ$? Explique por qué.

$$Ni(s) + Cu^{2+}(ac) \rightleftharpoons Ni^{2+}(ac) + Cu(s)$$

Las concentraciones iniciales de $Cu^{2+}$ y $Ni^{2+}$ son 1.5 y 0.010 *M*, respectivamente.

## 12.9 ACUMULADORES Y BATERÍAS

Hasta hace poco, el mercado de las pilas desechables estaba dominado por las basadas en la *pila de Leclanché*, que se comenzó a usar en 1860. El cátodo, que es el electrodo donde sucede la reducción, es una mezcla de $MnO_2$ sólido y carbón. El ánodo, que es donde se efectúa la oxidación, es una lámina de cinc metálico, amalgamado con huellas de mercurio. La solución electrolítica es una mezcla de $NH_4Cl$ y $ZnCl_2$. Las reacciones de celda que se efectúan durante la descarga de una pila primaria de dióxido de manganeso-cinc se pueden escribir como sigue:

| | |
|---|---|
| Cátodo (+) | $3\ MnO_2 + 2\ H_2O + 4\ e^- \rightleftharpoons Mn_3O_4 + 4\ OH^-$ |
| Ánodo (–) | $Zn + 2\ OH^- \rightleftharpoons ZnO + H_2O + 2\ e^-$ |
| Reacción general | $2\ Zn(s) + 3\ MnO_2(s) \rightleftharpoons Mn_3O_4(s) + 2\ ZnO(s)$ |

El potencial inicial de una pila seca es de 1.54 V. La popularidad de estas pilas se basa en que son poco costosas, se consiguen en muchos voltajes y tamaños, y son adecuadas para uso intermitente.

En 1949 se produjo la primera pila "alcalina". También en ella se usa una mezcla de $MnO_2$ y carbón como cátodo, y el cinc amalgamado como ánodo. Sin embargo, el electrólito es KOH. Las pilas secas alcalinas (vea Fig. 12.3) tienen varias ventajas. Se pueden usar dentro de un margen más amplio de temperaturas, porque el electrólito es más estable. También, requieren muy poco electrólito y en consecuencia pueden ser muy compactas. Lo más importante es que mantienen un voltaje constante durante más tiempo, y por tanto duran más.

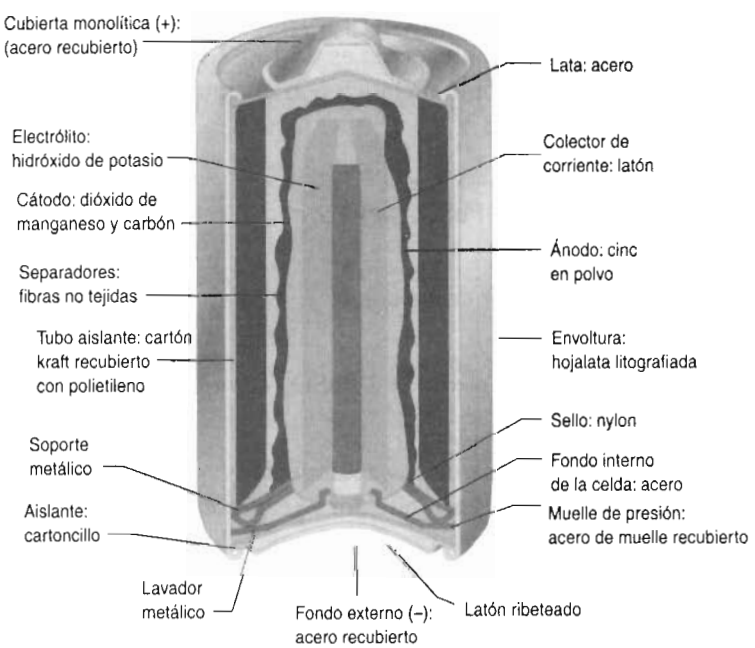



**FIGURA 12.3** Corte de una pila alcalina.

### Acumulador plomo-ácido

El acumulador de plomo se parece al que Gaston Planté usó y demostró en la Academia de Ciencias Francesa, en 1860. Tenía 9 celdas en paralelo y podía suministrar corrientes extremadamente grandes. Las celdas se hacían de placas de plomo separadas por capas de franela, sumergidas en una solución de $H_2SO_4$ al 10%. Como era de esperarse, pronto se llamó *acumulador plomo-ácido* a este sistema.

No obstante muchos estudios sobre la carga y descarga de los electrones de plomo en solución ácida, durante los últimos 140 años, sigue existiendo una duda acerca del mecanismo exacto de las reacciones en esos acumuladores, cuyo esquema se ve en la figura 12.4. El modelo más común de reacciones parece indicar que en la placa de $PbO_2$ se efectúa la siguiente reacción:

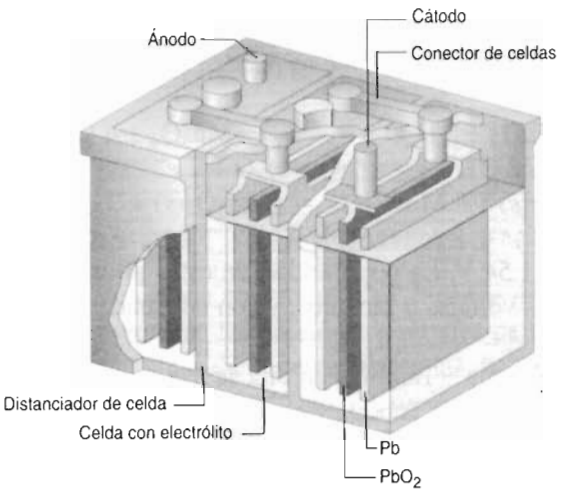



**FIGURA 12.4** Corte de un típico acumulador de plomo-ácido.

$$PbO_2(s) + 4\ H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) + 2\ e^- \underset{carga}{\overset{descarga}{\rightleftharpoons}} 2\ H_2O(l) + PbSO_4(ac)$$

Cuando se descarga el acumulador, el $PbO_2$ se reduce a $PbSO_4$. Cuando se carga se invierte la reacción. El potencial estándar de celda para la media reacción es de 1.682 V.

Se puede describir la reacción en la placa de plomo metálico con la siguiente ecuación, para la cual el potencial estándar de celda es de 0.3858 V:

$$Pb(s) + SO_4^{2-}(ac) \underset{carga}{\overset{descarga}{\rightleftharpoons}} PbSO_4(ac) + 2\ e^-$$

Entonces, la reacción total de celda se puede escribir como sigue.

$$PbO_2(s) + Pb(s) + 4\ H^+(ac) + 2\ SO_4^{2-}(ac) \underset{carga}{\overset{descarga}{\rightleftharpoons}} 2\ PbSO_4(ac) + 2\ H_2O(l)$$

La magnitud del potencial estándar de una sola celda de los acumuladores plomo-plomo es un poco mayor que 2 V, aunque su signo depende de si el acumulador se está cargando o descargando. Por lo anterior, un acumulador normal de 12 V contiene 6 celdas de 2 V.

Durante la carga de un acumulador plomo-ácido se puede descomponer el agua en sus elementos:

$$2\ H_2O(l) \rightleftharpoons 2\ H_2(g) + O_2(g)$$

De esta manera, los acumuladores de plomo representan un peligro potencial de explosiones de hidrógeno. Como esas explosiones pueden rociar el electrólito de ácido sulfúrico al 10% sobre un individuo que trabaje con el acumulador, al hacerlo se deben usar gafas de seguridad.

## Baterías Nicad

Otra pila que se usa cada vez más es la de níquel-cadmio, o *batería nicad*. Es la que se suele usar en relojes y calculadoras. Su historia comienza al comenzar el siglo XX. Después de unos 10,000 experimentos, Thomas Edison encontró que podía fabricar una batería recargable a partir de una pila de níquel-hierro. Los materiales activos en ella eran $Ni(OH)_2$ y hierro metálico, oxidado en forma parcial a $Fe^{2+}$. Un fabricante alemán encontró a mediados de los 1920 que se reducía mucho el riesgo de explosiones de hidrógeno cuando el hierro metálico se sustituía con cadmio.

No se ha comprendido bien la química de las baterías níquel-cadmio. Un mecanismo de carga y descarga del sistema se podría representar como sigue:

$$2\ NiO(OH)\cdot xH_2O + Cd + 2\ H_2O \underset{carga}{\overset{descarga}{\rightleftharpoons}} 2\ Ni(OH)_2\cdot yH_2O + Cd(OH)_2$$

Cuando se descargan las baterías, el níquel se reduce de +3 a +2, y el cadmio se oxida de 0 a +2, y el potencial neto es de 1.29 V. Las dos formas del níquel, la oxidada y la reducida, contienen agua entre sus cristales, pero es diferente la cantidad de agua de hidratación en cada una.

## Celdas de combustible

Desde el inicio del programa espacial en Estados Unidos ha habido mucho entusiasmo para usar las llamadas *celdas de combustible*. Por definición, una celda de combustible es aquella en que se usa una reacción con oxígeno para generar energía eléctrica. Por tanto, las celdas de combustible requieren una alimentación continua de un combustible y oxígeno, que produce una corriente directa de bajo voltaje mientras se alimente el combustible.

Hasta ahora no ha sido práctico quemar hidrocarburos, como el gas natural, en una celda de combustible. Las celdas que se usan en el programa espacial queman hidrógeno gaseoso para formar agua, con un potencial de celda de 1.10 V, cuyo esquema se ve en la figura 12.5.

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ H_2O(g) \qquad E^\circ = 1.10\ V$$

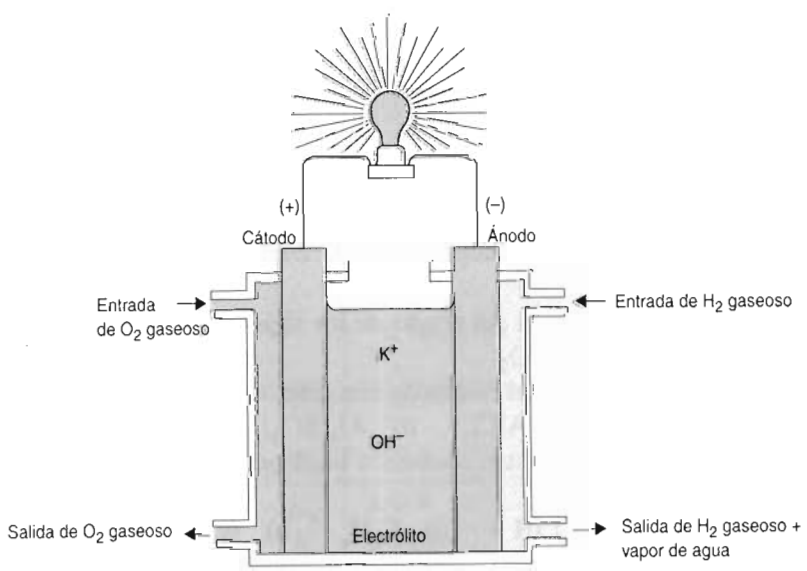



**FIGURA 12.5** Celda de combustible hidrógeno-oxígeno.

También se pueden fabricar celdas de combustible que quemen amoniaco o hidrazina:

$$4\ NH_3(g) + 3\ O_2(g) \rightleftharpoons 2\ N_2(g) + 6\ H_2O(g) \qquad E^\circ = 1.17\ V$$

## TÉRMINOS IMPORTANTES

Agente oxidante
Agente reductor
Ánodo
Batería
Cátodo
Celda electroquímica
Condiciones estándar
Electrodo negativo
Electrodo positivo
Espontáneo
Estado de oxidación
Media reacción
Número de oxidación
Oxidación
Potencial de celda
Potenciales estándar de celda
Puente salino
Reacciones redox
Reducción

## PROBLEMAS

### Reacciones de oxidación-reducción

1. Con frecuencia, uno suele imaginar la oxidación en términos de la pérdida de un par de átomos de hidrógeno. Por ejemplo, el alcohol etílico, $CH_3CH_2OH$, se oxida a acetaldehído, $CH_3CHO$ quitándole un par de átomos de hidrógeno. Demuestre que esta reacción se apega a la regla general que la oxidación es cualquier proceso en el que aumenta el número de oxidación de un átomo.
2. En química orgánica se suele imaginar a la reducción en términos de la ganancia de un par de átomos de hidrógeno. Por ejemplo, el etileno, $C_2H_4$, se reduce al reaccionar con $H_2$ para formar etano, $C_2H_6$. Demuestre que esta reacción sigue la regla general que la reducción es cualquier proceso en el que disminuye el número de oxidación de un átomo.
3. En la figura 12.1, el paso 6 del ciclo del ácido cítrico, es la conversión de un succinato a un fumarato. Demuestre que es una reacción de oxidación-reducción.
4. El paso 7 en el ciclo del ácido cítrico de la figura 12.1 es la conversión de un fumarato a un malato. ¿Es una reacción de oxidación-reducción? ¿Por qué?
5. Una de las primeras etapas en la corrosión del hierro es

$$4\ Fe(s) + O_2(ac) + 4\ H_2O(l) \rightleftharpoons 2\ Fe^{2+}(ac) + 4\ OH^-(ac)$$

¿Es una reacción redox?

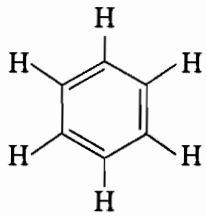
### Asignación de números de oxidación

6. Determine el número de oxidación del cromo en los siguientes compuestos:
   a) $CrO_4^{2-}$ b) $Cr_2O_7^{2-}$ c) $CrO_2$
7. Calcule el número de oxidación del átomo de aluminio en los siguientes compuestos:
   a) $Al(OH)_3$ b) $AlCl_3$ c) $AlCl_4^-$ d) $Al_2(SO_4)_3$
8. ¿Cuáles de los siguientes compuestos contienen hidrógeno con número negativo de oxidación?
   a) HCl b) $NH_4^+$ c) LiH d) $C_2H_6$ e) $H_2O$
9. Ordene los siguientes compuestos por número de oxidación creciente del átomo de carbono.
   a) C b) CO c) $CO_2$ d) $H_2CO$ e) $CH_3OH$ f) $CH_4$

10. El carbono puede tener cualquier número de oxidación entre –4 y +4. Calcule el número de oxidación de cada átomo de carbono en los siguientes compuestos:

a) $CH_3—CH_2—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—H$

b) $CH_3—\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}—OH$

c) 

11. El azufre puede tener cualquier número de oxidación entre +6 y –2. Calcule el número de oxidación del azufre en los siguientes compuestos:

a) $Na_2S$ b) $MgS$
c) $CS_2$ d) $H_2SO_4$
e) $SF_6$ f) $BaSO_3$
g) $NaHSO_4$ h) $SCl_2$

12. Calcule el número de oxidación de cada átomo en los siguientes compuestos:

a) $CH_3—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—NH_2$

b) $CH_2{=}CH—CH_2—OH$

c) $CH_3—CH_2—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—O—CH_3$

13. ¿Cuál es la relación entre el número de oxidación del cloro, en cada uno de los siguientes ácidos, y la fuerza relativa de los ácidos? $HClO_4$, $HClO_3$, $HClO_2$, $HClO$.

**Reconocimiento de las reacciones de oxidación-reducción**

14. ¿Cuál o cuáles afirmaciones describen en forma correcta la siguiente reacción?

$$3\ Sn^{2+}(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\ H^+(ac) \rightleftharpoons 3\ Sn^{4+}(ac) + 2\ Cr^{3+}(ac) + 7\ H_2O(l)$$

a) Tanto el ion $Sn^{2+}$ como el ion $H^+$ son agentes oxidantes.
b) El ion $Cr_2O_7^{2-}$ es el agente oxidante.
c) El ion $Sn^{2+}$ se reduce.
d) El ion $Sn^{4+}$ debe ser un agente reductor débil.
e) Nada de lo anterior es cierto.

15. El ion hidronio participa en otras reacciones, además de las ácido-base. ¿Qué de lo siguiente implica la oxidación o la reducción del $H_3O^+$?

a) $Mg(s) + 2\ H_3O^+(ac) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + H_2(g) + 2\ H_2O(l)$
b) $H_3O^+(ac) + NH_3(ac) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + H_2O(l)$

16. Con frecuencia se usan reacciones de oxidación-reducción para preparar compuestos orgánicos. Determine si los reactivos orgánicos se oxidan o se reducen. Estas reacciones *no* son completas ni balanceadas. Sólo muestran el principal reactivo y producto orgánicos.

a) $CH_3OH(ac) \xrightarrow{K_2Cr_2O_7,\ H^+} H\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}H(ac)$

b) $CH_3CH_2CH_2OH(ac) \xrightarrow{K_2Cr_2O_7,\ H^+} CH_3CH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH(ac)$

17. Diga si en cada una de las siguientes reacciones interviene una oxidación-reducción. En caso afirmativo, diga qué se oxida y qué se reduce.

a) $4\ CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_3 + LiAlH_4 + 4\ H_2O \rightleftharpoons 4\ CH_3\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}HCH_3 + LiOH + Al(OH)_3$

b) $CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2{=}CH_2 + H_2O$

c) $CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OH + CH_3NH_2 \rightleftharpoons CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}O^- + CH_3NH_3^+$

18. Use estructuras de Lewis para explicar lo que sucede cuando reacciona el $CO_2$ con el agua para formar ácido carbónico, $H_2CO_3$. ¿Es una reacción de oxidación-reducción?
19. Use estructuras de Lewis para explicar por qué al reducirse el ion $Hg^{2+}$ al estado de oxidación +1 se produce un ion diatómico, el $Hg_2^{2+}$.
20. Use estructuras de Lewis para demostrar que la siguiente es una media reacción de reducción:

$$NO_3^-(ac) + 4\ H^+(ac) + 3\ e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2\ H_2O(l)$$

21. Use estructuras de Lewis para explicar lo que sucede en la siguiente reacción:

$$2\ SO_3^{2-}(ac) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3^{2-}(ac)$$

**Agentes oxidantes y reductores comunes**

22. ¿Qué es lo que hace que el $Cl_2$, $O_2$, $CrO_4^{2-}$ y $MnO_4^-$ sean buenos oxidantes?
23. ¿Qué es lo que hace que el Na, Al y Zn sean buenos agentes reductores?
24. ¿Cuáles de las siguientes especies no pueden ser agentes oxidantes?
    a) $Cl^-$ b) $Br_2$ c) $Fe^{3+}$ d) Zn e) $CaH_2$
25. ¿Cuáles de las siguientes especies no pueden ser agentes reductores?
    a) $H_2$ b) $Cl_2$ c) $Fe^{3+}$ d) Al e) LiH
26. ¿Cuáles de los siguientes compuestos pueden ser agentes oxidantes y también agentes reductores?
    a) $H_2$ b) $I_2$ c) $H_2O_2$ d) $P_4$ e) $S_8$
27. Identifique los agentes oxidantes en ambos lados de la siguiente ecuación sin balancear:

$$CrO_4^{2-}(ac) + PH_3(g) \xrightleftharpoons{OH^-} Cr(OH)_4^-(ac) + P_4(ac)$$

**Las fuerzas relativas de los agentes oxidantes y reductores**

28. ¿Cuál de los siguientes metales de transición es el agente reductor más enérgico?
    a) Cr b) Mn c) Fe d) Co e) Ni

29. ¿Cuál de las siguientes soluciones es el agente oxidante más enérgico?
    a) $MnO_4^-$ en ácido  b) $MnO_4^-$ en base
    c) $MnO_2$ en ácido  d) $CrO_4^{2-}$ en ácido
    e) $Cr_2O_7^{2-}$ en ácido
30. ¿Cuáles de las siguientes reacciones de oxidación y reducción se deben efectuar tal como están escritas?
    a) $Co(s) + 2\ Cr^{3+}(ac) \rightarrow Co^{2+}(ac) + 2\ Cr^{2+}(ac)$
    b) $H_2(g) + Zn^{2+}(ac) \rightarrow Zn(s) + 2\ H^+(ac)$
    c) $Sn(s) + 2\ H^+(ac) \rightarrow Sn^{2+}(ac) + H^2(g)$
    d) $3\ Na(l) + AlCl_3(l) \rightarrow 3\ NaCl(l) + Al(l)$
31. ¿Cuál de las siguientes reacciones oxidación-reducción debe realizarse en la forma en que está escrita? Vea el apéndice B.12.
    a) $PbO_2(s) + Mn^{2+}(ac) \rightarrow Pb^{2+}(ac) + MnO_2(s)$
    b) $5\ CrO_4^{2-}(ac) + 3\ Mn^{2+}(ac) + 16\ H^+(ac) \rightarrow$
    $5Cr^{3+}(ac) + 3\ MnO_4^-(ac) + 8\ H_2O(l)$
    c) $2\ H_2O_2(ac) \rightarrow 2\ H_2O(l) + O_2(g)$
32. Use la tabla 12.1 para deducir qué productos tendrán las siguientes reacciones de oxidación-reducción:
    a) $HNO_3(ac) + Mn(s) \rightarrow$
    b) $Mg(s) + CrCl_3(ac) \rightarrow$
33. ¿Cuáles de los siguientes pares de iones no pueden coexistir en solución acuosa?
    a) $Cr^{2+}$ y $MnO_4^-$  b) $Fe^{3+}$ y $Cr_2O_7^{2-}$  c) $Ag^+$ y $Cu^{2+}$
    d) $Fe^{2+}$ y $Cr^{3+}$
34. ¿Cuáles de los siguientes pares de iones no pueden coexistir en solución acuosa? Vea el apéndice B.12.
    a) $Na^+$ y $S_2O_8^{2-}$  b) $Hg^{2+}$ y $Cl^-$  c) $Cr^{2+}$ e $I_3^-$
35. Las soluciones del ion $Sn^{2+}$ son inestables, porque se oxidan lentamente con el aire y forman el ion $Sn^{4+}$. Explique por qué, si se agregan pequeños trozos de estaño metálico a la solución del ion $Sn^{2+}$ se puede tener una solución con vida de almacenamiento razonable.
36. En un examen se pidió a los alumnos que usaran medias reacciones para deducir una ecuación balanceada de la siguiente reacción:

$$NO_3^-(ac) + H^+(ac) + Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2-}(ac) + NO(g) + H_2O(l)$$

Uno de ellos escribió las siguientes medias reacciones:

| | |
|---|---|
| Oxidación | $Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(ac) + 2\ e^-$ |
| Reducción | $NO_3^-(ac) + 4\ H^+(ac) + 3\ e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2\ H_2O(l)$ |

A continuación escribió la reacción general siguiente:

$$NO_3^-(ac) + 4\ H^+(ac) + Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(ac) + NO(g) + 2\ H_2O(l)$$

Explique por qué esta respuesta no es correcta.

### Trabajo eléctrico a partir de reacciones espontáneas de oxidación-reducción

37. Describa un experimento con el que pueda usted determinar las fuerzas relativas del cobre y del hierro metálico como agentes reductores.
38. Explique por qué se deben separar físicamente las medias reacciones de oxidación y reducción para que una reacción de oxidación-reducción pueda efectuar trabajo.

39. Describa la función de un puente salino en una celda electroquímica. Explique lo que sucede cuando se quita el puente salino, y por qué sucede.

### Celdas electroquímicas con reacciones espontáneas de oxidación-reducción

40. Describa las relaciones entre pares de los siguientes términos: *cátodo, ánodo, catión* y *anión*.
41. Explique por qué los cationes pasan del puente salino a la solución que contiene al cátodo, en una celda electroquímica.
42. Explique lo que sucede cuando hay oxidación en el ánodo y reducción en el cátodo en una celda electroquímica.

### Potenciales estándar de celdas electroquímicas

43. Describa la diferencia entre $E$ y $E°$ en una celda electroquímica.
44. Describa las condiciones bajo las cuales se debe determinar el potencial de celda para que la medición sea igual a $E°$.
45. Describa qué indica la magnitud de $E°$ de una reacción de oxidación-reducción acerca de esa reacción.
46. Explique por qué los potenciales de celda miden las fuerzas relativas de un par de agentes oxidantes, y las de un par de reductores, pero no sus fuerzas absolutas.

### Predicción de reacciones espontáneas de oxidación-reducción a partir del signo de $E°$

47. Describa lo que indica el signo de $E°$ en una reacción de oxidación-reducción, acerca de esa reacción.
48. Describa lo que sucede con el signo y la magnitud del $E°$ de una reacción de oxidación-reducción cuando se invierte la dirección de la reacción.
49. ¿Cuáles de las siguientes reacciones de oxidación-reducción deben efectuarse tal como están escritas, bajo condiciones estándar?
    a) $Al(s) + Cr^{3+}(ac) \rightarrow Al^{3+}(ac) + Cr(s)$ $\quad E° = 0.966$ V
    b) $3\ Cr^{2+}(ac) \rightarrow Cr(s) + 2\ Cr^{3+}(ac)$ $\quad E° = 0.33$ V
    c) $Fe(s) + Cr^{3+}(ac) \rightarrow Cr(s) + Fe^{3+}(ac)$ $\quad E° = -0.70$ V
    d) $3\ H_2(g) + 2\ Cr^{3+}(ac) \rightarrow 2\ Cr(s) + 6\ H^+(ac)$ $\quad E° = -0.74$ V
50. ¿Cuáles de las siguientes reacciones de oxidación-reducción deben efectuarse tal como están escritas, bajo condiciones normales?
    a) $2\ Fe^{2+}(ac) + H_2O_2(ac) \rightarrow 2\ Fe^{3+}(ac) + 2\ OH^-(ac)$ $\quad E° = 0.11$ V
    b) $2\ Fe^{2+}(ac) + Cl_2(ac) \rightarrow 2\ Fe^{3+}(ac) + 2\ Cl^-(ac)$ $\quad E° = 0.588$ V
    c) $2\ Fe^{2+}(ac) + Br_2(ac) \rightarrow 2\ Fe^{3+}(ac) + 2\ Br^-(ac)$ $\quad E° = 0.317$ V
    d) $2\ Fe^{2+}(ac) + I_2(ac) \rightarrow 2\ Fe^{3+}(ac) + 2\ I^-(ac)$ $\quad E° = -0.235$ V
51. Con los resultados del problema anterior, determine las fuerzas relativas de $H_2O_2$, $Cl_2$, $Br_2$, $I_2$ y el ion $Fe^{3+}$ como agentes oxidantes.

### Potenciales estándar de media celda de reducción

52. ¿Qué indican los siguientes potenciales de media celda de reducción acerca de las fuerzas relativas de los metales cinc y cobre como reductores? ¿Qué indican acerca de las fuerzas relativas de los iones $Zn^{2+}$ y $Cu^{2+}$ como oxidantes?

$$Zn^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Zn \qquad E° = -0.7628 \text{ V}$$
$$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Cu \qquad E° = 0.3402 \text{ V}$$

**Determinación de los potenciales estándar de celda**

53. Determine cuál de las siguientes reacciones debe suceder en forma espontánea, tal como está escrita, cuando se efectúa en condiciones estándar.
    a) $Zn(s) + 2\ H^+(ac) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g)$
    b) $Cr(s) + 3\ Fe^{3+}(ac) \rightarrow Cr^{3+}(ac) + 3\ Fe^{2+}(ac)$
    c) $Mn(s) + Mg^{2+}(ac) \rightarrow Mn^{2+}(ac) + Mg(s)$
54. Determine cuál de las siguientes reacciones debe suceder en forma espontánea, tal como está escrita, cuando se efectúa en condiciones estándar. Vea el apéndice B.12.
    a) $HNO_2(ac) + HClO(ac) \rightarrow NO_3^-(ac) + Cl^-(ac) + 2\ H^+(ac)$
    b) $2\ ClO_2^-(ac) \rightarrow ClO^-(ac) + ClO_3^-(ac)$
    c) $3\ Cu(s) + 2\ HNO_3(ac) + 6\ H^+(ac) \rightarrow 3\ Cu^{2+}(ac) + 2\ NO(g) + 4\ H_2O(l)$
55. Describa lo que sucede en el interior de la celda electroquímica donde se efectúa la siguiente reacción química y se produce un potencial:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \rightleftharpoons Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$$

56. Calcule $E°$ para la siguiente reacción, y determine si debe suceder en forma espontánea, tal como está escrita, cuando se efectúa bajo condiciones estándar.

$$6\ Fe^{2+}(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\ H^+(ac) \longrightarrow 6\ Fe^{3+}(ac) + 2\ Cr^{3+}(ac) + 7\ H_2O(l)$$

57. Calcule $E°$ para la siguiente reacción y determine si debe suceder en forma espontánea, tal como está escrita, cuando se efectúa bajo condiciones estándar. Vea el apéndice B.12.

$$Al^{3+}(ac) + Fe(s) \longrightarrow Fe^{3+}(ac) + Al(s)$$

58. Algunos metales reaccionan con agua a temperatura ambiente, y otros no. Calcule $E°$ para la siguiente reacción, y determine si debe suceder en forma espontánea, tal como está escrita, cuando se efectúa bajo condiciones estándar. Vea el apéndice B.12.

$$Ca(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2\ OH^-(ac) + H_2(g)$$

59. Calcule $E°$ para la siguiente reacción, para determinar si el ion $Cu^+$ debe sufrir una dismutación espontánea bajo condiciones estándar.

$$2\ Cu^+(ac) \longrightarrow Cu(s) + Cu^{2+}(ac)$$

60. Use potenciales estándar de media celda de reducción para determinar si una solución acuosa de $Fe^{2+}(ac)$ debe reaccionar con una de $H^+(ac)$ para producir $Fe^{3+}(ac)$ y $H_2(g)$ bajo condiciones estándar.

**Uso de potenciales estándar de media celda para comprender las reacciones químicas**

61. Use potenciales de media celda para determinar cuál de los siguientes metales debe ser más reactivo con los ácidos fuertes ($H^+$).
    a) Al  b) Mg  c) Zn
62. En el ejercicio 12.7 se describe por qué el Cu metálico se disuelve en ácido nítrico, pero no en ácido clorhídrico. Use potenciales de media celda para explicar por qué el Zn metálico se disuelve en ambos ácidos.
63. Explique por qué el cobre, oro, mercurio, platino y plata se pueden encontrar en la naturaleza en estado metálico.

64. ¿Cuál de los siguientes elementos es el agente reductor más enérgico?
a) Zn b) Fe c) $H_2$ d) Cu e) Ag
65. ¿Cuál de las siguientes especies es el agente oxidante más enérgico? Vea el apéndice B.12.
a) $H_2O_2$ en $OH^-$ b) $H_2O_2$ en $H^+$ c) Na d) $O_2$ en $H^+$ e) Al
66. ¿Cuál de las siguientes especies es el agente reductor más enérgico? Vea el apéndice B.12.
a) $H^+$ b) $H_2$ c) $H^-$ d) $H_2O$ e) $O_2$
67. ¿Cuál es el mejor agente oxidante? Vea el apéndice B.12.
a) $H^-$ o K b) Sn o $Fe^{2+}$ c) $Ag^+$ o $Au^+$

**Problemas integrados**

68. El ácido oxálico reacciona con el ion cromato en solución ácida y forma $CO_2$ e iones $Cr^{3+}$.

$$10\ H^+(ac) + 3\ H_2C_2O_4(ac) + 2\ CrO_4^{2-}(ac) \xrightleftharpoons{H^+} 6\ CO_2(g) + 2\ Cr^{3+}(ac) + 8\ H_2O(l)$$

Si 10.0 mL de ácido oxálico consumen 40.0 mL de solución 0.0250 *M* de $CrO_4^{2-}$, ¿cuál es la molaridad de la solución de ácido oxálico?

69. Una muestra de bronce, de 2.50 g, se disolvió en ácido sulfúrico:

$$Cu(s) + 2\ H_2SO_4(ac) \rightleftharpoons CuSO_4(ac) + SO_2(ac) + 2\ H_2O(l)$$

El $CuSO_4$ que se formó en la reacción se mezcló con KI para formar CuI:

$$2\ CuSO_4(ac) + 5\ I^-(ac) \rightleftharpoons 2\ CuI(s) + I_3^-(ac) + 2\ SO_4^{2-}(ac)$$

El $I_3^-$ que se formó fue titulado con $S_2O_3^{2-}$.

$$I_3^-(ac) + 2\ S_2O_3^{2-}(ac) \rightleftharpoons 3\ I^-(ac) + S_4O_6^{2-}(ac)$$

Si en la titulación se consumieron 31.5 mL de $S_2O_3^{2-}$ 1.00 *M*, ¿cuál fue el porcentaje de cobre, en peso, en la muestra original de bronce?

70. Se aciduló una muestra de 20.00 mL de solución de $K_2C_2O_4$, y se tituló con una solución ácida de $KMnO_4$ 0.256 *M*. ¿Cuál es la molaridad de la solución de oxalato, si se necesitaron 14.6 mL de la solución de $MnO_4^-$ para llegar al punto final de la titulación?

$$5\ C_2H_2O_4(ac) + 2\ MnO_4^-(ac) + 6\ H^+(ac) \rightleftharpoons 10\ CO_2(g) + 2\ Mn^{2+}(ac) + 8\ H_2O(l)$$

71. Calcule la cantidad de gramos de cloruro ferroso, $FeCl_2$, que se pueden oxidar con 3.2 mL de $KMnO_4$ 3.0 *M*.

$$5\ Fe^{2+}(ac) + MnO_4^-(ac) + 8\ H^+(ac) \rightleftharpoons Mn^{2+}(ac) + 4\ H_2O(l) + 5\ Fe^{3+}(ac)$$

72. La estequiometría de la reacción entre el peróxido de hidrógeno y el ion $MnO_4^-$ depende del pH de la solución donde se efectúa.

$$2\ MnO_4^-(ac) + 5\ H_2O_2(ac) + 6\ H^+(ac) \rightleftharpoons 2\ Mn^{2+}(ac) + 5\ O_2(g) + 8\ H_2O(l)$$
$$2\ MnO_4^-(ac) + 3\ H_2O_2(ac) \rightleftharpoons 2\ MnO_2(s) + 3\ O_2(g) + 2\ OH^-(ac) + 2\ H_2O(l)$$

Suponga que se necesitaron 32.45 mL de $KMnO_4$ 0.145 *M* para titular 28.46 mL de $H_2O_2$ 0.248 *M*. La titulación, ¿se hizo en medio ácido o alcalino?

73. Se disolvió una muestra de 1.893 g de ácido oxálico, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, en unos 20 mL de agua; se aciduló y se diluyó a continuación hasta un volumen total de 50.00 mL. Se necesitaron 19.35 mL de una solución ácida de iones $MnO_4^-$ para titular una *parte alícuota* (muestra) de la solución de ácido oxálico hasta el punto final. La solución de $MnO_4^-$ se usó a continuación para valorar una solución de $H_2O_2$ de concentración desconocida. Si se necesitaron 15.37 mL de la solución de iones $MnO_4^-$ para titular una alícuota de 25.00 mL de la solución de $H_2O_2$, ¿cuál fue la concentración de esta última solución?

$$5\ H_2C_2O_4(ac) + 2\ MnO_4^-(ac) + 6\ H^+(ac) \rightleftharpoons 10\ CO_2(g) + 2\ Mn^{2+}(ac) + 8\ H_2O(l)$$

74. ¿Cuáles de las siguientes reacciones son de oxidación-reducción? En cada caso identifique qué se oxida y qué se reduce.

a) La producción de hierro a partir de su mineral

$$Fe_2O_3(s) + 3\ CO(g) \rightleftharpoons 2\ Fe(l) + 3\ CO_2(g)$$

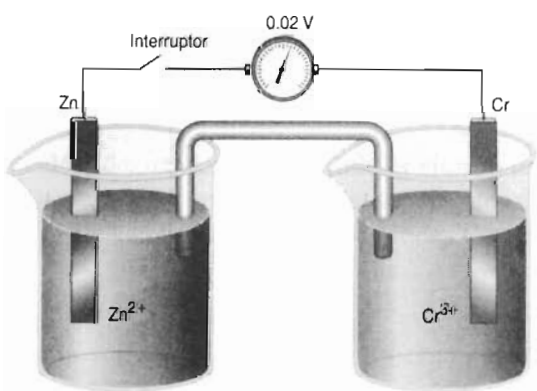
b) La producción de silicio calentando $Ca_3(PO_4)_2$ con carbón y arena

$$2\ Ca_3(PO_4)_2(l) + 6\ SiO_2(l) + 10\ C(s) \rightleftharpoons P_4(g) + 6\ CaSiO_3(l) + 10\ CO(g)$$

c) la formación de sulfato de bario

$$ZnSO_4(ac) + BaCl_2(ac) \rightleftharpoons ZnCl_2(ac) + BaSO_4(s)$$

75. Se forma una celda electroquímica con un electrodo de $Zn/Zn^{2+}$ y uno de $Cr/Cr^{3+}$, como se ve abajo. El voltaje medido es de 0.02 V. Cuando se cierra el interruptor, aumenta la masa del electrodo de cromo.




a) ¿Cuál electrodo es el ánodo y cuál es el cátodo?
b) ¿En qué dirección pasan los electrones?
c) ¿Cuál electrodo es positivo? ¿Cuál es negativo?
d) ¿Cuáles son las reacciones químicas que suceden en cada electrodo?
e) ¿Cuál es la reacción química general de la celda?
f) Si se remplaza el par $Zn/Zn^{2+}$ con un electrodo estándar de hidrógeno, que se conecta a continuación con el par $Cr/Cr^{3+}$, ¿qué dirección tendrán los electrones y la reacción química general espontánea?

76. Se forma una celda electroquímica de hierro-estaño. Se coloca una banda de hierro en una solución de $Fe(NO_3)_3$ 1.0 *M*, y la solución se conecta, mediante un puente salino, con una media celda formada por una banda de estaño en una solución de $Sn(NO_3)_2$ 1.0 *M*. Se observa que la banda de estaño se disuelve.
    a) Haga un esquema de la celda galvánica.
    b) Diga cuál es el ánodo y cuál el cátodo.
    c) ¿Cuál electrodo es positivo y cuál negativo?
    d) ¿Cuál es la reacción química general espontánea?
    e) ¿Cuál es el potencial estándar de la celda?
77. Unos villanos capturan a la heroína de una película, y la arrojan en la bodega de una vieja mansión. Hay barras de acero en las ventanas, un seguro de puerta de plata, bisagras de latón en el tragaluz y tubería visible de cobre en el recinto. En una esquina del cuarto encuentra un recipiente con ácido muriático (HCl 6 *M*), que se usaba para limpiar ladrillos. Sugiera cómo puede escapar y explique por qué.

CAPÍTULO

# 12

# TEMAS ESPECIALES I


12AI.1 Celdas electrolíticas
12AI.2 Electrólisis del NaCl fundido
12AI.3 Electrólisis del NaCl acuoso
12AI.4 Electrólisis del agua
12AI.5 Ley de Faraday
12AI.6 Corrosión galvánica y protección catódica


## 12AI.1 CELDAS ELECTROLÍTICAS

Las celdas que hemos descrito hasta ahora tienen una cosa en común: todas aprovechan una reacción química espontánea para impulsar una corriente eléctrica a través de un circuito externo. Esas celdas electroquímicas son importantes, porque son la base de las baterías que se usan tanto en la actualidad. Pero no son el único tipo de celda electroquímica. También es posible formar una celda que efectúa trabajo sobre un sistema químico haciendo pasar por él una corriente eléctrica. Son las llamadas **celdas electrolíticas**. Se usa la electrólisis para impulsar una reacción de oxidación-reducción en la dirección en la que no sucede en forma espontánea.

## 12AI.2 ELECTRÓLISIS DEL NaCl FUNDIDO

En la figura 12AI.1 se ve una celda idealizada para electrolizar cloruro de sodio. Se conecta una fuente de corriente directa con un par de electrodos inertes, sumergidos en cloruro de sodio fundido. Los iones $Na^+$ pasan hacia el electrodo negativo, y los iones $Cl^-$ se mueven hacia el electrodo positivo.

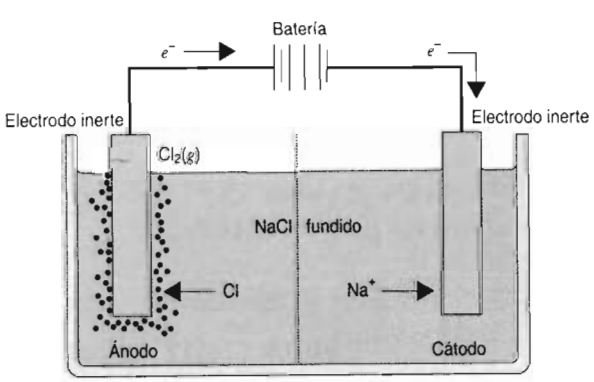



**FIGURA 12AI.1** La electrólisis del cloruro de sodio fundido consiste en usar una corriente eléctrica para reducir los iones $Na^+$ a sodio metálico en el cátodo, y para oxidar los iones $Cl^-$ a $Cl_2$ gaseoso en el ánodo.

Cuando los iones $Na^+$ llegan al electrodo negativo, la batería tiene un potencial de la suficiente magnitud para hacer que los iones tomen electrones y formen sodio metálico.

$$\text{Electrodo negativo (cátodo)} \qquad Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$$

Los iones $Cl^-$ que chocan con el electrodo positivo se oxidan a $Cl_2$ gaseoso, que burbujea y se desprende del electrodo.

$$\text{Electrodo positivo (ánodo)} \qquad 2\,Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2\,e^-$$

El efecto neto de hacer pasar una corriente eléctrica a través de la sal fundida en la celda electrolítica es descomponer al cloruro de sodio en sus elementos: el sodio metálico y el cloro gaseoso.

Electrólisis del NaCl

Cátodo (–) $\qquad Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$

Ánodo (+) $\qquad 2\,Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2\,e^-$

Este ejemplo explica por qué se le llama **electrólisis** al proceso. El sufijo *lisis* proviene de una raíz griega que significa "aflojarse, o partirse". En forma literal, la electrólisis usa una corriente eléctrica para partir un compuesto en sus elementos.

$$2\,NaCl(l) \xrightarrow{electrólisis} 2\,Na(l) + Cl_2(g)$$

También, este ejemplo ilustra la diferencia entre las celdas electroquímicas y las celdas electrolíticas. Las primeras usan la energía desprendida en una reacción espontánea para efectuar trabajo eléctrico. Las celdas electrolíticas usan trabajo eléctrico para impulsar la reacción en dirección opuesta.

La línea vertical de puntos en el centro de la figura 12AI.1 representa un "diafragma", que mantiene separados al $Cl_2$ gaseoso producido en el ánodo y el sodio metálico generado en el cátodo, para que no entren en contacto. Se puede comprender la función del diafragma con un dibujo más real de la celda Downs que se usa en la industria para electrolizar al cloruro de sodio, que se ve en la figura 12AI.2.

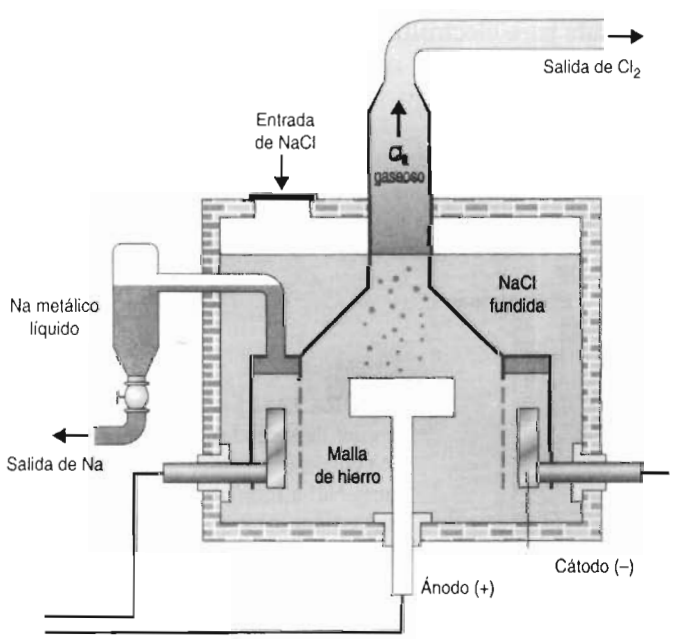



**FIGURA 12AI.2** Sección transversal de la celda Downs, para la electrólisis de una mezcla fundida de cloruro de calcio y cloruro de sodio.

El cloro gaseoso que se forma sobre el ánodo de grafito insertado en el fondo de la celda Downs burbujea a través del cloruro de sodio fundido, y va a una campana en la parte superior de la celda. El sodio metálico que se forma en el cátodo flota, y atraviesa el cloruro de sodio fundido para llegar a un anillo colector de sodio, de donde se drena en forma periódica. El diafragma que separa los dos electrodos es una malla de fibra de hierro, que evita la reacción explosiva entre el sodio metálico y el cloro para formar cloruro de sodio, que sucedería si los productos de la electrólisis se pusieran en contacto.

La alimentación de la celda Downs es una mezcla de $CaCl_2$ y NaCl en proporciones 3:2 en masa. Se usa esa mezcla porque su punto de fusión es 580°C, mientras que el cloruro de sodio puro se debe calentar hasta 800°C para que se funda.

## 12AI.3 ELECTRÓLISIS DEL NaCl ACUOSO

La figura 12AI.3 es un dibujo idealizado de una celda en la que se electroliza una solución acuosa de cloruro de sodio. De nuevo, los iones $Na^+$ emigran hacia el electrodo negativo, y los iones $Cl^-$ hacia el positivo. Pero ahora hay dos sustancias que se pueden reducir en el cátodo: los iones $Na^+$ y las moléculas de agua.

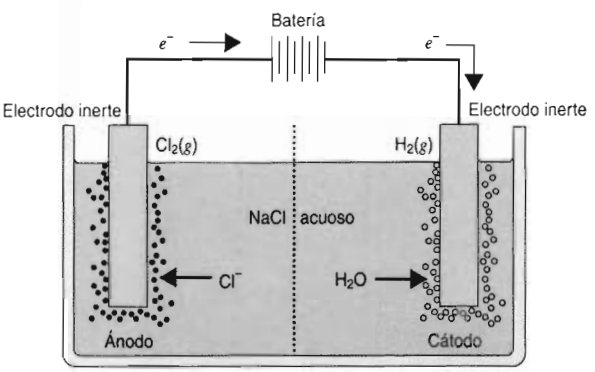



**FIGURA 12AI.3** La electrólisis del cloruro de sodio acuoso da como resultado la reducción del agua para formar $H_2$ gaseoso en el cátodo, y la oxidación de los iones $Cl^-$ en el ánodo.

Cátodo (–)

$$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na \qquad E^\circ_{Red} = -2.71\ V$$

$$2\ H_2O + 2\ e^- \rightleftharpoons H_2 + 2\ OH^- \qquad E^\circ_{Red} = -0.83\ V$$

Como es mucho más fácil reducir al agua que a los iones $Na^+$, el único producto que se forma en el cátodo es hidrógeno gaseoso.

$$\text{Cátodo (–)} \qquad 2\ H_2O(l) + 2\ e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2\ OH^-(ac)$$

Hay también dos sustancias que se pueden oxidar en el ánodo: los iones $Cl^-$ y las moléculas de agua.

Ánodo (+)

$$2\ Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2\ e^- \qquad E^\circ_{Ox} = -1.36\ V$$

$$2\ H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \qquad E^\circ_{Ox} = -1.23\ V$$

Los potenciales estándar de las dos medias reacciones se aproximan tanto entre sí que cabe esperar una mezcla de $Cl_2$ y $O_2$ gaseosos desprendiéndose en el ánodo. En la práctica, el único producto de la reacción es $Cl_2$.

$$\text{Ánodo (+)} \qquad 2\ Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2\ e^-$$

A primera vista parecería más fácil oxidar al agua ($E^\circ_{Ox}$ = –1.23 volts) que a los iones $Cl^-$ ($E^\circ_{Ox}$ = –1.36 volts). Sin embargo, vale la pena observar que los anteriores son potenciales estándar de media celda, y que nunca se permite que la celda llegue a las condiciones estándar. En el caso normal, la solución contiene 25% de NaCl en masa, con lo que disminuye mucho el potencial necesario para oxidar al ion $Cl^-$. También se mantiene muy alto el pH de la celda, con lo que disminuye el potencial de oxidación del agua. El factor decisivo es un fenómeno llamado **sobrevoltaje**, que es el voltaje adicional que se debe aplicar a una reacción para hacer que suceda a la velocidad a la que sucedería en un sistema ideal. Bajo condiciones ideales, un potencial de 1.23 volts es suficientemente alto como para oxidar al agua y formar $O_2$ gaseoso. Sin embargo, bajo condiciones reales se puede necesitar un voltaje mucho mayor para iniciar la reacción. El sobrevoltaje para la oxidación del agua puede ser hasta de 1 volt. Si se escoge con cuidado el electrodo para maximizar el sobrevoltaje de la oxidación del agua, y después se controla con cuidado el potencial de funcionamiento de la celda, se puede asegurar la producción exclusiva de cloro en la reacción.

En resumen, la electrólisis de las soluciones acuosas de cloruro de sodio no forma los mismos productos que la del cloruro de sodio fundido. Esta última descompone a la sal en sus elementos.

$$2\ NaCl(l) \xrightarrow{electrólisis} 2\ Na(l) + Cl_2(g)$$

La electrólisis de soluciones acuosas de NaCl produce hidrógeno y cloro gaseosos, y una solución acuosa de hidróxido de sodio, como se ve en la figura 12AI.4.

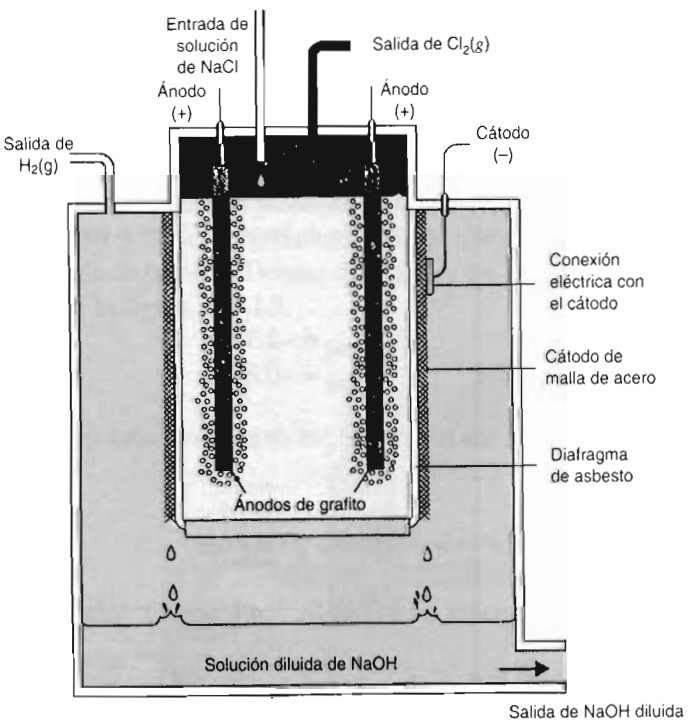



**FIGURA 12AI.4** Más o menos la mitad de las celdas industriales de electrólisis del cloruro de sodio acuoso usan la celda de diafragma que se ve aquí.

$$2\ NaCl(ac) + 2\ H_2O(l) \xrightarrow{electrólisis} 2\ Na^+(ac) + 2\ OH^-(ac) + H_2(g) + Cl_2(g)$$

Debido a que la demanda de cloro es mucho mayor que la de sodio, la electrólisis del cloruro de sodio acuoso tiene más importancia industrial. Además tiene otras dos ventajas: produce $H_2$ gaseoso en el cátodo, que se puede recolectar y vender. También produce NaOH, que se puede sacar del fondo de la celda electrolítica para venderlo.

La línea vertical de puntos en la figura 12AI.3 representa un diafragma que evita que el $Cl_2$ que se produce en el ánodo de la celda se ponga en contacto con la NaOH que se acumula en el cátodo. Cuando se quita el diafragma de la celda, los productos de la electrólisis del cloruro de sodio acuoso reaccionan y forman hipoclorito de sodio, el primer paso en la preparación de los blanqueadores de hipoclorito, como el Clorox.

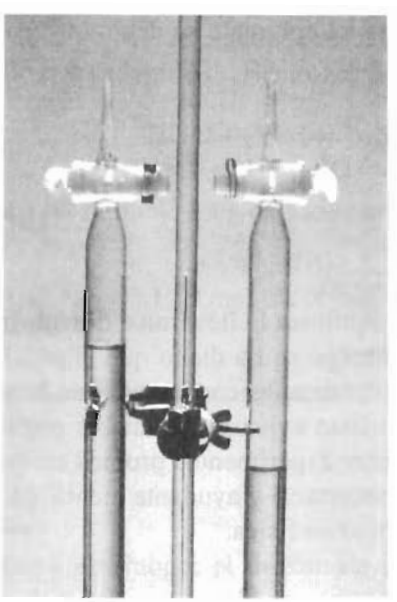
$$Cl_2(g) + 2\ OH^-(ac) \rightleftharpoons Cl^-(ac) + OCl^-(ac) + H_2O(l)$$

## 12AI.4 ELECTRÓLISIS DEL AGUA

En la figura 12AI.5 se ve un aparato normal para la electrólisis del agua.

$$2\ H_2O(l) \xrightarrow{electrólisis} 2\ H_2(g) + O_2(g)$$

Un par de electrodos inertes están en los extremos opuestos de un recipiente cuya función es recolectar el $H_2$ y $O_2$ gaseosos que se desprenden en la reacción. Esos electrodos se conectan con una batería u otra fuente de corriente eléctrica.



Electrólisis de una solución acuosa de $Na_2SO_4$. Produce la reducción del agua en el cátodo, para formar $H_2$ gaseoso y la oxidación del agua en el ánodo, para formar $O_2$ gaseoso.

En sí, el agua es muy mala conductora de electricidad. En consecuencia, se le agrega un electrólito como fuente de iones que puedan pasar por la solución y completar el circuito eléctrico. El electrólito debe ser soluble en agua. También debe ser poco costoso. Lo más importante es que debe contener iones más difíciles de oxidar o de reducir que el agua.

$$2\ H_2O + 2\ e^- \rightleftharpoons H_2 + 2\ OH^- \qquad E^\circ_{Red} = -0.83\ V$$
$$2\ H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \qquad E^\circ_{Ox} = -1.23\ V$$

Según el apéndice B.12, los siguientes cationes son más difíciles de reducir que el agua: $Li^+$, $Rb^+$, $K^+$, $Cs^+$, $Ba^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Na^+$ y $Mg^{2+}$. Hay dos que son los candidatos más probables, porque forman sales solubles poco costosas: el $Na^+$ y el $K^+$.

De acuerdo con el apéndice B.12, el ion $SO_4^{2-}$ sería el mejor, porque es uno de los más difíciles de oxidar. El potencial de oxidación del ion a ion peroxidisulfato es de –2.05 volts:

$$2\ SO_4^{2-} \rightleftharpoons S_2O_8^{2-} + 2\ e^- \qquad E^\circ_{Ox} = -2.05\ V$$

Cuando se electroliza una solución acuosa de $Na_2SO_4$ o de $K_2SO_4$ en el aparato de la figura 12AI.5, el $H_2$ gaseoso se acumula en un electrodo y el $O_2$ gaseoso en el otro.

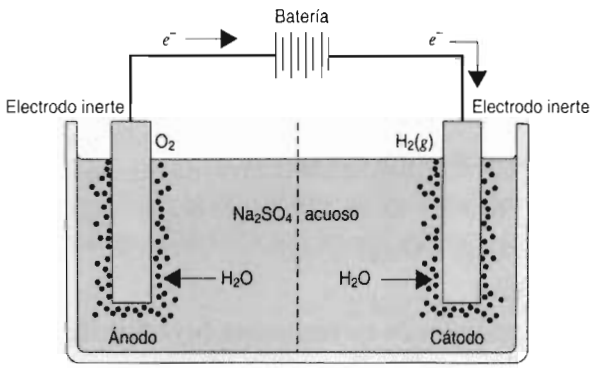



**FIGURA 12AI.5** Electrólisis de una solución acuosa de $Na_2SO_4$. Produce la reducción del agua en el cátodo, para formar $H_2$ gaseoso y la oxidación del agua en el ánodo, para formar $O_2$ gaseoso.

¿Qué sucedería si se agregara un indicador, como azul de bromotimol, al aparato? Este colorante se vuelve amarillo en soluciones ácidas (pH < 6) y azul en soluciones básicas (pH > 7.6). Según las ecuaciones de las dos medias reacciones, el colorante se debe volver amarillo en el ánodo y azul en el cátodo.

$$\text{Cátodo (–)} \qquad 2\ H_2O + 2\ e^- \rightleftharpoons H_2 + 2\ OH^-$$
$$\text{Ánodo (+)} \qquad 2\ H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^-$$

## 12AI.5 LEY DE FARADAY

Los experimentos de Humphry Davy con la electroquímica lo llevaron a descubrir al sodio, potasio, magnesio, calcio, bario y estroncio. Sin embargo se ha dicho que el máximo descubrimiento fue de Michael Faraday. Faraday era aprendiz de un encuadernador en Londres, a los 13 años. Su contacto con los libros que se encuadernaban avivaron su interés por las ciencias, y comenzó a asistir a conferencias científicas y a hacer experimentos propios en química y electricidad. Después fue contratado por Davy como secretario y ayudante científico, comenzando así una vida de investigación, tanto en química como en física.

Las primeras investigaciones de Faraday sobre electrólisis le condujeron a proponer una relación entre la cantidad de corriente que pasaba por una solución y la masa de la sustancia descompuesta o formada por la corriente. La ley de Faraday de la electrólisis se puede enunciar como sigue:

**La cantidad de sustancia consumida o producida en uno de los electrodos de una celda electrolítica es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa por la celda.**

Para aplicar la ley de Faraday se necesita definir la relación entre corriente, tiempo y cantidad de carga eléctrica que pasa por un circuito. Por definición, se transfiere un coulomb de carga cuando pasa una corriente de 1 ampere (A) durante un segundo.

$$1\ C = 1\ A \cdot s$$

Para ilustrar cómo se puede aplicar la ley de Faraday, calcularemos la cantidad de gramos de sodio metálico que se forman en el cátodo cuando pasa una corriente de 10.0 A a través de cloruro de sodio fundido, durante 4.00 h.

Comenzaremos calculando la cantidad de carga eléctrica que pasa por la celda:

$$10.0\ \text{A} \times 4.00\ \text{h} \times \frac{60\ \text{min}}{1\ \text{h}} \times \frac{60\ \text{s}}{1\ \text{min}} \times \frac{1\ \text{C}}{1\ \text{A} \cdot \text{s}} = 1.44 \times 10^5\ \text{C}$$

Antes de usar esta información, necesitamos un puente entre la cantidad macroscópica y el fenómeno que se desarrolla a escala atómica. Este puente es la constante de Faraday, que describe la cantidad de carga, en coulombs, que posee una mol de electrones:

$$\frac{6.022137 \times 10^{23}\ e^-}{1\ \text{mol}} \times \frac{1.60217733 \times 10^{-19}\ \text{C}}{1\ e^-} = 96485.31\ \text{C/mol}$$

Así, se puede calcular como sigue la cantidad de moles de electrones transferidos cuando pasan $1.44 \times 10^5$ C de carga eléctrica por la celda:

$$1.44 \times 10^5\ \text{C} \times \frac{1\ \text{mol}\ e^-}{96{,}485\ \text{C}} = 1.49\ \text{mol}\ e^-$$

Según la ecuación balanceada de la reacción en el cátodo de la celda, se obtiene una mol de átomos de sodio por cada mol de electrones:

$$\text{Cátodo (–)} \qquad Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$$

Así, se obtiene 1.49 mol, o 34.3 g de sodio, en las 4.00 h:

$$1.49\ \text{mol Na} \times \frac{22.990\ \text{g Na}}{1\ \text{mol Na}} = 34.3\ \text{g Na}$$

Las consecuencias del cálculo son interesantes: la celda debe trabajar durante casi 5 días para obtener 1 kg de sodio.

## Ejercicio 12AI.1

Calcule el volumen de $H_2$ gaseoso a 25°C y 1.00 atm que se desprende del cátodo cuando se electroliza una solución acuosa de $Na_2SO_4$ durante 2.00 h con una corriente de 10.0 A.

**Solución**

Comenzaremos calculando la cantidad de carga eléctrica que pasa por la solución:

$$10.0\ \text{A} \times 2.00\ \text{h} \times \frac{60\ \text{min.}}{1\ \text{h}} \times \frac{60\ \text{s}}{1\ \text{min}} \times \frac{1\ \text{C}}{1\ \text{A} \cdot \text{s}} = 7.20 \times 10^4\ \text{C}$$

A continuación determinamos la cantidad de moles de electrones que portan esa carga:

$$7.20 \times 10^4\ \text{C} \times \frac{1\ \text{mol}\ e^-}{96{,}485\ \text{C}} = 0.746\ \text{mol}\ e^-$$

La ecuación balanceada de la reacción que produce $H_2$ en el cátodo indica que se obtiene una mol de $H_2$ gaseoso por cada 2 moles de electrones.

$$\text{Cátodo (–)} \qquad 2\,H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2 + 2\,OH^-$$

Con la carga que pasa por la solución:

$$0.746 \text{ mol } e^- \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2 \text{ mol } e^-} = 0.373 \text{ mol } H_2$$

Ya tenemos la información necesaria para calcular el volumen del gas que se produce en esta reacción:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0.373 \text{ mol})(0.08206 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K})(298 \text{ K})}{1.00 \text{ atm}} = 9.12 \text{ L}$$

Podemos ampliar el método general que hemos descrito en esta sección para contestar preguntas que a primera vista parecerían imposibles.

## Ejercicio 12AI.2

Determine el número de oxidación del cromo en una sal desconocida, si en la electrólisis de una muestra fundida de la sal, durante 1.50 horas con una corriente de 10.0 A, se depositan 9.71 gramos de cromo metálico en el cátodo.

**Solución**

Como antes, comenzamos calculando la cantidad de moles de electrones que pasaron a través de la celda durante la electrólisis.

$$10.0 \text{ A} \times 1.50 \text{ h} \times \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \times \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} = 5.40 \times 10^4 \text{ C}$$

$$5.40 \times 10^4 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96{,}485 \text{ C}} = 0.560 \text{ mol } e^-$$

Como no conocemos la ecuación balanceada de la reacción en el cátodo de esta celda, no es obvio cómo se puede usar esta información. Por tanto, escribiremos este resultado en un lugar visible y regresaremos al enunciado original del problema, para ver qué más se puede hacer.

El problema menciona la masa de cromo depositada en el cátodo. Necesitamos transformarla en cantidad de moles de cromo metálico generado:

$$9.71 \text{ g Cr} \times \frac{1 \text{ mol Cr}}{51.996 \text{ g Cr}} = 0.187 \text{ mol Cr}$$

Ahora conocemos la cantidad de moles de cromo metálico producido, y la cantidad de moles de electrones que se necesitaron para producirlo. De esta manera, podríamos buscar la relación entre las moles de electrones consumidos en la reacción y las moles de cromo producido:

$$\frac{0.560 \text{ mol } e^-}{0.187 \text{ mol Cr}} = \frac{3}{1}$$

Se consumen tres moles de electrones por cada mol de cromo metálico producido. La única forma de explicarlo es suponer que la reacción neta en el cátodo implica la reducción de iones $Cr^{3+}$ a cromo metálico.

$$\text{Cátodo (–)} \qquad Cr^{3+} + 3\,e^- \rightleftharpoons Cr$$

Por lo anterior, el número de oxidación del cromo en la sal desconocida debe ser +3.

## 12AI.6 CORROSIÓN GALVÁNICA Y PROTECCIÓN CATÓDICA

El modelo de reacciones electroquímicas que desarrollamos en este capítulo se puede aplicar para explicar el comportamiento que se observa al estudiar la corrosión del hierro metálico.

- **El hierro se oxida con mucha lentitud en contacto con aire seco.** Se oxida en contacto con el aire seco porque los átomos de hierro en la superficie del metal reaccionan con lentitud con el oxígeno de la atmósfera y se forma una mezcla de óxidos.

$$2\,Fe(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,FeO(s)$$
$$4\,Fe(s) + 3\,O_2(g) \rightleftharpoons 2\,Fe_2O_3(s)$$
$$3\,Fe(s) + 2\,O_2(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s)$$

La reacción no es uniforme, y la capa de óxido que se forma en la superficie del metal contiene varios agujeros. Los átomos de oxígeno emigran a través de los agujeros y pasan a la superficie metálica abajo de la capa de óxido. De este modo, la corrosión continua con lentitud, pero con seguridad. En los sitios donde se deformó el metal al trabajarlo o darle forma, se suele romper el óxido de hierro dejando expuesta una superficie fresca de metal, que se puede seguir corroyendo y picando.

- **El hierro se corroe en contacto con ácidos fuertes.** El hierro metálico se disuelve en ácidos fuertes, que es lo que cabe esperar de su posición en la tabla 12.1. Si se hierve el ácido para eliminar todo $O_2$ gaseoso disuelto, el ácido reacciona con el hierro para formar soluciones del ion $Fe^{2+}$. Esto se puede comprender si se compara el potencial general de la reacción entre el hierro metálico y un ácido, para formar iones $Fe^{2+}$, con el de formación de iones $Fe^{3+}$:

$$Fe(s) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons Fe^{2+}(ac) + H_2(g) \qquad E^\circ = 0.409\ V$$
$$2\,Fe(s) + 6\,H^+(ac) \rightleftharpoons 2\,Fe^{3+}(ac) + 3\,H_2(g) \qquad E^\circ = 0.036\ V$$

Si está presente el $O_2$, los iones $Fe^{2+}$ que se forman al disolverse el hierro se oxidan a iones $Fe^{3+}$.

$$4\,Fe^{2+}(ac) + O_2(g) + 4\,H^+(ac) \rightleftharpoons 4\,Fe^{3+}(ac) + 2\,H_2O(l) \qquad E^\circ = 0.46\ V$$

- **El hierro no se oxida en contacto con agua que no contenga $O_2$ gaseoso disuelto.** El potencial estándar de la reacción entre el hierro metálico y el ion $H^+$ es favorable.

$$Fe(s) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons Fe^{2+}(ac) + H_2(g) \qquad E^\circ = 0.409\ V$$

Sin embargo, la concentración de iones $H^+$ en el agua está muy alejada del estado estándar de 1 *M*. El potencial de celda de la reacción baja, debido a la baja concentración de iones $H^+$. Este cambio es suficientemente grande como para que la reacción se vuelva un poco desfavorable.

- **El hierro se oxida con más rapidez en contacto con agua que contenga $O_2$ disuelto que en contacto con aire seco.** Cuando están presentes tanto el agua como el $O_2$, las reacciones de oxidación y reducción ya no tienen que suceder en el mismo punto de la superficie metálica. Ahora, el hierro metálico actúa en forma simultánea como ánodo, como cátodo y como circuito a través del que pasan los electrones, como muestra la figura 12AI.6. En un punto de la superficie, el hierro metálico se oxida a iones $Fe^{2+}$.

$$\text{Ánodo} \qquad Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2\,e^- \qquad E^\circ_{Ox} = 0.409\ V$$

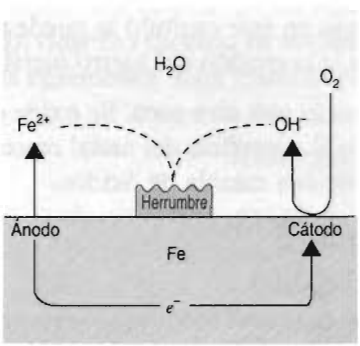



**FIGURA 12AI.6** Cuando se sumerge hierro metálico en agua que contenga oxígeno disuelto pueden presentarse la oxidación del hierro y la reducción del $O_2$ en distintos lugares de la superficie metálica. El efecto neto de la reacción es la formación de iones $Fe^{2+}$ y $OH^-$, que se difunden entre sí para formar un complejo que se sigue oxidando y forma la herrumbre, $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$.

Los electrones liberados en la reacción pasan por el metal y llegan a otro punto, en el que se reduce el $O_2$ disuelto en el agua.

$$\text{Cátodo} \qquad O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightleftharpoons 4\,OH^- \qquad E^\circ_{Red} = 0.401\ V$$

El resultado neto es la formación de una solución acuosa de iones $Fe^{2+}$ y $OH^-$.

$$2\,Fe(s) + O_2(g) + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons 2\,Fe^{2+}(ac) + 4\,OH^- \qquad E^\circ = 0.810\ V$$

Los iones $Fe^{2+}$ y $OH^-$ que se produjeron en las medias reacciones se difunden hasta encontrarse y acaban por combinarse y formar un óxido hidratado de hierro(II), que se sigue oxidando para formar la herrumbre, $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$.

- **El hierro se oxida todavía con más rapidez cuando se pone en contacto con cobre metálico.** Se forma una celda electroquímica donde los dos metales se tocan, como se ve en la figura 12AI.7. El hierro metálico funciona como ánodo, cediendo electrones y formando iones $Fe^{2+}$.

$$\text{Ánodo} \qquad Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2\,e^- \qquad E^\circ_{Ox} = 0.409\ V$$

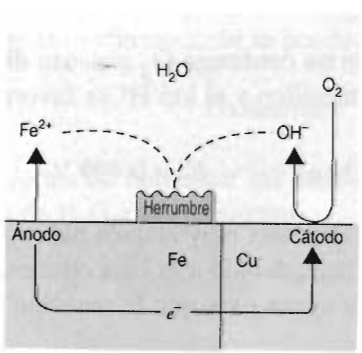



**FIGURA 12AI.7** Cuando el hierro se pone en contacto con el cobre metálico se forma una pila galvánica, en la que el hierro se oxida a iones $Fe^{2+}$. Los electrones que se producen pasan al cobre metálico, donde reducen el $O_2$ y forman iones $OH^-$.

Los electrones pasan al cobre metálico, que funciona como el cátodo donde se reduce el $O_2$ disuelto en el agua:

$$\text{Cátodo} \qquad O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightleftharpoons 4\,OH^- \qquad E^\circ_{Red} = 0.401\ V$$

De nuevo, los iones $Fe^{2+}$ que se producen en el ánodo se difunden hacia los iones $OH^-$ formados en el cátodo, y acaban combinándose con ellos para formar la herrumbre. El proceso se llama *corrosión galvánica,* porque la reacción general se parece a lo que sucedería si se efectuara en una celda galvánica.

El cobre metálico no se corroe al tocar al hierro, porque es un reductor más débil que el hierro. Podemos visualizarlo si imaginamos la celda electroquímica que se formaría si el cobre fuera el ánodo y los electrones pasaran hacia el hierro, que actuaría como el cátodo donde se reduce el $O_2$.

$$\text{Ánodo} \qquad Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2\,e^- \qquad E^\circ_{Ox} = 0.340\ V$$

$$\text{Cátodo} \qquad O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightleftharpoons 4\,OH^- \qquad E^\circ_{Red} = 0.401\ V$$

El potencial general de la reacción es mucho menor que el que se desarrolla cuando el hierro actúa como ánodo.

$$Cu(s) + O_2(g) + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons Cu^{2+}(ac) + 4\,OH^-(ac) \qquad E^\circ = 0.061\ V$$

$$Fe(s) + O_2(g) + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons Fe^{2+}(ac) + 4\,OH^-(ac) \qquad E^\circ = 0.810\ V$$

En consecuencia, el hierro se corroe antes que el cobre.

Al comparar las figuras 12AI.6 y 12AI.7 surge una pregunta interesante. La reacción general de la corrosión del hierro es igual, independientemente de si el cobre metálico está en contacto con el hierro o no. Así, el potencial general de celda para las reacciones debe ser el mismo. Entonces, ¿por qué se corroe el hierro con tanta rapidez cuando se pone en contacto con el cobre metálico?

La respuesta parece estar en el concepto de sobrevoltaje, que presentamos en la sección 12AI.3. El potencial real de la reducción de $O_2$ en una superficie metálica es, por lo general, mayor que el valor que se encuentra en las tablas de potenciales estándar de la celda. Sin embargo, el sobrevoltaje para la reducción de $O_2$ en el cobre metálico es bastante menor que el sobrevoltaje en el hierro. Como el sobrevoltaje se define como el voltaje adicional que se debe aplicar a una reacción para hacerla que se lleve a cabo a la misma velocidad, la oxidación del hierro metálico en contacto con cobre debe suceder con mucho mayor rapidez que la reacción correspondiente sobre una superficie aislada de hierro metálico.

**El hierro no se oxida si está en contacto con el cinc o con el magnesio metálicos.** Se puede proteger de la corrosión si se pone en contacto con un metal que es mejor reductor, como se ve en la figura 12AI.8. Este proceso se llama **protección catódica**, porque implica hacer que el hierro sea el cátodo de una celda electroquímica. El cinc o el magnesio metálicos funcionan como ánodos en esa celda.

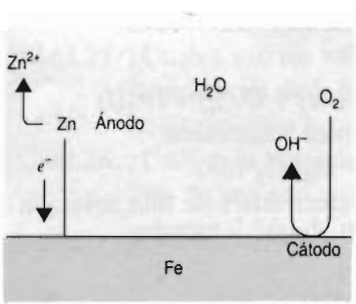



**FIGURA 12AI.8** Se puede evitar la corrosión del hierro mediante la protección catódica. El hierro se recubre con cinc, como en el hierro galvanizado, o se conecta con una pieza de cinc o magnesio metálicos. El cinc y el magnesio son agentes reductores más enérgicos que el hierro, por lo que se oxidan, en lugar del hierro. Éste, en consecuencia, es el cátodo donde se reduce el $O_2$, con lo que se protege al hierro de la corrosión.

$$\text{Ánodo} \qquad Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2\,e^- \qquad E^\circ_{Ox} = 0.763\ V$$

Los electrones producidos en la reacción pasan por el conductor y van al hierro metálico, que actúa como cátodo, en el que se reduce el $O_2$:

$$\text{Cátodo} \qquad O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightleftharpoons 4\,OH^- \qquad E^\circ_{Red} = 0.401\ V$$

El potencial total de la reacción es mucho mayor que el de la reacción que sucedería si el hierro fuera el ánodo.

$$2\,Zn(s) + O_2(g) + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons 2\,Zn^{2+}(ac) + 4\,OH^-(ac) \qquad E^\circ = 1.164\ V$$

Así, la oxidación del hierro no se efectuará sino hasta que el ánodo se consuma por completo, o que se rompa el contacto eléctrico entre el hierro y el cinc. La protección catódica es la base del hierro "galvanizado": hierro metálico recubierto con una capa delgada de cinc. Hasta que se haya corroído prácticamente todo el cinc, el hierro metálico, que forma la estructura de materiales como tuberías, láminas acanaladas y tornillería, queda intacto.

## PROBLEMAS

### Celdas electrolíticas

12AI.1. Explique por qué la electrólisis de NaCl acuoso produce $H_2$ gaseoso y no sodio metálico en el cátodo, y $Cl_2$ gaseoso y no $O_2$ en el ánodo.

12AI.2. Calcule el potencial estándar de celda necesario para electrolizar NaCl fundido y formar sodio metálico y cloro gaseoso.

12AI.3. Calcule el potencial estándar de celda necesario para electrolizar una solución acuosa de NaCl.

12AI.4. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones describe mejor lo que sucede cuando se electroliza $MgCl_2$?
a) Se forma magnesio metálico en el ánodo.
b) Se oxidan iones $Mg^{2+}$ en el cátodo.
c) Se forma $Cl_2$ gaseoso en el ánodo por oxidación del $Cl^-$.
d) Los iones $Cl^-$ van hacia el cátodo.

12AI.5. Explique por qué hay que agregar un electrólito, como el $Na_2SO_4$, al agua, antes de poder electrolizarla y producir $H_2$ y $O_2$.

12AI.6. Describa lo que sucedería si se usara $NiSO_4$ en lugar de $Na_2SO_4$ al electrolizar el agua.

12AI.7. ¿Por qué la solución que rodea al cátodo se vuelve básica cuando se electroliza una solución acuosa de $Na_2SO_4$?

12AI.8. ¿Cuáles son los productos más probables de la electrólisis de una solución acuosa de KBr?
a) $K^+(ac) + Br^-(ac)$ b) $K(s) + Br_2(l)$
c) $OH^-(ac) + H_2(g) + Br_2(l)$ d) $K^+(ac) + OH^-(ac) + O_2(g) + Br_2(l)$

12AI.9. Describa lo que sucede durante la electrólisis de las siguientes soluciones:
a) $FeCl_3(ac)$ b) $NaI(ac)$ c) $K_2SO_4(ac)$ d) $H_2SO_2{}^4(ac)$

12AI.10. ¿Por qué el aluminio metálico no se puede preparar por electrólisis de una solución acuosa del ion $Al^{3+}$?

12AI.11. ¿Cuáles de las siguientes reacciones se efectúan en el ánodo, durante la electrólisis de una solución acuosa de $Na_2SO_4$?

a) $SO_4^{2-}(ac) \rightleftharpoons SO_2(g) + O_2(g) + 2\,e^-$
b) $2\,H_2O(l) \rightleftharpoons O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^-$
c) $2\,H_2O(l) + O_2(g) + 4\,e^- \rightleftharpoons 4\,OH^-(ac)$
d) $SO_4^{2-}(ac) + 4\,H^+(ac) + 2\,e^- \rightleftharpoons SO_2(g) + 2\,H_2O(l)$

## Ley de Faraday

12AI.12. Describa un experimento en donde se aplique la ley de Faraday, para determinar la cantidad de corriente eléctrica que pase por una solución.

12AI.13. Calcule la masa de plata metálica que se puede preparar con 1.0000 C de carga eléctrica.

12AI.14. La rapidez con que se suministra la corriente eléctrica se mide en kilowatts. Un watt es la potencia obtenida con 1 A a un potencial de 4.06 V. Calcule la cantidad de kilowatt-horas de electricidad que se necesitan para preparar 1.00 mol de sodio metálico por electrólisis de NaCl fundido.

12AI.15. Si se usara una corriente de 5.0 A, ¿cuánto tiempo se necesitaría para preparar 1.0 mol de sodio metálico?, ¿y de magnesio metálico?, ¿y de aluminio metálico?

12AI.16. Determine los productos de la electrólisis de una solución acuosa de LiBr, y calcule la cantidad de gramos que se forman de cada producto durante 1 h con una corriente de 2.5 A.

12AI.17. Calcule la cantidad de coulombs necesaria para producir una tonelada métrica (1000 kilogramos) de $Cl_2$ gaseoso.

12AI.18. Calcule la masa de cobre metálico depositado al electrolizar una solución de $CuSO_4$ 2.0 *M* durante 2.5 h con una corriente de 4.5 A.

12AI.19. Calcule la relación de las masas de $O_2$ a $H_2$ producidas al electrolizar una solución acuosa de $Na_2SO_4$ durante 2.56 h con una corriente de 1.34 A.

12AI.20. Bajo determinadas condiciones, la electrólisis de una solución acuosa de $AgNO_3$ generó 1.00 g de plata metálica. ¿Cuántos gramos de $I_2$ se producirían por electrólisis de una solución acuosa de NaI bajo las mismas condiciones?

12AI.21. Calcule la relación de las masas de $Br_2$ que se desprende en el ánodo a la masa del aluminio metálico que se deposita en el cátodo, cuando se electroliza $AlBr_3$ fundido durante 10.5 h con una corriente de 20.0 A.

12AI.22. Suponga que se electrolizaron, durante 20.0 min, soluciones acuosas de las siguientes sales, con una corriente de 10.0 A. ¿Cuál solución depositará más gramos del metal en el cátodo?

a) $ZnCl_2$ b) $ZnBr_2$ c) $WCl_6$ d) $ScBr_3$ e) $HfCl_4$

12AI.23. ¿Cuál de los siguientes compuestos produce más gramos de metal cuando se pasa una corriente de 10 A, durante 2 h, por muestras fundidas de esas sales?

a) KCl b) $CaCl_2$ c) $ScCl_3$

12AI.24. Se hace pasar una corriente eléctrica por una serie de tres celdas, que contienen soluciones acuosas de $AgNO_3$, $Cu(NO_3)_2$ y $Fe(NO_3)_3$. ¿Cuántos gramos de cada metal se depositarán cuando pasa una corriente de 1.58 A durante 3.54 h?

12AI.25. ¿Cuáles son los valores de $x$ y $y$ en la fórmula $Ce_xCl_y$, si en la electrólisis de una solución acuosa de la sal, durante 16.5 h y con 1.00 A de corriente se depositan 21.6 g de cerio metálico?

12AI.26. ¿Cuál es el número de oxidación del manganeso en una sal desconocida, si por electrólisis de una solución acuosa de la sal, durante 30 min y con una corriente de 10.0 A, se generan 2.56g de manganeso metálico?

12AI.27. El oro forma compuestos donde tiene estados de oxidación +1 y +3. ¿Cuál es su número de oxidación en un compuesto que deposita 1.53 g de oro metálico al electrolizarlo durante 15 min con una corriente de 2.5 A?

**Corrosión galvánica y protección catódica**

12AI.28. Use potenciales de celda para explicar por qué el hierro se oxida y forma $Fe_2O_3$.
12AI.29. Use potenciales de celda para explicar por qué el hierro se disuelve en ácidos fuertes.
12AI.30. Explique por qué la concentración de iones $H^+$ en el agua es demasiado pequeña para que se disuelva el hierro en ella cuando se le ha eliminado todo el oxígeno disuelto.
12AI.31. Use potenciales de celda para explicar por qué el hierro se disuelve en agua que contiene oxígeno.
12AI.32. Explique por qué no es correcto decir que la herrumbre es óxido de hierro(III), $Fe_2O_3$.
12AI.33. Cuando se oxida el hierro, la superficie del metal funciona como ánodo de una celda electroquímica. Explique por qué el hierro metálico funciona como cátodo de celda electroquímica cuando se conecta con una pieza de magnesio o de cinc.
12AI.34. Explique por qué el hierro galvanizado, que tiene un recubrimiento delgado de cinc metálico, se corroe con mucha mayor lentitud que el hierro mismo.

CAPÍTULO

# 12

# TEMAS ESPECIALES II

12AII.1 Celdas electroquímicas en condiciones no estándar: la ecuación de Nernst
12AII.2 Balanceo de ecuaciones de oxidación-reducción
12AII.3 Reacciones redox en soluciones ácidas
12AII.4 Reacciones redox en soluciones básicas
12AII.5 Reacciones redox moleculares

## 12AII.1 CELDAS ELECTROQUÍMICAS EN CONDICIONES NO ESTÁNDAR: LA ECUACIÓN DE NERNST

Un profesor de química en Londres, de nombre John Frederic Daniell, desarrolló en 1836 la primera celda electroquímica con la estabilidad suficiente como para poder usarla como pila. La siguiente ecuación describe la reacción química en esa pila de Daniell:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \rightleftharpoons Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$$

¿Qué sucede cuando se usa esta reacción de oxidación-reducción para efectuar trabajo?

- El electrodo de cinc se adelgaza a medida que los átomos de cinc se oxidan a iones $Zn^{2+}$, que pasan a la solución.
- El electrodo de cobre se engruesa a medida que los iones $Cu^{2+}$ en solución se reducen a cobre metálico, que recubre al electrodo de cobre.
- Aumenta la concentración de iones $Zn^{2+}$ en el ánodo, y disminuye la concentración de iones $Cu^{2+}$ en el cátodo.
- Los iones negativos pasan del puente salino hacia el ánodo, para compensar la carga que llevan los iones $Zn^{2+}$ producidos en ese electrodo.
- Los iones positivos pasan del puente salino hacia el cátodo, para compensar los iones $Cu^{2+}$ que se consumieron en la reacción.

En esta lista falta una propiedad importante de la celda. Transcurrido algún tiempo, la celda se agota y al final hay que cambiarla. Supongamos que nuestra celda es, al principio, una celda estándar, en la que las concentraciones de los iones $Zn^{2+}$ y $Cu^{2+}$ son 1 *M*. Al avanzar la reacción, es decir, a medida que se consume el cinc metálico y se produce cobre metálico, se debilita la fuerza impulsora de la reacción. En consecuencia, el potencial debe disminuir.

En la sección 12.7 explicamos que la magnitud del potencial de celda es una medida de la fuerza impulsora de una reacción. En consecuencia, el potencial de celda es cero si, y sólo si la reacción está en equilibrio. Cuando existe el equilibrio no hay cambio neto en la cantidad de cinc metálico, o de iones de cobre, en el sistema, y no pasan electrones del ánodo al cátodo. Si ya no

hay flujo de electrones, la celda no puede efectuar trabajo eléctrico. Por tanto, su potencial para hacer trabajo es cero.

Hermann Walther Nernst demostró, en 1889, que el potencial de una reacción electroquímica se puede describir con la siguiente ecuación:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q_c$$

En la **ecuación de Nernst**, $E$ es el potencial de celda en determinado momento, $E^\circ$ es el potencial de celda cuando la reacción se efectúa en condiciones estándar, $R$ es la constante del gas ideal, en joules por mol, $T$ es la temperatura en kelvins, $n$ es la cantidad de moles de electrones transferidos en la ecuación balanceada, $F$ es la carga de una mol de electrones, y $Q_c$ es el cociente de reacción en ese determinado momento. El símbolo "ln" indica logaritmo natural, es decir, el logaritmo con base $e$, siendo $e$ un número irracional igual a 2.71828. . .

En la ecuación de Nernst hay dos términos constantes: $R$ y $F$. La constante del gas ideal, en joules, es 8.314 J/mol·K, y con el número de Avogadro y la carga de un solo electrón se puede calcular la carga de una mol de electrones:

$$\frac{6.022137 \times 10^{23}\ e^-}{1\ \text{mol}} \times \frac{1.60217733 \times 10^{-19}\ \text{C}}{1\ e^-} = 96{,}485.31\ \text{C/mol}$$

La temperatura suele ser 25°C. Al sustituir estos datos en la ecuación de Nernst se obtiene lo siguiente:

$$E = E^\circ - \frac{0.02569}{n} \ln Q_c$$

En esta ecuación, tres de los términos restantes son características de determinada reacción: $n$, $E^\circ$ y $Q_c$. El potencial estándar de la celda Daniell es 1.10 V. Se transfieren dos moles de electrones del cinc metálico a los iones $Cu^{2+}$ en la ecuación balanceada de la reacción, de modo que para ella $n$ es 2. Como nunca se mencionan las concentraciones de los sólidos en las ecuaciones del cociente de reacción ni de la constante de equilibrio, $Q_c$ de la reacción es igual a la concentración de iones $Zn^{2+}$ dividido entre la de iones $Cu^{2+}$.

$$Q_c = \frac{(Zn^{2+})}{(Cu^{2+})}$$

Si sustituimos lo que conocemos de la celda Daniell en la ecuación de Nernst se obtiene el siguiente resultado, que representa el potencial de esa celda a 25°C y en cualquier momento:

$$E = 1.10\ \text{V} - \frac{0.02569}{2} \ln \frac{(Zn^{2+})}{(Cu^{2+})}$$

La figura 12AII.1 es una gráfica del potencial de la celda Daniell en función del logaritmo natural del cociente de reacción. Cuando este cociente es muy pequeño, el potencial de celda es positivo y relativamente grande. No debe sorprendernos, porque la reacción está alejada del equilibrio, y su fuerza impulsora debe ser relativamente grande. Cuando el cociente de reacción es muy grande, el potencial de celda es negativo. Esto quiere decir que la reacción se debe regresar hacia los reactivos para llegar al equilibrio.

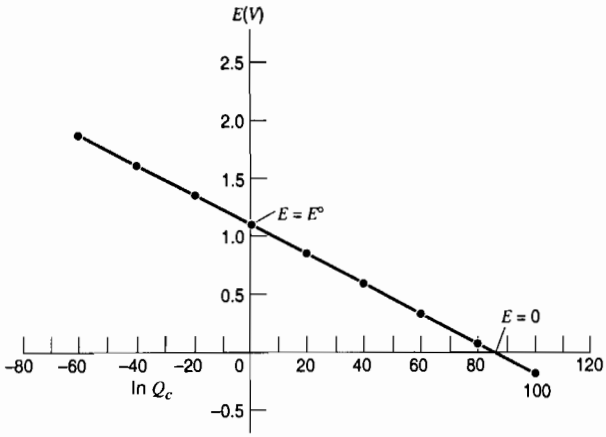



**FIGURA 12AII.1** Gráfica de ln $Q_c$ en función del potencial de la celda Daniell. El potencial de la celda es igual a $E°$ cuando está en condiciones estándar. Es igual a cero si, y sólo si, la reacción está en equilibrio.

Con la ecuación de Nernst se puede calcular el potencial de una celda que funcione en condiciones no estándar. Sin embargo, para nuestros fines, la propiedad más importante de esa ecuación es que con ella se puede medir la constante de equilibrio de una reacción. Para comprender cómo se hace, hay que saber lo que sucede con el potencial de celda cuando la reacción de oxidación-reducción llega al equilibrio. Como está en equilibrio, el cociente de reacción es igual a la constante de equilibrio, $Q_c = K_c$, y el potencial total de la reacción es cero, $E = 0$. Por consiguiente, la ecuación de Nernst es para el equilibrio:

$$\text{En el equilibrio} \qquad 0 = E° - \frac{RT}{nF} \ln K_c$$

La reordenamos para llegar al siguiente resultado:

$$\text{En el equilibrio} \qquad nFE° = RT \ln K_c$$

Según esta ecuación, la constante de equilibrio de cualquier reacción de oxidación-reducción se puede calcular a partir de su potencial estándar de celda:

$$K_c = e^{nFE°/RT}$$

## Ejercicio 12AII.1

Calcule el potencial de la siguiente reacción, a 25°C, en la que la concentración de $Ag^+$ es $4.8 \times 10^{-3}\,M$ y la de $Cu^{2+}$ es $2.4 \times 10^{-2}\,M$.

$$Cu(s) + 2\,Ag^+(ac) \rightleftharpoons Cu^{2+}(ac) + 2\,Ag(s)$$

**Solución**

Comenzaremos buscando los potenciales estándar de las dos medias reacciones, y calculando el potencial estándar de celda.

| | | |
|---|---|---|
| Oxidación | $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2\,e^-$ | $E°_{Ox} = -(0.3402\ V)$ |
| Reducción | $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$ | $E°_{Red} = 0.7996\ V$ |
| | | $E° = E°_{Red} + E°_{Ox} = 0.0.4594\ V$ |

Ahora planteamos la ecuación de Nernst de la celda, observando que $n$ es 2, porque en la ecuación balanceada de la reacción se transfieren 2 electrones.

$$E = E^\circ - \frac{0.02569}{2} \ln \left[ \frac{(Cu^{2+})}{(Ag^+)^2} \right]$$

Sustituimos las concentraciones de los iones $Cu^{2+}$ y $Ag^+$ en la ecuación, para obtener el valor del potencial de celda:

$$E = 0.4594 \text{ V} - \frac{0.02569}{2} \ln \frac{(0.024)}{(0.0048)^2} = 0.37 \text{ V}$$

## Ejercicio 12AII.2

Calcule la constante de equilibrio, a 25°C, de la reacción entre el cinc metálico y un ácido.

$$Zn(s) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons Zn^{2+}(ac) + H_2(g)$$

**Solución**

Comenzaremos calculando el potencial estándar total de la reacción.

$$\begin{array}{ll} Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2\,e^- & E^\circ_{Ox} = -(-0.7628 \text{ V}) \\ 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2 & E^\circ_{Red} = 0.0000 \text{ V} \\ \hline Zn(s) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons Zn^{2+}(ac) + H_2(g) & E^\circ = 0.7628 \text{ V} \end{array}$$

A continuación planteamos la ecuación de Nernst para la reacción en equilibrio: $Q_c = K_c$ y $E = 0$.

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

Reordenamos la ecuación:

$$nFE^\circ = RT \ln K_c$$

y despejamos el logaritmo natural de la constante de equilibrio:

$$\ln K_c = \frac{nFE^\circ}{RT}$$

Sustituyendo lo que se conoce de la reacción en la ecuación se produce el siguiente resultado.

$$\ln K_c = \frac{(2)(96{,}485 \text{ C})(0.7628 \text{ V})}{(8.314 \text{ J/mol·K})(298 \text{ K})} = 59.4$$

La constante de equilibrio de la reacción se puede calcular elevando $e$ a la potencia de 59.4:

$$K_c = e^{59.4} = 6 \times 10^{25}$$

Es una constante de equilibrio muy grande, lo que indica que el equilibrio está muy hacia el lado de los productos. Es tan grande la constante, que la ecuación se escribe como si llegara a completarse:

$$Zn(s) + 2\ H^+(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g)$$

## 12AII.2 BALANCEO DE ECUACIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

En el capítulo 2 describimos un método de tanteos para balancear ecuaciones químicas. Consiste en jugar con la ecuación: ajustar la relación de reactivos a productos, hasta alcanzar los siguientes objetivos.

### Objetivos del balanceo de ecuaciones químicas

- En ambos lados de la ecuación hay las mismas cantidades de átomos, y en consecuencia se conserva la masa, porque los átomos ni se crean ni se destruyen en una reacción química.
- La suma de las cargas positiva y negativa es igual en ambos lados de la ecuación, y por lo mismo la carga se conserva, porque los electrones ni se crean ni se destruyen en una reacción.

Hay veces en que la ecuación es demasiado complicada para poderla resolver por tanteos. Veamos el siguiente ejemplo:

$$3\ Cu(s) + 8\ HNO_3(ac) \rightleftharpoons 3\ Cu^{2+}(ac) + 2\ NO(g) + 6\ NO_3^-(ac) + 4\ H_2O(l)$$

Otras veces se puede escribir más de una ecuación balanceada. A continuación presentamos, como ejemplo, tan sólo unas pocas de las ecuaciones balanceadas que se pueden plantear para la reacción entre el ion permanganato y el peróxido de hidrógeno.

$$2\ MnO_4^-(ac) + H_2O_2(ac) + 6\ H^+(ac) \rightleftharpoons 2\ Mn^{2+}(ac) + 3\ O_2(g) + 4\ H_2O(l)$$
$$2\ MnO_4^-(ac) + 3\ H_2O_2(ac) + 6\ H^+(ac) \rightleftharpoons 2\ Mn^{2+}(ac) + 4\ O_2(g) + 6\ H_2O(l)$$
$$2\ MnO_4^-(ac) + 5\ H_2O_2(ac) + 6\ H^+(ac) \rightleftharpoons 2\ Mn^{2+}(ac) + 5\ O_2(g) + 8\ H_2O(l)$$
$$2\ MnO_4^-(ac) + 7\ H_2O_2(ac) + 6\ H^+(ac) \rightleftharpoons 2\ Mn^{2+}(ac) + 6\ O_2(g) + 10\ H_2O(l)$$

Todas las ecuaciones anteriores se deben balancear con un método más sistemático que el de tanteos.

## 12AII.3 REACCIONES REDOX EN SOLUCIONES ÁCIDAS

Una técnica poderosa para balancear ecuaciones de oxidación-reducción consiste en dividirlas en medias reacciones separadas de oxidación y reducción. A continuación, se balancean una por una las medias reacciones y después se combinan de tal forma que ni se crean ni se destruyan los electrones en la reacción final.

El método de la media reacción es muy útil para balancear ecuaciones de reacciones como la oxidación de dióxido de azufre por ion dicromato en solución ácida:

$$SO_2(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) \xrightarrow{H^+} SO_4^{2-}(ac) + Cr^{3+}(ac)$$

El porqué esta ecuación es más difícil de balancear no tiene que ver con la relación de moles de $SO_2$ a moles de $Cr_2O_7^{2-}$. Se debe a que el solvente desempeña un papel activo en ambas medias reacciones. Veamos, por consiguiente, esta reacción, para ilustrar los pasos del método de medias reacciones para balancear ecuaciones.

**PASO 1: Escribir una ecuación esquemática de la reacción.** En este caso, ya la conocemos:

$$SO_2 + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-} + Cr^3$$

**PASO 2: Asignar números de oxidación a los átomos en ambos lados de la ecuación.** Al aplicar las reglas de asignación de números de oxidación de la sección 5.13, se obtienen los siguientes resultados:

$$\underset{+4\ -2}{SO_2} + \underset{+6\ \ -2}{Cr_2O_7^{2-}} \longrightarrow \underset{+6\ \ -2}{SO_4^{2-}} + \underset{+3}{Cr^{3+}}$$

**PASO 3: Determinar cuáles átomos se oxidan y cuáles se reducen.** Durante la reacción hay un aumento de número de oxidación del átomo de azufre, y una disminución de número de oxidación en el cromo. Así, el azufre se oxida y el cromo se reduce.

$$\underset{+4}{SO_2} + \underset{+6}{Cr_2O_7^{2-}} \longrightarrow \underset{+6}{SO_4^{2-}} + \underset{+3}{Cr^{3+}}$$

*Oxidación* *Reducción*

**PASO 4: Dividir la reacción en medias reacciones de oxidación y reducción, y balancear las medias reacciones.** En este caso, la reacción se puede dividir en las siguientes medias reacciones:

Oxidación $\quad \underset{+4}{SO_2} \longrightarrow \underset{+6}{SO_4^{2-}}$

Reducción $\quad \underset{+6}{Cr_2O_7^{2-}} \longrightarrow \underset{+3}{Cr^{3+}}$

No importa cuál media reacción se balancee primero, por lo que empezaremos por la de reducción. Como el ion $Cr_2O_7^{2-}$ contiene dos átomos de cromo que se deben reducir del estado de oxidación +6 al +3, se consumen 6 electrones en la media reacción.

$$\text{Reducción} \quad Cr_2O_7^{2-} + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}$$

Surge así una interesante pregunta: ¿qué le sucede a los átomos de oxígeno cuando los de cromo se reducen? Los 7 átomos de oxígeno del ion $Cr_2O_7^{2-}$ están, formalmente, en el estado de oxidación –2. Si pasaran a la solución en el estado de oxidación –2 cuando se reduce el cromo, estarían presentes como iones $O^{2-}$. Pero el ion $O^{2-}$ es una base muy fuerte, y la reacción se efectúa dentro de un ácido fuerte. Todos los iones $O^{2-}$ liberados al reducir el ion dicromato reaccionarían al instante con los iones $H^+$ en la solución de ácido, y formarían agua. En vista de que hay, formalmente, 7 átomos de oxígeno en estado de oxidación –2 en el ion dicromato, se consumen 14 iones $H^+$ y se producen 7 moléculas de $H_2O$ en esta media reacción.

$$\text{Reducción} \quad Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$

Ahora pasaremos a la media reacción de oxidación, y comenzaremos haciendo notar que se liberan dos electrones cuando el azufre se oxida del estado de oxidación +4 al +6:

$$\text{Oxidación} \quad SO_2 \longrightarrow SO_4^{2-} + 2\,e^-$$

La carga en ambos lados de la ecuación se balancea tomando en cuenta que el medio es ácido, que contiene iones $H^+$ y moléculas de $H_2O$. De esta manera, podemos agregar iones $H^+$ o moléculas de $H_2O$ que se necesiten, en cualquier lado de la ecuación. La única forma de balancear la carga en ambos lados de la ecuación es agregar cuatro iones $H^+$ a los productos:

$$\text{Oxidación} \quad SO_2 \longrightarrow SO_4^{2-} + 2\,e^- + 4\,H^+$$

A continuación podremos balancear la cantidad de átomos de hidrógeno y oxígeno en ambos lados de la ecuación, agregando un par de moléculas de $H_2O$ a los reactivos:

$$\text{Oxidación} \quad SO_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2\,e^- + 4\,H^+$$

**PASO 5: Combinar las dos medias reacciones, de tal manera que ni se crean ni se destruyen electrones.** En la media reacción de reducción se consumen 6 electrones, y en la media reacción de oxidación se generan dos electrones. Las medias reacciones se combinan de tal manera que se conserven los electrones, multiplicando por 3 la media reacción de reducción.

$$\begin{array}{r} Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O \\ 3(SO_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2\,e^- + 4\,H^+) \\ \hline Cr_2O_7^{2-} + 3\,SO_2 + 14\,H^+ + 6\,H_2O \rightleftharpoons 2\,Cr^{3+} + 3\,SO_4^{2-} + 12\,H^+ + 7\,H_2O \end{array}$$

**PASO 6: Balancear, si es necesario, el resto de la ecuación por inspección.** Aunque parece que la ecuación está balanceada, todavía no acabamos. Esta ecuación se puede simplificar restando 12 iones $H^+$ y 6 moléculas de $H_2O$ en ambos lados, y llegamos a la siguiente ecuación balanceada:

$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 3\,SO_2(ac) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons 2\,Cr^{3+}(ac) + 3\,SO_4^{2-}(ac) + H_2O(l)$$

---

**Pregunta de repaso**

En un examen se pidió a los alumnos que usaran medias reacciones para deducir una ecuación balanceada de la reacción entre $SO_2$ y el ion $Cr_2O_7^{2-}$ en presencia de un ácido fuerte.

$$SO_2(g) + Cr_2O_7^{2-}(ac) \xrightarrow{H^+} SO_4^{2-}(ac) + Cr^{3+}(ac)$$

Uno de los alumnos escribió las siguientes medias reacciones:

$$\begin{array}{ll} \text{Oxidación} & SO_2 + 4\,OH^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2\,H_2O + 2\,e^- \\ \text{Reducción} & Cr_2O_7^{2-} + 7\,H_2O + 6\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cr^{3+} + 14\,OH^- \end{array}$$

A continuación escribió la siguiente ecuación general:

$$3\,SO_2(g) + Cr_2O_7^{2-}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons 3\,SO_4^{2-}(ac) + 2\,Cr^{3+}(ac) + 2\,OH^-(ac)$$

Explique por qué el profesor desaprobó su respuesta, aun cuando la ecuación general está balanceada.

---

## Ejercicio 12AII.3

Como acabamos de ver, se puede escribir una cantidad infinita de ecuaciones balanceadas de la reacción entre el ion permanganato y el peróxido de hidrógeno en solución ácida, para formar iones $Mn^{2+}$ y oxígeno gaseoso.

$$MnO_4^-(ac) + H_2O_2(ac) \xrightarrow{H^+} Mn^{2+}(ac) + O_2(g)$$

Use el método de medias reacciones para determinar la estequiometría correcta de la reacción.

**Solución**

**PASO 1: Escribir una ecuación esquemática de la reacción.**

$$MnO_4^- + H_2O_2 \longrightarrow Mn^{2+} + O_2$$

**PASO 2: Asignar números de oxidación a los átomos en ambos lados de la ecuación.**

$$\underset{+7}{MnO_4^-} + \underset{+1}{H_2}\underset{-1}{O_2} \longrightarrow \underset{+2}{Mn^{2+}} + \underset{0}{O_2}$$

**PASO 3: Determinar cuáles átomos se oxidan y cuáles se reducen.**

$$\underset{+7}{MnO_4^-} + H_2\underset{-1}{O_2} \longrightarrow \underset{+2}{Mn^{2+}} + \underset{0}{O_2}$$

*Reducción*

*Oxidación*

**PASO 4: Dividir la reacción en medias reacciones de oxidación y de reducción, y balancear las medias reacciones**. Esta reacción se puede dividir en las siguientes medias reacciones:

Oxidación $\quad H_2\underset{-1}{O_2} \longrightarrow \underset{0}{O_2}$

Reducción $\quad \underset{+7}{MnO_4^-} \longrightarrow \underset{+2}{Mn^{2+}}$

Primero balancearemos la media reacción de reducción. Para reducir al manganeso de +7 a +2 se necesitan 5 electrones:

$$\text{Reducción} \quad MnO_4^- + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}$$

Como la reacción se efectúa en medio ácido, se pueden agregar los iones $H^+$ o las moléculas de $H_2O$ que se necesiten en ambos lados de la ecuación. Hay dos pistas que nos indican en qué lado de la ecuación se deben poner iones $H^+$ y en dónde las moléculas de $H_2O$. La única forma de balancear la carga en ambos lados de la ecuación es agregar 8 iones $H^+$ en el lado izquierdo de la ecuación:

$$\text{Reducción} \quad MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}$$

La única manera de balancear la cantidad de átomos de oxígeno es agregar 4 moléculas de $H_2O$ en el lado derecho de la ecuación.

$$\text{Reducción} \quad MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

Para balancear la media reacción de oxidación hay que quitar dos electrones a un par de átomos de oxígeno con estado de oxidación –1 para formar una molécula neutra de $O_2$.

$$\text{Oxidación} \qquad H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2\,e^-$$

A continuación se puede agregar un par de iones $H^+$ a los productos, para balancear tanto la carga como la masa en la media reacción.

$$\text{Oxidación} \qquad H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-$$

**PASO 5: Combinar las dos medias reacciones de tal manera que ni se crean ni se destruyen electrones**. Durante la oxidación se producen dos electrones, y durante la reducción se consumen 5 electrones. Las medias reacciones se pueden combinar de tal manera que se conserven los electrones usando el mínimo común múltiplo de 5 y 2.

$$\begin{array}{r} 2(MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O) \\ 5(H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-) \\ \hline 2\,MnO_4^- + 5\,H_2O_2 + 16\,H^+ \rightleftharpoons 2\,Mn^{2+} + 5\,O_2 + 10\,H^+ + 8\,H_2O \end{array}$$

**PASO 6: Si es necesario, balancear por inspección el resto de la ecuación**. La ecuación balanceada más sencilla de la reacción se obtiene cuando se restan 10 iones $H^+$ de ambos lados de la ecuación a la que habíamos llegado en el paso anterior.

$$2\,MnO_4^-(ac) + 5\,H_2O_2(ac) + 6\,H^+(ac) \rightleftharpoons 2\,Mn^{2+}(ac) + 5\,O_2(g) + 8\,H_2O(l)$$

## 12AII.4 REACCIONES REDOX EN SOLUCIONES BÁSICAS

También son útiles las medias reacciones para balancear ecuaciones en medio básico. La clave del éxito con esas reacciones es tomar en cuenta que las soluciones básicas contienen moléculas de $H_2O$ e iones $OH^-$. En consecuencia, podemos agregar las moléculas de agua o iones hidróxido que sean necesarios en cualquier lado de la ecuación.

En la sección anterior obtuvimos la siguiente ecuación de la reacción entre el ion permanganato y el peróxido de hidrógeno en una solución ácida.

$$2\,MnO_4^-(ac) + 5\,H_2O_2(ac) + 6\,H^+(ac) \rightleftharpoons 2\,Mn^{2+}(ac) + 5\,O_2(g) + 8\,H_2O(l)$$

Sería interesante ver lo que sucede cuando la reacción se efectúa en una solución básica.

### Ejercicio 12AII.4

Escriba una ecuación balanceada de la reacción entre el ion permanganato y el peróxido de hidrógeno en una solución básica, para formar dióxido de manganeso y oxígeno.

$$MnO_4^-(ac) + H_2O_2(ac) \xrightarrow{OH^-} MnO_2(s) + O_2(g)$$

**Solución**

**PASO 1: Escribir una ecuación esquemática de la reacción.**

$$MnO_4^- + H_2O_2 \longrightarrow MnO_2 + O_2$$

**PASO 2: Asignar números de oxidación a los átomos en ambos lados de la ecuación.**

$$\underset{+7\ \ -2}{MnO_4^-} + \underset{+1\ \ -1}{H_2O_2} \longrightarrow \underset{+4\ \ -2}{MnO_2} + \underset{0}{O_2}$$

**PASO 3: Determinar cuáles átomos se oxidan y cuáles se reducen.**

$$\underset{+7}{MnO_4^-} + \underset{-1}{H_2O_2} \longrightarrow \underset{+4}{MnO_2} + \underset{0}{O_2}$$

*Reducción*

*Oxidación*

**PASO 4: Dividir la reacción en medias reacciones de oxidación y de reducción, y balancear las medias reacciones**. Esta reacción se puede dividir en las siguientes medias reacciones:

Reducción $\underset{+7}{MnO_4^-} \longrightarrow \underset{+4}{MnO_2}$

Oxidación $\underset{-1}{H_2O_2} \longrightarrow \underset{0}{O_2}$

Balancearemos primero la media reacción de reducción. Se necesitan 3 electrones para reducir al manganeso del estado de oxidación +7 al +4:

Reducción $MnO_4^- + 3\,e^- \longrightarrow MnO_2$

Ahora trataremos de balancear la cantidad de átomos o la carga en ambos lados de la ecuación. Como el medio es básico, podremos agregar iones $OH^-$ o moléculas de $H_2O$ en cualquier lado de la ecuación donde sean necesarios. La única forma de balancear la carga neta de –4 en el lado izquierdo de la ecuación es agregar 4 iones $OH^-$ a los productos.

Reducción $MnO_4^- + 3\,e^- \longrightarrow MnO_2 + 4\,OH^-$

A continuación podemos balancear la cantidad de átomos de hidrógeno y oxígeno agregando 2 moléculas de $H_2O$ a los reactivos:

Reducción $MnO_4^- + 3\,e^- + 2\,H_2O \rightleftharpoons MnO_2 + 4\,OH^-$

Ahora pasemos a la media reacción de oxidación. Se pierden dos electrones cuando el peróxido de hidrógeno se oxida y forma moléculas de $O_2$.

Oxidación $H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2\,e^-$

La carga de la media reacción se puede balancear agregando un par de iones $OH^-$ a los reactivos:

Oxidación $H_2O_2 + 2\,OH^- \longrightarrow O_2 + 2\,e^-$

La única forma de balancear las cantidades de átomos de hidrógeno y oxígeno es agregar dos moléculas de $H_2O$ a los productos.

Oxidación $H_2O_2 + 2\,OH^- \rightleftharpoons O_2 + 2\,H_2O + 2\,e^-$

**PASO 5: Combinar las dos medias reacciones de tal manera que ni se crean ni se destruyen electrones.** Durante la media reacción de oxidación se producen dos electrones, y durante la media reacción de reducción se consumen 3 electrones. Por tanto, podemos combinar las medias reacciones con el mínimo común múltiplo de 2 y 3:

$$\begin{array}{r} 2(MnO_4^- + 3\,e^- + 2\,H_2O \rightleftharpoons MnO_2 + 4\,OH^-) \\ 3(H_2O_2 + 2\,OH^- \rightleftharpoons O_2 + 2\,H_2O + 2\,e^-) \\ \hline 2\,MnO_4^- + 3\,H_2O_2 + 6\,OH^- + 4\,H_2O \rightleftharpoons 2\,MnO_2 + 3\,O_2 + 8\,OH^- + 6\,H_2O \end{array}$$

**PASO 6: Balancear el resto de la ecuación, si es necesario, por inspección.** La ecuación balanceada más sencilla se obtiene restando 4 moléculas de $H_2O$ y 6 iones $OH^-$ de ambos lados de la ecuación deducida en el paso anterior.

$$2\,MnO_4^-(ac) + 3\,H_2O_2(ac) \rightleftharpoons 2\,MnO_2(s) + 3\,O_2(g) + 2\,OH^-(ac) + 2\,H_2O(l)$$

Obsérvese que la relación de moles de $MnO_4^-$ a moles de $H_2O_2$ consumidos es distinta, en soluciones ácidas y básicas. Esta diferencia se debe a que el $MnO_4^-$ se reduce por completo a $Mn^{2+}$ en medio ácido, pero en medio básico la reacción se detiene en el $MnO_2$.

## 12AII.5 REACCIONES REDOX MOLECULARES

Las estructuras de Lewis pueden desempeñar un papel fundamental para comprender las reacciones de oxidación-reducción de moléculas complejas. Por ejemplo, examinemos la siguiente reacción, en la que se basa el analizador de aliento, para determinar la cantidad de alcohol etílico, o etanol, en el aliento de los sospechosos de conducir en estado alcohólico.

$$3\,CH_3CH_2OH(g) + 2\,Cr_2O_7^{2-}(ac) + 16\,H^+(ac) \rightleftharpoons 3\,CH_3CO_2H(ac) + 4\,Cr^{3+}(ac) + 11\,H_2O(l)$$

Podríamos balancear la media reacción de oxidación en términos de las fórmulas moleculares de los reactivos y productos.

$$\text{Oxidación} \quad C_2H_6O \longrightarrow C_2H_4O_2$$

Sin embargo, es más fácil comprender lo que sucede en la reacción si asignamos números de oxidación a cada uno de los átomos en las estructuras de Lewis, como se indica en la figura 12AII.2. Esos números se asignan con el método que explicamos en las secciones 5.14 y 12.2.

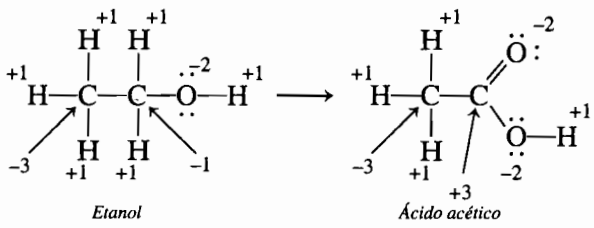



**FIGURA 12AII.2** Oxidación del etanol a ácido acético.

Al átomo de carbono del grupo $CH_3$— del etanol se le asigna un estado de oxidación de –3, y al de carbono del grupo —$CH_2OH$ el estado de –1. El carbono del grupo $CH_3$— del ácido acético formado en la reacción tiene el mismo estado de oxidación que al comenzar: –3. Sin embargo, hay cambio en el número de oxidación del otro carbono: de –1 a +3. Por consiguiente, la

media reacción de oxidación corresponde, formalmente, a la pérdida de 4 electrones por uno de los átomos de carbono:

$$\text{Oxidación} \quad CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CO_2H + 4\,e^-$$

Como la reacción se efectúa en solución ácida, podemos agregar el $H^+$ y el $H_2O$ necesarios para balancear la ecuación.

$$\text{Oxidación} \quad CH_3CH_2OH + H_2O \rightleftharpoons CH_3CO_2H + 4\,e^- + 4\,H^+$$

La otra media reacción implica una reducción del ion $Cr_2O_7^{2-}$ con 6 electrones en solución ácida, para formar un par de iones $Cr^{3+}$.

$$\text{Reducción} \quad Cr_2O_7^{2-} + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}$$

Al agregar los iones $H^+$ y las moléculas de $H_2O$ necesarios se obtiene la siguiente ecuación balanceada de la media reacción de reducción:

$$\text{Reducción} \quad Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$

Ya podemos combinar las dos medias reacciones, cuidando que no se crean ni se destruyen electrones en la reacción total.

$$\begin{array}{r} 3(CH_3CH_2OH + H_2O \rightleftharpoons CH_3CO_2H + 4\,e^- + 4\,H^+) \\ 2(Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O) \\ \hline 3\,CH_3CH_2OH + 2\,Cr_2O_7^{2-} + 28\,H^+ + 3\,H_2O \rightleftharpoons \\ 3\,CH_3CO_2H + 4\,Cr^{3+} + 12\,H^+ + 14\,H_2O \end{array}$$

Al simplificar esta ecuación, quitando 3 moléculas de $H_2O$ y 12 iones $H^+$ de sus dos lados, llegamos a la ecuación balanceada de la reacción.

$$3\,CH_3CH_2OH(g) + 2\,Cr_2O_7^{2-}(ac) + 16\,H^+(ac) \rightleftharpoons 3\,CH_3CO_2H(ac) + 4\,Cr^{3+}(ac) + 11\,H_2O(l)$$

## Ejercicio 12AII.5

Se puede usar metil litio, $CH_3Li$, para formar enlaces entre carbono y metales de los grupos principales o metales de transición:

$$HgCl_2(s) + 2\,CH_3Li(l) \rightleftharpoons Hg(CH_3)_2(l) + 2\,LiCl(s)$$
$$WCl_6(s) + 6\,CH_3Li(l) \rightleftharpoons W(CH_3)_6(l) + 6\,LiCl(s)$$

También se puede usar para formar enlaces entre el carbono y otros no metales.

$$PCl_3(l) + 3\,CH_3Li(l) \rightleftharpoons P(CH_3)_3(l) + 3\,LiCl(s)$$

o entre átomos de carbono.

$$CH_3Li(l) + H_2CO(g) \rightleftharpoons [CH_3CH_2OLi] \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2OH(l)$$

Explique, usando estructuras de Lewis, la estequiometría de la siguiente reacción de oxidación-reducción, con la que se sintetiza el metil litio.

$$CH_3Br(l) + 2\ Li(s) \rightleftharpoons CH_3Li(l) + LiBr(s)$$

**Solución**

Los metales activos son agentes reductores en todas sus reacciones químicas. En esta reacción, el metal litio reduce a un átomo de carbono, del estado de oxidación –2 al –4, como se ve en la figura 12AII.3. El litio se oxida de un estado de oxidación cero, en su forma elemental, a +1 en el metil litio. Así, el átomo de carbono ha ganado dos electrones, y cada átomo de litio ha perdido un electrón. Por consiguiente, se consumen 2 moles de litio por cada mol de $CH_3Br$ en la reacción. Uno de los iones $Li^+$ que se forma se combina con el átomo de carbono de carga negativa y forma el metil litio, y el otro se precipita de la solución, con el ion $Br^-$, en forma de LiBr.

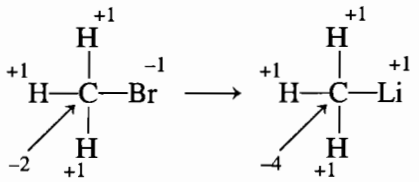



**FIGURA 12AII.3** Reducción de $CH_3Br$ con litio metálico.

$$CH_3Br(l) + 2\ Li(s) \rightleftharpoons CH_3Li(l) + LiBr(s)$$

## PROBLEMAS

### La ecuación de Nernst

12AII.1. Explique por qué sólo hay un valor de $E°$ para una celda a determinada temperatura, pero hay muchos valores distintos de $E$.

12AII.2. Explique por qué el potencial de celda disminuye a medida que la celda se acerca al equilibrio.

12AII.3. ¿Qué significa que $E$ de una celda sea igual a cero? ¿Qué significa que $E°$ sea igual a cero?

12AII.4. ¿Cuál de las siguientes ecuaciones describe a una reacción de oxidación-reducción en equilibrio?

a) $E = 0$ b) $E° = 0$ c) $E = E°$ d) $Q_c = o$ e) $\ln K_c = 0$

12AII.5. Escriba la ecuación de Nernst de la siguiente media celda, y calcule el potencial de media celda, suponiendo que la concentración de iones $H^+$ es $10^{-7}\ M$, y que la presión parcial del $H_2$ gaseoso es 1 atm.

$$2\ H^+(ac) + 2\ e^- \rightleftharpoons H_2(g)$$

12AII.6 Describa cómo afecta el aumento del pH en la siguiente media reacción al potencial de media celda de reducción.

$$MnO_4^-(ac) + 8\ H^+(ac) + 5\ e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(ac)$$

El ion permanganato, ¿es un oxidante más enérgico o menos enérgico a medida que la solución es más básica?

12AII.7. Escriba la ecuación de Nernst para la siguiente reacción, y calcule el potencial de celda, suponiendo que la concentración de iones $Al^{3+}$ es 1.2 *M* y la de iones $Fe^{3+}$ es 2.5 *M*.

$$Al^{3+}(ac) + Fe(s) \rightleftharpoons Al(s) + Fe^{3+}(ac)$$

12AII.8. Calcule $E°$ para la siguiente reacción. Vea el apéndice B.12.

$$2\ Fe^{2+}(ac) + H_2O_2(ac) \rightleftharpoons 2\ Fe^{3+}(ac) + 2\ OH^-(ac)$$

Escriba la ecuación de Nernst para esta reacción, y calcule el potencial de celda para un sistema con un amortiguador de pH 10, donde todos los demás componentes están en condiciones estándar.

12AII.9. Supongamos que hay una celda de Daniell en condiciones estándar.

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \rightleftharpoons Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$$

Calcule su potencial bajo las siguientes condiciones:

a) Se han consumido el 99% del cinc y de iones $Cu^{2+}$.
b) La reacción ha llegado al 99.99% de su terminación.
c) La reacción ha llegado al 99.9999% de su terminación.
d) La concentración de iones $Cu^{2+}$ sólo es de $1 \times 10^{-8}$ *M*.
e) La reacción ha llegado al equilibrio.

12AII.10. Calcule el potencial estándar de celda de la celda electroquímica basada en la siguiente reacción de oxidación-reducción. Vea el apéndice B.12.

$$2\ MnO_4^-(ac) + 5\ H_2O_2(ac) + 6\ H^+(ac) \rightleftharpoons 2\ Mn^{2+}(ac) + 8\ H_2O(l) + O_2(g)$$

Aplique la ecuación de Nernst para deducir el efecto de un aumento del pH de la solución sobre el potencial de celda. Determine el efecto de un incremento en la concentración de $H_2O_2$.

12AII.11. ¿Cuál debe ser el efecto de aumentar la temperatura sobre el potencial de la celda de Daniell? ¿Aumenta, disminuye o permanece igual?

12AII.12. Determine el potencial estándar de celda para la siguiente reacción, a 25°C y a 250°C:

$$Zn(s) + Fe^{2+}(ac) \rightleftharpoons Zn^{2+}(ac) + Fe(s)$$

12AII.13. El potencial estándar de celda, $E°$, es cero en cualquier celda en la que la reacción en el cátodo es contraria a la reacción en el ánodo.

$$Cu(s) + Cu^{2+}(1.0\ M) \rightleftharpoons Cu^{2+}(1.0\ M) + Cu(s) \qquad E° = 0$$

Sin embargo, se obtiene un pequeño voltaje de una celda en que las concentraciones de iones $Cu^{2+}$ son distintas en las medias celdas. Determine cuál es el ánodo y cuál el cátodo en la siguiente celda, y calcule el potencial total de esta celda de concentración.

$$Cu(s) + Cu^{2+}(2.50\ M) \rightleftharpoons Cu^{2+}(0.18\ M) + Cu(s)$$

12AII.14. Calcule la constante de equilibrio de la celda Daniell a 25°C. Con los resultados de su cálculo explique por qué se usa una sola flecha, y no una flecha doble, en la siguiente ecuación:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$$

**Método de media reacción para balancear ecuaciones redox**

12AII.15. La química del nitrógeno es excepcional, porque muchos de sus compuestos sufren reacciones que producen nitrógeno elemental. Balancee la siguiente reacción de oxidación-reducción, en la que el amoniaco se convierte en nitrógeno molecular en solución básica.

a) $CuO(s) + NH_3(g) \rightarrow Cu(s) + N_2(g) + H_3O(l)$

12AII.16. Las reacciones en las que uno de los reactivos sufre tanto oxidación como reducción se llaman reacciones de *dismutación*. Escriba ecuaciones balanceadas para las siguientes reacciones de dismutación en medio ácido.

a) $H_2O_2(ac) \rightarrow H_2O(l) + O_2(g)$

b) $NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow HNO_3(ac) + NO(g)$

12AII.17. Se ha propuesto el término *conproporción* para describir las reacciones opuestas a la dismutación. Escriba ecuaciones balanceadas de las siguientes reacciones de conproporción en solución ácida.

a) $HIO_3(ac) + HI(ac) \rightarrow I_2(ac)$

b) $SO_2(g) + H_2S(g) \rightarrow S_8(s) + H_2O(l)$

12AII.18. Los ácidos que también son agentes oxidantes tienen papeles importantes en la preparación de pequeñas cantidades de halógenos, en el laboratorio. Balancee las siguientes ecuaciones de oxidación-reducción en solución ácida.

a) $HCl(ac) + HNO_3(ac) \rightarrow NO(g) + Cl_2(g)$

b) $HBr(ac) + H_2SO_4(ac) \rightarrow SO_2(g) + Br_2(ac)$

c) $HCl(ac) + MnO_4^-(ac) \rightarrow Cl_2(g) + Mn^{2+}(ac)$

12AII.19. El producto de la reacción entre el cobre metálico y el ácido nítrico depende de la concentración del ácido. Si es diluido, se forma NO. El ácido nítrico concentrado produce $NO_2$. Balancee las siguientes ecuaciones de oxidación-reducción entre el cobre metálico y el ácido nítrico.

a) $Cu(s) + HNO_3(ac) \rightarrow Cu^{2+}(ac) + NO(g)$

b) $Cu(s) + HNO_3(ac) \rightarrow Cu^{2+}(ac) + NO_2(g)$

12AII.20. Aplique el método de las medias reacciones para balancear la siguiente ecuación de oxidación-reducción, que parece producir sólo una sustancia, en solución ácida.

$$H_2S(g) + H_2O_2(ac) \longrightarrow S_8(s)$$

12AII.21. Algunos de los primeros fósforos eran de fósforo blanco y clorato de potasio, encolados en palillos de madera. Escriba una ecuación balanceada de la siguiente reacción de oxidación-reducción, que se efectuaba al frotar el fósforo con una superficie dura:

$$P_4(s) + KClO_3(s) \longrightarrow P_4O_{10}(s) + KCl(s)$$

**Reacciones redox en soluciones ácidas**

12AII.22. Balancee las siguientes ecuaciones en las que se usan iones $CrO_4^{2-}$ o $Cr_2O_7^{2-}$ en solución ácida como agente oxidante.

a) $I^-(ac) + CrO_4^{2-}(ac) \rightarrow I_2(ac) + Cr^{3+}(ac)$

b) $Fe^{2+}(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) \rightarrow Fe^{3+}(ac) + Cr^{3+}(ac)$

c) $H_2S(g) + CrO_4^{2-}(ac) \rightarrow S_8(s) + Cr^{3+}(ac)$

12AII.23. Balancee las siguientes ecuaciones de oxidación-reducción, donde interviene el ion $MnO_4^-$ en solución ácida.

a) $Fe^{2+}(ac) + MnO_4^-(ac) \rightarrow Fe^{3+}(ac) + Mn^{2+}(ac)$

b) $S_2O_3^{2-}(ac) + MnO_4^-(ac) \rightarrow SO_4^{2-}(ac) + Mn^{2+}(ac)$

c) $Mn^{2+}(ac) + PbO_2(s) \rightarrow MnO_4^-(ac) + Pb^{2+}(ac)$

d) $SO_2(g) + MnO_4^-(ac) \rightarrow H_2SO_4(ac) + Mn^{2+}(ac)$

12AII.24. Balancee la siguiente ecuación, que se efectúa en medio ácido.

$$Br_2(ac) + SO_2(g) \longrightarrow H_2SO_4(ac) + HBr(ac)$$

12AII.25. Los dos estados de oxidación más comunes del cromo son el Cr(III) y el Cr(VI). Balancee las siguientes ecuaciones de oxidación-reducción donde interviene uno de estos estados de oxidación del cromo. Suponga que las reacciones se efectúan en solución ácida.

a) $Cr(s) + O_2(g) + H^+(ac) \rightarrow Cr^{3+}(ac)$

b) $Fe^{2+}(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) \rightarrow Fe^{3+}(ac) + Cr^{3+}(ac)$

c) $BrO_3^-(ac) + Cr^{3+}(ac) \rightarrow Br_2(ac) + HCrO_4^-(ac)$

**Reacciones redox en soluciones básicas**

12AII.26. Balancee las siguientes ecuaciones de oxidación-reducción, que se efectúan en medio básico.

a) $NO(g) + MnO_4^-(ac) \rightarrow NO_3^-(ac) + MnO_2(s)$

b) $NH_3(ac) + MnO_4^-(ac) \rightarrow N_2(g) + MnO_2(s)$

12AII.27. La mayor parte de los compuestos orgánicos reacciona con el ion $MnO_4^-$ en presencia de ácido, para formar $CO_2$ y agua. Sin embargo, el $MnO_4^-$ en presencia de una base, es un agente oxidante más débil, y por lo mismo más suave. Balancee las siguientes reacciones redox en las que se usa el ion $MnO_4^-$ para oxidar un compuesto orgánico.

a) $CH_3OH(ac) + MnO_4^-(ac) \xrightarrow{H^+} CO_2(g) + Mn^{2+}(ac)$

b) $CH_3OH(ac) + MnO_4^-(ac) \xrightarrow{OH^-} HCO_2H(ac) + MnO_2(s)$

12AII.28. El ion $Cr^{3+}$ no es soluble en medio básico, porque se precipita en forma de $Cr(OH_3$.) Sin embargo, en un exceso de base, puede formar un ion complejo soluble, $Cr(OH)_4^-$. También, el $Cr(OH)_3$ se puede disolver oxidando el cromo hasta el estado de oxidación +6. Balancee las siguientes ecuaciones, de reacciones que se llevan a cabo en solución básica.

a) $Cr(s) + OH^-(ac) \rightarrow Cr(OH)_4^-(ac) + H_2(g)$

b) $Cr(OH)_3(s) + H_2O_2(ac) \rightarrow CrO_4^{2-}(ac)$

12AII.29. Balancee las siguientes ecuaciones y vea si hay diferencia entre sus estequiometrías, cuando el ion sulfito se oxida a ion sulfato cuando la reacción se efectúa en medio ácido y en medio básico.

$$SO_3^{2-}(ac) + O_2(g) \xrightarrow{H^+} SO_4^{2-}(ac)$$

$$SO_3^{2-}(ac) + O_2(g) \xrightarrow{OH^-} SO_4^{2-}(ac)$$

12AII.30. Aplique el método de medias reacciones para balancear las siguientes dismutaciones en solución básica.

a) $Cl_2(g) + OH^-(ac) \rightarrow Cl^-(ac) + OCl^-(ac)$
b) $Cl_2(g) + OH^-(ac) \rightarrow Cl^-(ac) + ClO_3^-(ac)$
c) $P_4(s) + OH^-(ac) \rightarrow PH_3(g) + H_2PO_2^-(ac)$
d) $H_2O_2(ac) \rightarrow O_2(g) + H_2O(l)$

**Reacciones redox en la industria**

12AII.31. Escriba una ecuación balanceada de la reacción de oxidación-reducción con la que se extrae el oro de sus minerales.

$$Au(s) + CN^-(ac) + O_2(g) \longrightarrow Au(CN)_2^-(ac) + OH^-(ac)$$

12AII.32. Escriba una ecuación balanceada del proceso Raschig, donde el amoniaco reacciona con el ion hipoclorito en una solución básica para formar hidrazina.

$$NH_3(ac) + OCl^-(ac) \longrightarrow N_2H_4(ac) + Cl^-(ac)$$

CAPÍTULO

# 13

# TERMODINÁMICA QUÍMICA


13.1 Procesos químicos y físicos espontáneos
13.2 La entropía como medida del desorden
13.3 La entropía y la segunda ley de la termodinámica
13.4 Entropías de reacción en estado estándar
13.5 La tercera ley de la termodinámica
13.6 Cálculo de cambios de la entropía en reacciones químicas
13.7 Energía libre de Gibbs
13.8 Efecto de la temperatura sobre la energía libre de una reacción
13.9 Precauciones con las sobresimplificaciones
13.10 Energías libres de reacción en estado estándar
13.11 Equilibrios expresados en presiones parciales
13.12 Interpretación de datos de energías libres de reacción en estado estándar
13.13 Relación entre la energía libre y las constantes de equilibrio
13.14 Dependencia de las constantes de equilibrio respecto a la temperatura


## 13.1 PROCESOS QUÍMICOS Y FÍSICOS ESPONTÁNEOS

A nadie sorprende que una taza de café pierda calor a sus alrededores, en forma gradual, al enfriarse, ni que el hielo de un vaso de bebida se funda al absorber calor, también de sus alrededores. Pero nos sorprendería que la taza de café se calentara hasta hervir, o si el agua de una bebida se congelara en un cálido día de verano.

Un trozo de cinc metálico se disuelve en un ácido fuerte, formando burbujas de hidrógeno gaseoso:

$$Zn(s) + 2\ H^+(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g)$$

Pero si viéramos un video en que se forman burbujas de $H_2$ en la superficie de una solución, que se sumergieran hasta desaparecer en una cinta de cinc metálico que se estuviera formando dentro de la solución, diríamos que la grabación del video se está reproduciendo al revés.

Muchos procesos químicos y físicos se efectúan en una dirección, en la que se dicen ser **espontáneos**. Esto hace surgir la pregunta: ¿qué factor o factores determinan la dirección en la que un proceso es espontáneo? Por ejemplo, ¿qué impulsa a una reacción química en una dirección y no en otra?

Hay tantos procesos espontáneos que son exotérmicos que bien se puede suponer que una de las fuerzas impulsoras que determina si una reacción es espontánea, es la tendencia a emitir calor. A continuación describiremos ejemplos de reacciones químicas espontáneas que son exotérmicas:

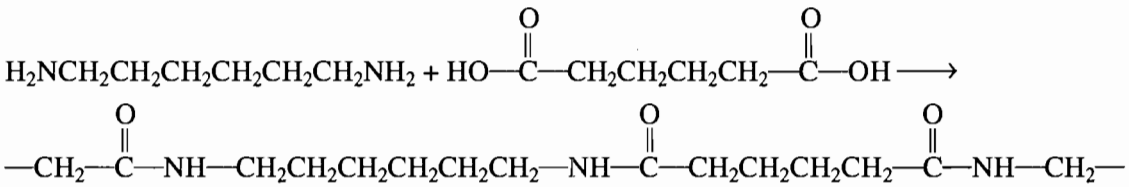
La oxidación del alcohol etílico por el organismo:

$$CH_3CH_2OH(l) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -1367\ \text{kJ/mol}_{\text{reac}}$$

La formación de herrumbre:

$$4\ Fe(s) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ Fe_2O_3(s) \qquad \Delta H^\circ = -1648.4\ \text{kJ/mol}_{\text{reac}}$$

La reacción entre el ácido adípico y la hexametilen diamina para formar el nailon:



Sin embargo, también hay procesos espontáneos que absorben energía de sus alrededores. A 100 °C el agua hierve en forma espontánea, aunque el proceso es endotérmico.

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g) \qquad \Delta H^\circ_{373} = 40.88\ \text{kJ/mol}_{\text{reac}}$$

El nitrato de amonio se disuelve en forma espontánea en agua, aunque absorbe calor al hacerlo:

$$NH_4NO_3(s) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(ac) + NO_3^-(ac) \qquad \Delta H^\circ = 28.1\ \text{kJ/mol}_{\text{reac}}$$

Es importante darse cuenta que la temperatura del sistema puede tener un papel en la determinación de la dirección en la que un proceso es espontáneo. A temperaturas inferiores a 0 °C, el agua se congela en forma espontánea.

$$T < 0\ °C \qquad H_2O(l) \longrightarrow H_2O(s)$$

A temperaturas mayores que 0 °C, el proceso es espontáneo en dirección opuesta:

$$T > 0\ °C \qquad H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$$

Se ve, por lo anterior, que la tendencia de una reacción espontánea a desprender calor no puede ser la única fuerza impulsora. Debe haber otro factor que ayude a determinar si una reacción o proceso son espontáneos. Este factor se llama **entropía**, y es una medida del desorden del sistema.

**Pregunta de repaso**
Cuando se vierte una cucharada de sal de mesa en un vaso de agua, la sal se disuelve con facilidad. ¿Es este un proceso espontáneo? Durante el proceso se absorbe calor. ¿Por qué se disuelve la sal?

## 13.2 LA ENTROPÍA COMO MEDIDA DEL DESORDEN

Quizá la mejor manera de comprender que la entropía es una fuerza impulsora en la naturaleza es efectuar un experimento sencillo con un mazo nuevo de baraja. Abra el lector el mazo, quite los comodines y despliéguelo para poder ver las cartas. La carta superior será el as de espadas, y después vendrán el dos, el tres, el cuatro de espadas, etcétera, como se ve en la figura 13.1. Ahora parta las cartas, barájelas y vea que el mazo queda más desordenado. Cuanto más se barajean, más desordenado queda.

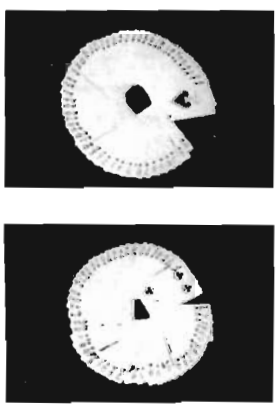


**FIGURA 13.1** Una baraja nueva, tal como la empaca el fabricante, es un sistema de orden perfecto. Cuando se barajan las cartas se desordenan cada vez más. La fuerza impulsora de este proceso es la tendencia que tienen los sistemas a pasar hacia un desorden mayor.

Ludwig Boltzmann estableció una base para comprender por qué un mazo de cartas se desordena más al barajarlo, cuando introdujo en 1877 el concepto de la entropía de un sistema como medida de su desorden. Una baraja nueva está ordenada a la perfección, y la entropía de este sistema es cero. Sin embargo, cuando se baraja, aumenta la entropía del sistema, porque el mazo se desordena más.

Hay $8.066 \times 10^{67}$ formas distintas de ordenar un mazo de cartas. En consecuencia, la probabilidad de sacarlas en determinado orden después de barajarlas es una en $8.066 \times 10^{67}$. En teoría, es posible barajar un mazo de cartas hasta que queden otra vez en orden perfecto. ¡Pero no es muy probable!

La relación entre la cantidad de formas equivalentes de describir un sistema y la cantidad de desorden del sistema se puede demostrar con otra analogía, también basada en una baraja. Hay 2,598,960 manos distintas que se pueden tomar en un póquer con 5 cartas. Más de la mitad de ellas prácticamente no tienen valor. Las buenas manos son mucho más raras. Por ejemplo, sólo hay 3,744 combinaciones de "ful". La tabla 13.1 muestra la cantidad de combinaciones equivalentes de cartas, para cada categoría de mano. Esa cantidad es proporcional a la probabilidad de la categoría. A medida que la mano es más desordenada aumenta su probabilidad y disminuye su valor intrínseco.

**TABLA 13.1 Cantidades de combinaciones equivalentes en diversas manos de póquer**

| *Mano* | *Cantidad de combinaciones* |
|---|---|
| Escalera real (AKQJ10 en una mano) | 4 |
| Escalera simple (5 cartas en orden de un palo) | 36 |
| Cuarta | 624 |
| Ful (tercia más un par) | 3,744 |
| Color (cinco cartas del mismo palo) | 5,108 |
| Escalera (5 cartas en orden) | 10,200 |
| Tercia | 54,912 |
| Dos pares | 123,552 |
| Par | 1,098,240 |
| Nada | 1,302,540 |
| Total | 2,598,960 |

## 13.3 LA ENTROPÍA Y LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

La **termodinámica** es el estudio de la energía y sus transformaciones. La primera ley de la termodinámica (Cap. 7) establece la forma de comprender los cambios térmicos en las reacciones químicas, y la **segunda ley de la termodinámica** nos permite determinar la dirección de los procesos. De acuerdo con la experiencia, en la naturaleza sólo se permiten aquellos procesos que producen un aumento neto del desorden en el universo. El papel que desempeña el desorden para determinar la dirección en la que se efectúa un proceso se resume en la segunda ley, que dice que para que suceda un proceso, la entropía del universo debe aumentar. El término *universo* se aplica a todo lo que puede alterar su entropía como resultado del proceso.

Para ver cómo afecta esa ley la dirección de un proceso, presentamos los dos ejemplos siguientes. Imagine el lector que se deja caer un cubo de hielo en un vaso de agua tibia, y que al mismo tiempo, en otro vaso de agua se deja caer una moneda al rojo vivo. De acuerdo con la primera ley de la termodinámica, los cambios de energía en el cubo de hielo y en la moneda quedarán balanceados por los cambios de energía en el agua de los vasos. Sin embargo, la primera ley no nos indica cuál sustancia pierde energía y cuál la gana. Por otro lado, la experiencia nos dice que el agua del vaso con el cubo de hielo se enfriará, y la del vaso con la moneda se calentará.

Aunque parecen tomar direcciones opuestas esos procesos, las direcciones están determinadas por la misma fuerza impulsora. Los dos procesos se llevan a cabo porque producen un aumento neto en el desorden del universo.

En el momento en que el cubo de hielo cae en el agua, su temperatura es menor que la del agua que lo rodea. Así, la energía cinética promedio de las moléculas del cubo de hielo es bastante menor que la de las moléculas en el agua. Durante la fusión del cubo se rompe la estructura rígida del hielo. Después de haberse fundido, la energía cinética promedio de las moléculas de $H_2O$ es igual en todo el sistema, y es una forma de decir que la temperatura es uniforme en el sistema. El intercambio de energía sucedió en tal forma que, después de fundido el cubo, el uni-

verso es más desordenado. Las moléculas de agua, más frías en el hielo, han sido calentadas y liberadas de la estructura sólida, con lo que se han vuelto más desordenadas. Las moléculas más calientes del agua líquida se han enfriado y se han vuelto más ordenadas. Sin embargo, en general, hay más desorden debido a la disgregación del sólido que el orden debido al enfriamiento del agua tibia.

Se desarrolla un proceso parecido cuando se arroja en el agua la moneda al rojo vivo. Al principio, la energía cinética promedio de los átomos del metal es bastante mayor que la de las moléculas en el agua. Al final, la moneda y el agua que la rodea llegarán a la misma temperatura. La moneda se enfría, el agua se calienta y el universo pasa a un estado más desordenado. El proceso inverso, en el que la moneda se calienta y el agua se enfría, no se efectúa, porque su resultado sería un universo más ordenado. Los átomos de la moneda caliente han adquirido más orden al enfriarse, y las moléculas de agua fría se han vuelto más aleatorias (desordenadas) por haberse calentado.

Como ninguno de esos procesos se podría efectuar, a menos que haya un aumento neto en el desorden del universo, podemos llegar a la conclusión que los objetos más fríos producen más desorden al elevarse su temperatura hasta un valor común, que el desorden que producen los objetos calientes al enfriarse a esa temperatura. En otras palabras, hay un aumento total de desorden debido a la fusión del hielo o al enfriamiento de la moneda.

**Pregunta de repaso**

Se introduce un ladrillo caliente en agua fría. De acuerdo con la segunda ley de la termodinámica, ¿se podría calentar más el ladrillo y el agua enfriarse más? Vea la pregunta de repaso de la sección 7.4.

Al igual que la primera ley de la termodinámica, que presentamos en la sección 7.1, la segunda describe el resultado de nuestra experiencia al observar el mundo en que vivimos. Ninguna de esas leyes se puede deducir en forma matemática, pero hasta ahora no se ha encontrado experiencia alguna que las contradiga. Einstein escribió acerca de la termodinámica: "la termodinámica es la única ciencia de la que estoy firmemente convencido, dentro del marco de la aplicabilidad de sus principios básicos, que nunca será desechada". El término termodinámico que se usa para cuantificar las descripciones de cambios en la cantidad de desorden en el universo es el de *entropía*, y se le ha asignado el símbolo $S$. Cuando un proceso produce un aumento en el desorden del universo, el cambio de entropía, $\Delta S$, es *positivo*.

Es importante darse cuenta de que la segunda ley de la termodinámica describe lo que sucede con la entropía del *universo*, y no del sistema que nos interesa. El cambio de entropía del universo, que acompaña a una reacción química, es igual a la suma de los cambios de entropía de todo lo que pueda cambiar de entropía. En química se dividen esos cambios en lo que se llama el *sistema* y los *alrededores*.

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{alr}}$$

Otra forma de enunciar la segunda ley de la termodinámica es decir que para que un evento suceda en forma espontánea, $\Delta S_{\text{univ}}$ debe ser positivo.

Sin embargo, eso no quiere decir que el cambio de entropía del sistema o de sus alrededores no pueda ser negativo. Recordemos, una vez más, lo que sucede cuando se deja caer al agua una moneda al rojo vivo. Al enfriarse la moneda, disminuye el movimiento térmico aleatorio de los átomos de metal en ella. Por tanto, los átomos de metal se vuelven más ordenados. Sin embar-

go, al mismo tiempo se incrementa el movimiento térmico aleatorio de las moléculas de agua que rodean a la moneda, y esto significa que la cercanía inmediata se desordena más. Aunque el cambio de entropía del sistema (la moneda) es negativo, el de sus alrededores (el agua) es positivo en una cantidad suficiente como para que el cambio total de entropía en el universo sea positivo. Por eso es que crece el desorden general del universo.

La segunda ley parece indicar que es probable que un proceso suceda si $\Delta S_{univ}$ es positiva. Sin embargo, cualquier proceso para el que $\Delta S_{univ}$ sea negativa es muy improbable. La entropía, como la entalpía, es una función de estado (sección 7.5). Por eso, el valor de $\Delta S$ de un proceso sólo depende de las condiciones iniciales y finales del sistema.

**Pregunta de repaso**
Cuando se congela el agua líquida, se introduce más orden. ¿Viola esto la segunda ley de la termodinámica?

En general se define a una reacción química como el sistema que interesa. A continuación se usa el término *alrededores* para describir el ambiente que se altera como resultado de la reacción. A menos que se diga otra cosa, el símbolo $\Delta S$ se referirá al sistema. En química, el sistema suele ser una reacción química.

**$\Delta S > 0$ implica que el sistema se vuelve *más desordenado* durante la reacción.**
**$\Delta S < 0$ implica que el sistema se vuelve *menos desordenado* durante la reacción.**

Con las siguientes generalizaciones nos podremos ayudar a definir cuándo una reacción química causa un aumento de desorden del sistema.

- Los sólidos tienen una estructura mucho más regular que los líquidos. Por consiguiente, los líquidos son más desordenados que los sólidos.
- Las partículas de un gas están en un estado de movimiento constante y aleatorio. De esta manera, los gases son más desordenados que los líquidos correspondientes.
- Todo proceso que haga aumentar la cantidad de partículas de gas en un sistema eleva la cantidad de desorden.

## Ejercicio 13.1

¿Cuáles de los siguientes procesos ocasionarán un aumento de entropía del sistema?

a) La producción de $NH_3$, un fertilizante:

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

b) La evaporación del agua:

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

c) La reacción de producción de cal viva, CaO, a partir de caliza, $CaCO_3$.

$$CaCO_2(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

d) La formación de una sola cadena de la molécula polimérica de nilon, a partir de ácido adípico y hexametilen diamina:

$$H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2(ac) + HO{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}CH_2CH_2CH_2CH_2{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OH(l) \longrightarrow$$

$$-CH_2{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}NH{-}CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2{-}NH{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}CH_2CH_2CH_2CH_2{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}NH{-}CH_2{-}(s)$$

**Solución**

a) Como en la reacción disminuye la cantidad total de moléculas de gas, el sistema se vuelve más ordenado y, en consecuencia, su entropía se reduce.

b) Los gases son más desordenados que sus líquidos correspondientes, por lo que aumenta la entropía del sistema.

c) En general, las reacciones en las que un compuesto se descompone y forma dos productos conducen a un incremento de entropía, porque el sistema se vuelve más desordenado. En esta reacción, la elevación de entropía es todavía mayor, porque el reactivo es sólido, y uno de los productos es gas.

d) Como muchas moléculas de ácido adípico y de hexametilen diamina se combinan y forman una molécula larga de nilon, el sistema se vuelve más ordenado. Por tanto, la entropía del sistema disminuye.

---

En la sección 13.1 se indicaba que el signo de $\Delta H$ de una reacción química afecta la dirección en que se efectúa esa reacción.

**Con frecuencia, las reacciones exotérmicas ($\Delta H < 0$) son espontáneas, pero no siempre.**

En esta sección explicamos la noción de que también $\Delta S$ de una reacción puede ser un factor que determine su dirección.

**Con frecuencia, las reacciones que conducen a un incremento del desorden del sistema ($\Delta S > 0$) son espontáneas, pero no siempre.**

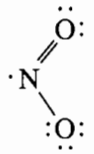
Por consiguiente, para definir la dirección en la que se efectúa una reacción química (tal como lo indica $\Delta S_{univ}$), es importante tomar en cuenta el efecto de los cambios tanto de entalpía como de entropía del sistema, durante la reacción.

## Ejercicio 13.2

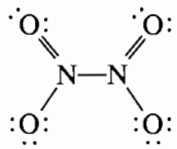
Use estructuras de Lewis del $NO_2$ y el $N_2O_4$, junto con la estequiometría de la siguiente reacción, para decidir si $\Delta H$ y $\Delta S$ favorecen a los reactivos o a los productos en la ecuación.

$$2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

**Solución**
El $NO_2$ tiene un electrón sin aparear en su estructura de Lewis.



Cuando choca un par de moléculas de $NO_2$ con orientaciones adecuadas, se puede formar un enlace covalente entre los átomos de nitrógeno, formándose el dímero, $N_2O_4$:



Como se forma un nuevo enlace, la reacción debe ser exotérmica. En consecuencia, el $\Delta H$ de la reacción favorece a los productos.
En la reacción hay una disminución de la entropía del sistema, porque éste se vuelve menos desordenado cuando se unen dos moléculas y forman una molécula mayor. De esta manera, el $\Delta S$ de la reacción favorece a los reactivos.

**Pregunta de repaso**
¿Es posible que un proceso se efectúe si la entropía del sistema disminuye?

## 13.4 ENTROPÍAS DE REACCIÓN EN ESTADO ESTÁNDAR

Cuando se mide, bajo condiciones estándar, el cambio de entropía de un sistema al efectuarse una reacción química, el resultado es la **entropía de reacción en estado estándar**, $\Delta S°$. Por convención, el estado estándar para las mediciones termodinámicas se define por las siguientes condiciones:

**Condiciones del estado estándar:**
**Todas las soluciones tienen concentraciones 1 *M*.**
**Todos los gases tienen presiones parciales de 1 atm.**

Aunque se pueden medir entropías de estado estándar a cualquier temperatura, con frecuencia se determinan a 25°C. En el apéndice B.14 se muestran entropías de estado estándar para combinación de átomos, a 25°C, para diversos compuestos.

## 13.5 LA TERCERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

La **tercera ley de la termodinámica** define al cero absoluto con la escala de entropía.

**La entropía de un cristal perfecto es cero cuando su temperatura es la del cero absoluto (0 K).**

El cristal debe ser perfecto, porque si no, tendrá cierto desorden. También debe estar a 0 K.

A medida que el cristal se calienta a temperaturas mayores que 0 K, sus partículas se mueven con más vigor que a 0 K y generan más desorden. La entropía del cristal aumenta en forma gradual al elevarse la temperatura, porque sube la energía cinética promedio de las partículas. En el punto de fusión, aumenta la entropía del sistema en forma abrupta, porque el compuesto se transforma en un líquido que no está tan bien ordenado como el sólido. Al seguir incrementándose la temperatura eleva en forma gradual la entropía del líquido, debido al aumento del movimiento de vibración, rotación y traslación de las partículas. En el punto de ebullición hay otro cambio brusco de entropía de la sustancia, al transformarse en un gas desordenado y caótico.

La materia nunca está en reposo. Aun a la temperatura más fría, el cero absoluto, hay un movimiento residual de los átomos que forman toda la materia. En el calentamiento aumenta el movimiento de los átomos, y en consecuencia el desorden. Las entropías térmicas son una medida del incremento del desorden respecto al que hay en el cero absoluto, que se debe al calentamiento de la sustancia.

En la tabla 13.2 vemos un ejemplo de la diferencia entre la entropía térmica de una sustancia en sus fases sólida, líquida y gaseosa. Observe que sus unidades son joules por mol kelvin. En la figura 13.2 se ve una gráfica de la entropía del sistema en función de la temperatura. La tercera ley de la termodinámica describe a la entropía, $S°$, de una sola sustancia, y la forma en que la temperatura afecta el movimiento de las partículas que la forman. Para las reacciones químicas interesa la diferencia de entropías, $\Delta S$, entre los productos y los reactivos a una temperatura fija.

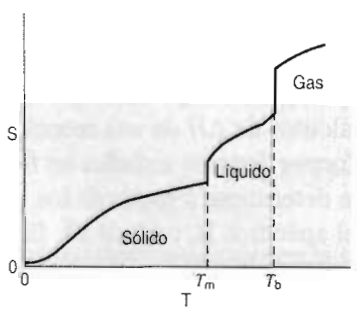



**FIGURA 13.2** Hay un aumento gradual en la entropía de un sólido al calentarlo hasta que la temperatura del sistema llega al punto de fusión del sólido. En ese momento, la entropía del sistema crece en forma abrupta a medida que el sólido se funde y forma un líquido. La entropía del líquido se eleva en forma gradual hasta que el sistema llega al punto de ebullición del líquido, y en ese momento vuelve a crecer en forma abrupta. La entropía del gas se incrementa en forma gradual con la temperatura.

**TABLA 13.2 Entropías de trióxido de azufre en estado sólido, líquido y gaseoso**

| *Compuesto* | *S° (J/mol·K)* |
|---|---|
| $SO_3(s)$ | 70.7 |
| $SO_3(l)$ | 113.8 |
| $SO_3(g)$ | 256.76 |

**Pregunta de repaso**

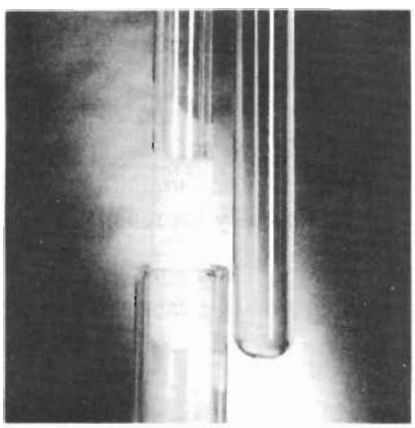
¿Por qué es mínima la entropía de una sustancia en el cero absoluto?

## 13.6 CÁLCULO DE CAMBIOS DE LA ENTROPÍA EN REACCIONES QUÍMICAS

No hay manera de medir en forma directa el cambio de entropía del sistema, cuando se efectúa una reacción química. Hay que obtener en forma indirecta el valor de $\Delta S$ de una reacción. Un método de determinarlo se basa en que la entropía, al igual que la entalpía, es una función de estado. $\Delta S$ se expresa en las unidades $J/mol_{reac}\cdot K$, para la reacción tal como esté escrita.

Por lo anterior, el cambio de entropía del sistema durante una reacción química no depende de la trayectoria por la que se transformaron los reactivos en los productos de la reacción. Por ejemplo, en la siguiente reacción

$$2\ NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$



En esta fotografía se ve cómo cambia el color café del $NO_2$ gaseoso, en el tubo de la derecha, y desaparece, en el lado izquierdo, cuando el $NO_2$ se dimeriza para formar $N_2O_4$ al enfriar un tubo idéntico sumergiéndolo en nitrógeno líquido.

Para adquirir una noción del significado de cambio de entropía que acompaña a una reacción, hagamos este cálculo en la forma que primero hicimos los cálculos de $\Delta H$ de una reacción. Comenzamos rompiendo todos los enlaces en los reactivos para formar átomos aislados en fase gaseosa. El cambio de entropía que produce este proceso se puede determinar a partir de los valores de la entropía de combinación de átomos (ca) que están en el apéndice B, tabla B.14. Esos cambios de entropía se representan por el símbolo $\Delta S^\circ_{ca}$. Los valores en las tablas, al igual que las entalpías de combinación de átomos, se refieren al proceso en el que se forma 1 mol de la sustancia que aparece en la tabla, a partir de sus átomos en fase gaseosa. Así, si se desea conocer el cambio de entropía del rompimiento de un compuesto en sus átomos separados, debemos invertir el signo asignado a las entropías en el apéndice.

$$\boxed{2\ N(g) + 4\ O(g)}$$

$$\nearrow \Delta S^\circ = -(2 \times \Delta S^\circ_{ca})$$

$$\boxed{2\ NO_2(g)}$$

Como en la reacción total se consumen 2 moles de $NO_2$ por cada mol de $N_2O_4$ que se produce, el cambio de entropía del sistema que corresponde a este paso en la reacción se debe multiplicar por 2.

La disociación del $NO_2$ en sus átomos gaseosos debe producir un aumento del desorden del sistema. La $\Delta S^\circ_{ca}$ de una mol de $NO_2$ es $-235\ J/mol_{reac}\cdot K$. El valor de $\Delta S^\circ$ de este proceso hipotético de ruptura de enlaces es $+470\ J/mol_{reac}\cdot K$.

Veamos ahora lo que sucede cuando se recombinan los átomos aislados en fase gaseosa para formar el $N_2O_4$.

$$\boxed{2\ N(g) + 4\ O(g)} \xrightarrow{\Delta S^\circ = \Delta S^\circ_{ca}} \boxed{N_2O_4(g)}$$

Se deben juntar 6 átomos aislados en la fase gaseosa para formar cada molécula de $N_2O_4$. En consecuencia hay una disminución apreciable en el desorden del sistema. La entropía de la combinación de átomos del $N_2O_4$ es grande: –647 J/mol$_{reac}$·K, y por tanto $\Delta S^\circ$ es a la vez grande y negativa, para esta formación de enlaces: $\Delta S^\circ$ = –647 J/mol$_{reac}$·K.

Se puede calcular el cambio general de entropía para la dimerización del $NO_2$ a $N_2O_4$, sumando los valores de $\Delta S^\circ$ de ruptura y formación de enlaces en esta secuencia hipotética de reacciones:

| | |
|---|---|
| Ruptura de enlaces | 470 J/mol$_{reac}$·K |
| Formación de enlaces | –647 J/mol$_{reac}$·K |
| | –177 J/mol$_{reac}$·K |

El cambio total de entropía en la reacción es negativo, lo que era de esperarse, porque en ella se juntan dos moléculas aisladas para formar una molécula más organizada.

La entropía de combinación de átomos de un compuesto indica mucho sobre la forma en que se mantienen unidos formando el compuesto. Veamos, por ejemplo, las entropías de combinación de átomos del ciclopentano y del 1–penteno gaseosos:

$$5\ C(g) + 10\ H(g) \longrightarrow \underset{\textit{Ciclopentano}}{\begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \qquad | \\ CH_2 — CH_2 \end{array}} (g)$$

$$5\ C(g) + 10\ H(g) \longrightarrow \underset{\textit{1-Penteno}}{CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_3}(g)$$

Ambos compuestos tienen la misma cantidad de átomos de hidrógeno y de carbono, pero la forma en que están arreglados y enlazados entre sí es distinta, como se ve en la figura 13.3. La entropía de la combinación de átomos del ciclopentano es –1645 J/mol$_{reac}$·K, y la del 1–penteno es –1590 J/mol$_{reac}$·K. ¿Qué indican estos valores acerca de los dos compuestos?

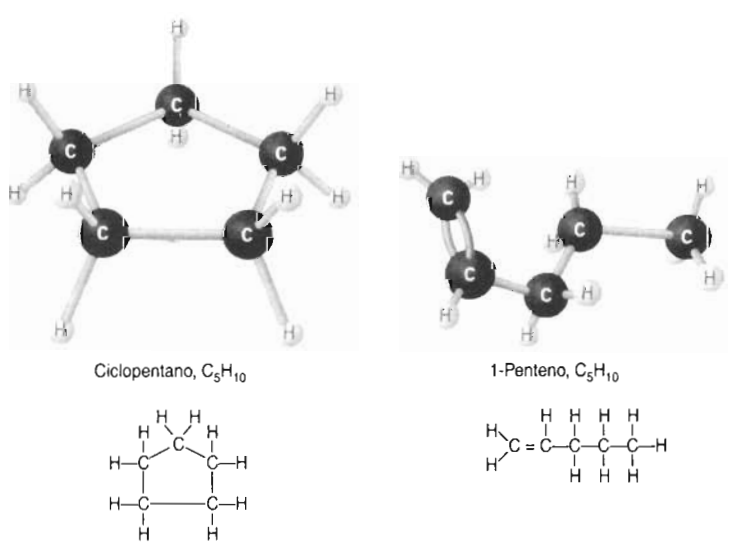



**FIGURA 13.3** Estructuras del ciclopentano y del 1–Penteno.

El cambio de entropía que acompaña a una reacción química es básicamente una medida de la eliminación o adición de restricciones al movimiento atómico, molecular o iónico. Así, las entropías de combinación de átomos son una medida de la libertad que se pierde cuando se forman las sustancias a partir de sus átomos gaseosos. Hay varios tipos de movimiento asociado con las moléculas, que se representan en la figura 13.4. En primer lugar está el movimiento de la molécula en su totalidad, de un lugar a otro en el espacio; es el tipo de movimiento que describe la teoría cinético-molecular del capítulo 6, y se le llama movimiento de traslación. Mientras mayor es la masa de una molécula, su contribución por traslación a la entropía también lo es. Además, las moléculas giran y se tuercen al mismo tiempo que pasan de un lugar a otro. A este movimiento se le llama rotación, y depende de la masa molecular y a su vez de la forma de la molécula y de cómo están unidos los átomos. Las moléculas que son simétricas tienen menor libertad que aquellas cuyos átomos están ordenados en forma menos simétrica.

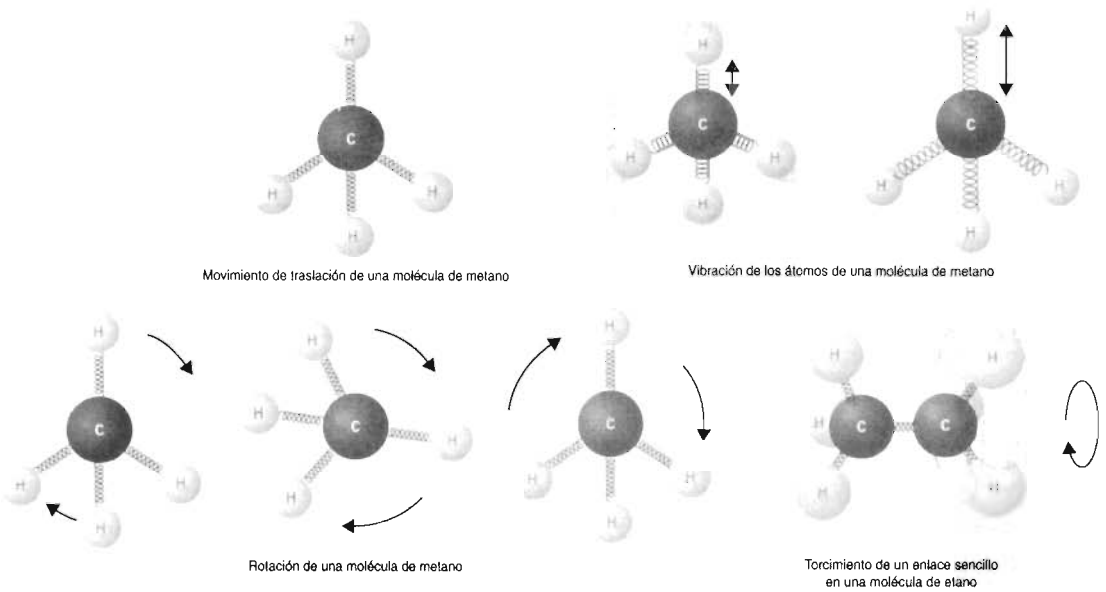



**FIGURA 13.4** Las moléculas tienen varias clases de movimiento: traslación, rotación, vibración y torcimiento.

También hay movimientos dentro de las moléculas, por los átomos individuales aun cuando estén enlazados a otros átomos. El movimiento vibratorio se debe a que el enlace que une a dos átomos se comporta como un resorte. Cuando los átomos se tratan de apartar, la fuerza del enlace tira de ellos tratando de unirlos, y se establece un movimiento vibratorio en la misma forma que cuando se tira de una masa en el extremo de un resorte, y a continuación se suelta. Cuando los átomos giran respecto a un enlace se produce un movimiento rotatorio.

Cuando los átomos forman moléculas, la pérdida de entropía depende de cuántos átomos hay en la molécula, de lo simétrica que sea y de la naturaleza de los enlaces entre los átomos. Examinaremos la forma en que estos principios generales se aplican al caso particular del ciclopentano y el 1–penteno. En primer lugar observamos que los átomos son idénticos, tanto en tipo como en cantidad, en las dos moléculas. Por consiguiente, cualquier diferencia en la entropía de combinación de átomos se tiene que deber a la forma en la que los átomos se mantienen unidos en la molécula. La entropía de combinación de átomos más negativa del ciclopentano (Fig. 13.3) indica que en él los átomos han perdido más libertad de movimiento, se han ordenado más, que los del 1–penteno, durante el proceso de formación. Esto, a su vez, indica que los átomos del ciclopentano tienen un movimiento más restringido que los del 1–penteno. Los átomos de carbono del 1–penteno tienen libertad de movimiento entre sí, y los diversos segmentos de la molécula se retuercen en torno a los enlaces sencillos entre los átomos de carbono. Como el ci-

clopentano es una estructura cíclica, para que se torcieran segmentos de la molécula se necesitaría que se rompieran los enlaces covalentes. Por consiguiente, los átomos de carbono en el ciclopentano tienen impedido ese tipo de movimiento. La libertad de movimiento en el 1–penteno explica la diferencia de entropías de combinación de átomos entre las dos sustancias.

El cambio de entropía de la reacción

$$\text{Ciclopentano}(g) \rightleftharpoons \text{1-Pentano}(g)$$

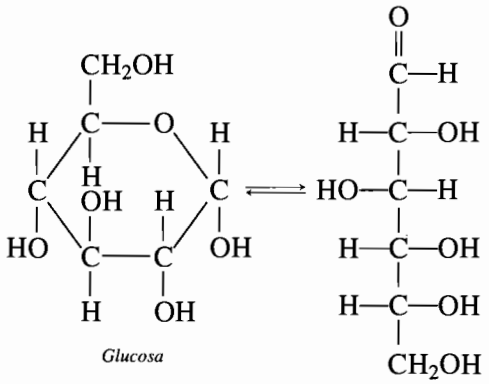
se calcula como sigue:

| | |
|---|---|
| Ruptura de enlaces | $\Delta S^\circ = 1645\ \text{kJ/mol}_{\text{reac}}\cdot\text{K}$ |
| Formación de enlaces | $\Delta S^\circ = -1590\ \text{kJ/mol}_{\text{reac}}\cdot\text{K}$ |
| | $\Delta S^\circ = +55\ \text{kJ/mol}_{\text{reac}}\cdot\text{K}$ |

La conversión del ciclopentano en 1–penteno se acompaña por un aumento de entropía, y esto quiere decir que hay más libertad de movimiento (mayor desorden) de los átomos en la molécula de 1–penteno que en la de ciclopentano.

**Pregunta de repaso**

¿Cuál sería el signo de ΔS para la conversión de glucosa, de su forma cíclica a la de cadena abierta?




*Glucosa*

## Ejercicio 13.3

La entropía de combinación de átomos del NO($g$) es –104 J/mol$_{\text{reac}}$·K, y las del $N_2(g)$ y el $O_2(g)$ son, respectivamente, –115 y –117 J/mol$_{\text{reac}}$·K. ¿Puede sugerir por qué el $N_2$ y el $O_2$ pierden más entropía que el NO, cuando se forman a partir de sus átomos?

**Solución**

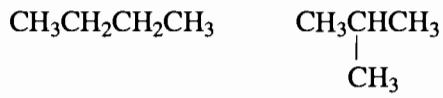
En los procesos de formación

$$N(g) + O(g) \longrightarrow NO(g) \qquad \Delta S^\circ_{\text{ca}} = -104\ \text{J/mol}_{\text{reac}}\cdot\text{K}$$
$$N(g) + N(g) \longrightarrow N_2(g) \qquad \Delta S^\circ_{\text{ca}} = -115\ \text{J/mol}_{\text{reac}}\cdot\text{K}$$
$$O(g) + O(g) \longrightarrow O_2(g) \qquad \Delta S^\circ_{\text{ca}} = -117\ \text{J/mol}_{\text{reac}}\cdot\text{K}$$

intervienen átomos que tienen más o menos la misma masa. Por consiguiente, los cambios de entropía causados por diferencias en masa molecular son más o menos iguales. Las moléculas, tanto del $N_2$ como del $O_2$, son más simétricas que la del NO. Así, la formación de $N_2$ y $O_2$ da como resultado la pérdida de más libertad de rotación, y en consecuencia una $\Delta S^\circ_{\text{ca}}$ más negativa.

**Pregunta de repaso**

Las entropías de combinación de átomos del butano y el isobutano son –1469 y –1485 J/mol$_{reac}$·K, respectivamente. ¿Cómo puede usted explicar esta diferencia?

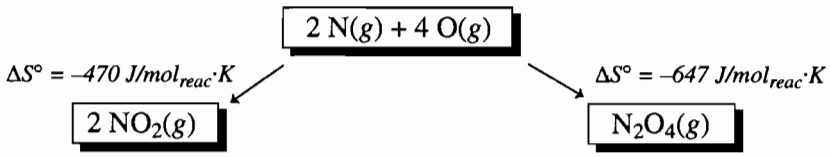



*Butano* *Isobutano*

Las entropías de combinación de átomos dan información acerca de cómo se enlazan los átomos. Sin embargo, es importante hacer notar que para poder hacer comparaciones directas, como con el ciclopentano y el 1–penteno, debe ser igual la cantidad de átomos de reactivo. Si se requieren más átomos para formar el compuesto se pierde más libertad de movimiento. Las entropías de combinación de átomos del $C_2H_6(g)$ y del $C_2H_4(g)$ son –775 y –555 J/mol$_{reac}$·K, respectivamente. El $C_2H_6$ tiene un total de 8 átomos, mientras que el $C_2H_4$ se forma sólo con 6.

Los datos de entropías de combinación de átomos pueden ser de mucha utilidad en el estudio de una reacción química. Siempre hay un cambio positivo de entropía cuando se rompen los enlaces en los reactivos y se producen átomos aislados en fase gaseosa. A continuación, esos átomos se pueden volver a combinar para formar los reactivos, o bien se pueden reordenar y formar los productos de la reacción. En cualquier caso, el sistema se vuelve menos desordenado y en consecuencia el cambio de entropía es negativo.

Esto da pie a una pregunta interesante: ¿cuál proceso favorece la entropía, la combinación de átomos gaseosos para regresar a los reactivos, o el rearreglo de los átomos para formar los productos de la reacción? Examinemos un ejemplo concreto: los dos átomos de nitrógeno y los cuatro de oxígeno del ejemplo que describimos al comenzar la sección 13.6. Esos átomos se pueden combinar y formar dos moléculas de $NO_2$, o bien una molécula de $N_2O_4$.




La segunda ley de la termodinámica es la base con la que podemos analizar el sistema. Esa ley dice que los procesos naturales tienen el máximo desorden. Por tanto, la entropía favorece al proceso en el que los átomos en estado gaseoso se combinan y forman el material que implique la mínima pérdida de entropía. Así, se puede decir que para esta reacción, la entropía favorece a los reactivos, y no a los productos.

## Ejercicio 13.4

Use las entropías de combinación de átomos para calcular el valor de $\Delta S°$, a 298 K, para las siguientes reacciones, y explique el signo de $\Delta S°$ en cada reacción.

a) $CH_3OH(l) \rightleftarrows CH_3OH(g)$

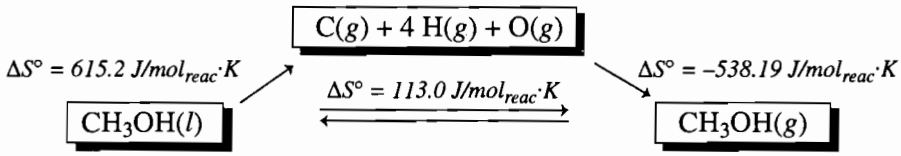
| *Compuesto* | $\Delta S^o_{ca}$ *(J/mol$_{reac}$·K)* |
|---|---|
| $CH_3OH(l)$ | –651.2 |
| $CH_3OH(g)$ | –538.19 |

b) $N_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\ NO(g)$

| *Compuesto* | $\Delta S^\circ_{ca}$ *(J/mol$_{reac}$·K)* |
|---|---|
| $N_2(g)$ | –114.99 |
| $O_2(g)$ | –116.97 |
| $NO(g)$ | –103.59 |

**Solución**

a) Para usar las entropías de combinación de átomos visualizaremos la reacción como si se efectuara rompiendo todos los enlaces en el reactivo, para formar átomos en fase gaseosa, para después combinar esos átomos y formar el producto. La mayor parte de las reacciones no se efectúan así, pero como la entropía es una función de estado, podemos aplicar este método para calcular cambios de entropía. Imaginemos, para el $CH_3OH$ líquido, un proceso que consiste en romper los enlaces intramoleculares y vencer las fuerzas intermoleculares para producir átomos aislados en fase gaseosa. Esto ocasiona un aumento de la entropía del sistema en 651.2 J/mol$_{reac}$·K. Si se rearreglan los átomos para formar una mol de $CH_3OH$ gaseoso, la entropía del sistema disminuye en 538.19 J/mol$_{reac}$·K.




Cuando combinamos los datos de entropías de combinación de átomos para los pasos en los que se rompen y se forman los enlaces, vemos que la entropía total de la reacción es positiva.

| | |
|---|---|
| Ruptura de enlaces | 651.2 J/mol$_{reac}$·K |
| Formación de enlaces | –538.19 J/mol$_{reac}$·K |
| | 113.0 J/mol$_{reac}$·K |

La entropía del sistema aumenta, porque estamos transformando un líquido relativamente ordenado en un gas más desordenado.

b) El cambio de entropía del sistema que corresponde al proceso por el cual se transforman una mol de $N_2$ y una de $O_2$ en átomos aislados de nitrógeno y de oxígeno en fase gaseosa es igual a la suma de los cambios de entropía necesarios para romper todos los enlaces en los dos reactivos.

Ruptura de enlaces:

$$N_2(g) \longrightarrow 2\ N(g) \qquad \Delta S^\circ = 114.99\ J/mol_{reac}\cdot K$$
$$O_2(g) \longrightarrow 2\ O(g) \qquad \Delta S^\circ = 116.97\ J/mol_{reac}\cdot K$$
$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ N(g) + 2\ O(g) \qquad \Delta S^\circ = 231.96\ J/mol_{reac}\cdot K$$

La magnitud de $\Delta S^\circ$ para el paso de combinación de los átomos en fase gaseosa y formar dos moles de NO es igual al doble de la entropía de combinación de átomos para el producto de la reacción. El signo en este paso es negativo, porque el sistema se vuelve más ordenado.

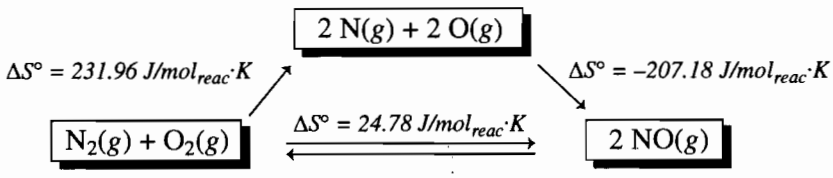
Formación de enlaces:

$$2\ N(g) + 2\ O(g) \longrightarrow 2\ NO(g) \qquad \Delta S^\circ_{ca} = -207.18\ J/mol_{reac}\cdot K$$

El cambio general de entropía que acompaña a la reacción se puede calcular, combinando los dos pasos en esta trayectoria hipotética de efectuar la reacción.

| | |
|---|---|
| Ruptura de enlaces | 231.96 $J/mol_{reac}\cdot K$ |
| Formación de enlaces | –207.18 $J/mol_{reac}\cdot K$ |
| | 24.78 $J/mol_{reac}\cdot K$ |

Para la reacción, $\Delta S°$ es pequeña, pero positiva. Como vimos en el ejercicio 13.3, la libertad de rotación, debida a la simetría, es mayor para el NO que para el $N_2$ o el $O_2$. Así, el cambio pequeño y positivo de entropía para la reacción se debe, en gran parte, a la ganancia de libertad de giro en los productos, 2 NO($g$).




## 13.7 ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

En la sección 13.3 dijimos que algunas reacciones son espontáneas, porque generan calor ($\Delta H < 0$), y otras porque producen un aumento en el desorden del sistema ($\Delta S > 0$). En el siguiente ejercicio mostraremos cómo se pueden usar los cálculos de $\Delta H$ y $\Delta S$ para determinar la fuerza impulsora de una reacción determinada.

### Ejercicio 13.5

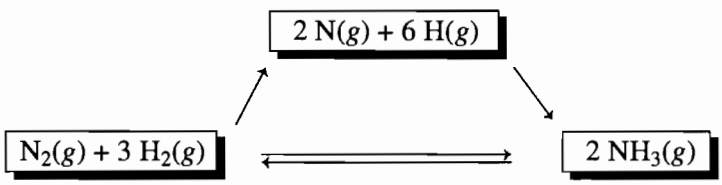
Con los datos de entalpía y entropía de combinación de átomos que aparecen a continuación, calcule $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para la siguiente reacción y para deducir en cuál dirección impulsará cada factor al equilibrio.

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

| *Compuesto* | $\Delta H°_{ca}$ ($kJ/mol_{reac}$) | $\Delta S°_{ca}$ ($J/mol_{reac}\cdot K$) |
|---|---|---|
| $N_2(g)$ | –945.41 | –114.99 |
| $H_2(g)$ | –435.30 | –98.74 |
| $NH_3(g)$ | –1171.76 | –304.99 |

**Solución**

Ambos cálculos se pueden basar en el siguiente diagrama:



La entalpía correspondiente a la ruptura de una mol de moléculas de $N_2$ y 3 moles de $H_2$ para formar átomos aislados de nitrógeno e hidrógeno en fase gaseosa, es igual a la entalpía, con signo cambiado, de combinación de átomos de $N_2$ ($\Delta H^\circ_{ca} = -945.41$ kJ/mol$_{reac}$) más tres veces la entalpía, también con signo cambiado, de combinación de átomos de $H_2$ ($\Delta H^\circ_{ca} = -435.30$ kJ/mol$_{reac}$).

Ruptura de enlaces:

$$\begin{array}{rcl} N_2(g) & \longrightarrow & 2\ N(g) \\ 3\ H_2(g) & \longrightarrow & 6\ H(g) \\ \hline N_2(g) + 3\ H_2(g) & \longrightarrow & 2\ N(g) + 6\ H(g) \end{array} \qquad \begin{array}{rl} \Delta H^\circ = & 945.41\ \text{kJ/mol}_{reac} \\ \Delta H^\circ = & 1305.9\ \text{kJ/mol}_{reac} \\ \hline \Delta H^\circ = & 2251.3\ \text{kJ/mol}_{reac} \end{array}$$

La magnitud de la entalpía desprendida cuando los átomos se juntan para formar 2 moles de $NH_3$ es igual al doble de la entalpía de combinación de átomos para el amoniaco. Ahora, el signo es igual al de la tabla, es decir, negativo, porque en este paso la reacción sería exotérmica.

Formación de enlaces:

$$2\ N(g) + 6\ H(g) \longrightarrow 2\ NH_3 \qquad \Delta H^\circ_{ca} = -2343.52\ \text{kJ/mol}_{reac}$$

Cuando se combinan las etapas de ruptura y de formación de enlaces, se ve que la reacción general es exotérmica ($\Delta H^\circ < 0$). La suma de las fuerzas de los enlaces en los productos es mayor que en los reactivos, así que el cambio de entalpía favorece a los productos.

$$\begin{array}{rl} 2251.3 & \text{kJ/mol}_{reac} \\ -2343.52 & \text{kJ/mol}_{reac} \\ \hline -92.2 & \text{kJ/mol}_{reac} \end{array}$$

El cambio de entropía asociado con la transformación de un mol de moléculas de $N_2$ y 3 moles de $H_2$ en átomos de nitrógeno e hidrógeno se puede determinar con un procedimiento parecido.

Ruptura de enlaces:

$$\begin{array}{rcl} N_2(g) & \longrightarrow & 2\ N(g) \\ 3\ H_2(g) & \longrightarrow & 6\ H(g) \\ \hline N_2(g) + 3\ H_2(g) & \longrightarrow & 2\ N(g) + 6\ H(g) \end{array} \qquad \begin{array}{rl} \Delta S^\circ = & 114.99\ \text{J/mol}_{reac}\cdot\text{K} \\ \Delta S^\circ = & 296.2\ \text{J/mol}_{reac}\cdot\text{K} \\ \hline \Delta S^\circ = & 411.2\ \text{J/mol}_{reac}\cdot\text{K} \end{array}$$

El cambio de entropía asociado con la formación de 2 moles de $NH_3$ se puede calcular con la entropía de combinación de átomos para el amoniaco.

Formación de enlaces:

$$2\ N(g) + 6\ H(g) \longrightarrow 2\ NH_3 \qquad \Delta S^\circ_{ca} = -609.98\ \text{J/mol}_{reac}\cdot\text{K}$$

El cambio total de entropía es negativo, porque en la reacción se transforman cuatro moles de reactivos en dos moles de productos. Así, el cambio de entropía favorece a los reactivos:

$$\begin{array}{rl} 411.2 & \text{J/mol}_{reac}\cdot\text{K} \\ -609.98 & \text{J/mol}_{reac}\cdot\text{K} \\ \hline -198.8 & \text{J/mol}_{reac}\cdot\text{K} \end{array}$$

---

Con este ejercicio surge una pregunta importante: ¿qué sucede cuando una de las fuerzas impulsoras de una reacción química la favorece y la otra no? Podemos contestar definiendo una

nueva cantidad, llamada **energía libre de Gibbs** (*G*) del sistema, que refleja el equilibrio entre las fuerzas. Con este nombre se reconocen las contribuciones de J. Willard Gibbs, profesor de física matemática en Yale, desde 1871 hasta principios de 1900, a quien algunos consideran el científico más grande que haya dado Estados Unidos.

La energía libre de Gibbs de un sistema, en cualquier momento, se define como la entalpía del sistema menos el producto de la temperatura por la entropía del sistema:

$$G = H - TS$$

Esta energía libre es una función de estado, porque se define en función de propiedades termodinámicas, como son la entalpía y la entropía, que a su vez son funciones de estado. A determinada temperatura, el cambio de energía libre de Gibbs que sucede durante una reacción es, entonces, igual al cambio de entalpía del sistema menos el producto de la temperatura por el cambio de entropía del sistema.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

La belleza de esta ecuación que define a la energía libre de un sistema es su capacidad para determinar la importancia relativa de los términos de entalpía y entropía como fuerzas impulsoras de determinada reacción. El cambio de energía libre del sistema, en una reacción, mide el equilibrio entre las dos fuerzas impulsoras que determinan si una reacción es espontánea. Como hemos visto, la entalpía y la entropía tienen distintas convenciones de signos:

| *Favorable* | *Desfavorable* |
|---|---|
| $\Delta H < 0$ | $\Delta H > 0$ |
| $\Delta H > 0$ | $\Delta S < 0$ |

Así, el término de entropía se debe restar del término de entalpía al calcular la $\Delta G$ de una reacción.

Debido a la forma en que se define la energía libre del sistema, $\Delta G$ es negativa para toda reacción en que $\Delta H$ sea negativa y $\Delta S$ sea positiva. Por consiguiente, $\Delta G$ es negativa para cualquier reacción que está favorecida por los dos términos: de entalpía y entropía. Así, podemos concluir que toda reacción para la que $\Delta G$ sea negativa, debe ser favorable, es decir, espontánea.

**Para reacciones favorables, o espontáneas, $\Delta G < 0$.**

Al revés, $\Delta G$ es positiva para cualquier reacción en que $\Delta H$ sea positiva y $\Delta S$ negativa. De esta manera, toda reacción para la que $\Delta G$ sea positiva es desfavorable.

**Para reacciones desfavorables, o no espontáneas, $\Delta G > 0$.**

Las reacciones puede ser **exotérmicas** ($\Delta H < 0$) o **endotérmicas** ($\Delta H > 0$) según desprendan o absorban calor. También se pueden clasificar las reacciones como **exergónicas** ($\Delta G < 0$) o **endergónicas** ($\Delta G > 0$) si la energía libre del sistema disminuye o aumenta durante la reacción.

**Pregunta de repaso**

Si la ΔH es positiva para un proceso, como disolver sal en agua, ¿qué debe cumplir ese proceso para que suceda?

Cuando una reacción se ve favorecida tanto por la entalpía ($\Delta H < 0$) como por la entropía ($\Delta S > 0$), no hay necesidad de calcular el valor de $\Delta G$ para decir si la reacción se debe efectuar. Lo mismo se puede decir de las reacciones que ni son favorecidas por la entalpía ($\Delta H > 0$) ni por la entropía ($\Delta S < 0$). Sin embargo, el cálculo de energía libre es importante para reacciones que sólo son favorecidas por uno de esos factores.

El cambio de energía libre de un sistema durante una reacción se puede medir bajo cualquier conjunto de condiciones. Si los datos se miden bajo condiciones de estado estándar, el resultado es la **energía libre estándar de reacción, $\Delta G°$.**

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

Para los gases, el círculo del índice representa 1 atm de presión, y para las sustancias acuosas, una concentración 1 *M*.

## Ejercicio 13.6

Use los datos siguientes de entalpía y entropía de combinación de átomos para calcular el valor de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para la reacción siguiente, a 25°C.

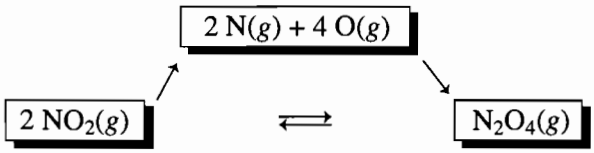
$$2\ NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

| *Compuesto* | $\Delta H°_{ca}$ *(kJ/mol$_{reac}$)* | $\Delta S°_{ca}$ *(J/mol$_{reac}$·K)* |
|---|---|---|
| $NO_2$ | –937.86 | –235.35 |
| $N_2O_4$ | –1932.93 | –646.53 |

Con los resultados del cálculo determine el valor de $\Delta G°$ de la reacción, y determine si se efectúa tal como está escrita.

**Solución**

Se puede usar el siguiente diagrama para calcular $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para la reacción, a partir de los datos de entalpía y entropía de atomización.




Cálculo de entalpía de reacción:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ruptura de enlaces | $2\ NO_2(g) \longrightarrow 2\ N(g) + 4\ O(g)$ | $\Delta H°$ | = | 1875.7 kJ/mol$_{reac}$ |
| Formación de enlaces | $2\ N(g) + 4\ O(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$ | $\Delta H°_{ca}$ | = | –1932.93 kJ/mol$_{reac}$ |
| | | $\Delta H°$ | = | –57.2 kJ/mol$_{reac}$ |

La reacción total es exotérmica y, en consecuencia, su cambio de entalpía es favorable.

Cálculo de la entropía de reacción:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ruptura de enlaces | $2\ NO_2(g) \longrightarrow 2\ N(g) + 4\ O(g)$ | $\Delta S°$ | = | 470.70 J/mol$_{reac}$·K |
| Formación de enlaces | $2\ N(g) + 4\ O(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$ | $\Delta S°_{ca}$ | = | –646.53 J/mol$_{reac}$·K |
| | | $\Delta S°_{ca}$ | = | –175.83 J/mol$_{reac}$·K |

La reacción produce una disminución apreciable del desorden del sistema, y en consecuencia no se ve favorecida por la entropía de reacción.

Para determinar si la reacción se debe efectuar a 25°C habrá que comparar los términos $\Delta H°$ y $T\Delta S°$ para ver cuál es mayor. Antes de hacerlo hay que pasar la temperatura a kelvins.

$$T_K = 25°C + 273 = 298 \text{ K}$$

También hay que recordar que las unidades de $\Delta H°$ de la reacción son **kilojoules**, y las de $\Delta S°$ son **joules por kelvin**. En determinada etapa del cálculo hay que convertir esas cantidades a un conjunto consistente de unidades. Quizá lo más fácil para hacerlo sea convertir $\Delta S°$ a kilojoules. Después se multiplica el término de entropía por la temperatura absoluta y el resultado se resta de la entalpía.

$$\begin{aligned}\Delta G° &= \Delta H° - T\Delta S° \\ &= -57.2 \text{ kJ/mol}_{reac} - (298 \text{ K})(-0.17583 \text{ kJ/mol}_{reac}\cdot\text{K} \\ &= -57.2 \text{ kJ/mol}_{reac} + 52.4 \text{ kJ/mol}_{reac} \\ &= -4.8 \text{ kJ/mol}_{reac}\end{aligned}$$

A 25°C, la energía libre de estado estándar de la reacción es negativa, porque el término de entalpía, a esa temperatura, es más negativo que el de entropía, $T\Delta S°$. Es importante darse cuenta que, como se usaron condiciones de estado estándar en el cálculo, sólo se aplica la conclusión de que la reacción es espontánea cuando todos los gases están a 1 atm de presión.

## Ejercicio 13.7

En las células musculares, durante el ejercicio vigoroso, se descompone la glucosa y forma ácido láctico. Una forma posible de producir ese ácido es la reacción de conversión directa.

$$C_6H_{12}O_6(ac) \rightleftharpoons 2\ CH_3CHOHCOOH(ac)$$

Con los siguientes datos termodinámicos a 298.15 K, determine si la reacción es posible bajo condiciones estándar, y explique por qué.

| *Compuesto* | $\Delta H°_{ca}$ *(kJ/mol$_{reac}$)* | $\Delta S°_{ca}$ *(J/mol$_{reac}$·K)* |
|---|---|---|
| $C_6H_{12}O_6(ac)$ | –9670.0 | –3013.9 |
| $CH_3CHOHCOOH(ac)$ | –4889.7 | –1417 |

**Solución**

Este es un ejemplo de cómo se pueden usar datos termoquímicos compilados para determinar si se puede efectuar una reacción. Primero calcularemos $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para la reacción con los datos termodinámicos de arriba.

$$\Delta H° = (9670.0 \text{ J/mol}_{reac}) - (2 \times 4889.7 \text{ kJ/mol}_{reac}) = -109.4 \text{ kJ/mol}_{reac}$$
$$\Delta S° = (3013.9 \text{ J/mol}_{reac}\cdot\text{K}) - (2 \times 1417 \text{ J/mol}_{reac}\cdot\text{K}) = 180 \text{ J/mol}_{reac}\cdot\text{K}$$

$\Delta H°$ es negativa, y esto significa que los enlaces del ácido láctico son más fuertes que los de la glucosa. Por consiguiente, el cambio de entalpía favorece al ácido láctico. $\Delta S°$ es positivo, y eso indica que la estructura molecular del ácido láctico tiene más libertad de movimiento que la de la glucosa, por lo que el cambio de entropía favorece al ácido láctico. Los cambios de entalpía y de entropía indican que, bajo condiciones estándar, esta reacción se puede efectuar. También podemos calcular $\Delta G°$ de la reacción.

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° = -109.4 \text{ kJ/mol}_{reac} - 298.15 \text{ K}(0.180 \text{ kJ/mol}_{reac}\cdot\text{K}) = -163 \text{ kJ/mol}_{reac}$$

## 13.8 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA ENERGÍA LIBRE DE UNA REACCIÓN

El balance entre las contribuciones de los términos de entalpía y entropía, que determina la energía libre de la reacción, depende de la temperatura a la que se efectúa el proceso.

### Ejercicio 13.8

Use los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ que se calcularon en el ejercicio 13.5 para determinar si se efectuará la siguiente reacción a 25°C y 1 atm de presión parcial de cada gas.

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$$

**Solución**

Según el ejercicio 13.5, la reacción se ve favorecida por la entalpía, pero no por la entropía.

$$\Delta H° = -92.2\ \text{kJ/mol}_{\text{reac}} \qquad \text{(favorable)}$$
$$\Delta S° = -198.8\ \text{J/mol}_{\text{reac}}\cdot\text{K} \qquad \text{(desfavorable)}$$

Antes de poder comparar esos términos para ver cuál es mayor, hay que incorporar en el cálculo la temperatura a la que se efectúa la reacción.

$$T_K = 25°C + 273 = 298\ K$$

A continuación se multiplica la entropía de la reacción por la temperatura absoluta, y se resta el término $T\Delta S°$ del término $\Delta H°$:

$$\begin{aligned}\Delta G° &= \Delta H° - T\Delta S° \\ &= (-92.2\ \text{kJ/mol}_{\text{reac}}) - (298\ \text{K})(-0.1988\ \text{kJ/mol}_{\text{reac}}\cdot\text{K}) \\ &= (-92.2\ \text{kJ/mol}_{\text{reac}}) + 59.2\ \text{kJ/mol}_{\text{reac}} \\ &= -33.0\ \text{kJ/mol}_{\text{reac}}\end{aligned}$$

De acuerdo con el cálculo, la reacción debe ser espontánea a 25°C, esto es,

$$\Delta G° = -33.0\ \text{kJ/mol}_{\text{reac}}$$

El nitrógeno y el hidrógeno gaseosos, ambos a 1 atm y 25°C, deben reaccionar y producir amoniaco gaseoso a 1 atm y 25°C.

¿Qué sucede si se eleva la temperatura de la reacción? De acuerdo con la ecuación de definición de la energía libre, parece que el término de entropía será más importante a medida que aumente la temperatura, y puede dominar al término de entalpía a altas temperaturas.

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

**Pregunta de repaso**

¿Es posible fabricar un cemento que "fragüe" sin desprender calor? Explique por qué.

## Ejercicio 13.9

Determine si se efectúa la siguiente reacción a 500°C y 1 atm de presión parcial de cada gas.

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$$

Suponga que los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ que se usaron en el ejercicio 13.8 siguen siendo válidos a esa temperatura.

**Solución**
Se necesita calcular la temperatura en la escala Kelvin.

$$T_K = 500°C + 273 = 773\ K$$

A continuación se multiplica el término de entropía por la temperatura absoluta, y el resultado se resta del valor de $\Delta H°$ de la reacción:

$$\begin{aligned}\Delta G°_{773} &= \Delta H°_{298} - T\Delta S°_{298}\\ &= (-92.2\ kJ/mol_{reac}) - (773\ K)(-0.1988\ kJ/mol_{reac}\cdot K\\ &= (-92.2\ kJ/mol_{reac}) - (-154\ kJ/mol_{reac})\\ &= 62\ kJ/mol_{reac}\end{aligned}$$

Como el término de entropía cobra más importancia que el de entalpía al aumentar la temperatura, la reacción pasa de ser una que sí se efectúa a bajas temperaturas, a una que no se efectúa a altas temperaturas. En otras palabras, el nitrógeno y el hidrógeno a 1 atm no reaccionan para formar amoniaco a 1 atm y 500°C.

## 13.9 PRECAUCIONES CON LAS SOBRESIMPLIFICACIONES

El cálculo de $\Delta G°$ de la siguiente reacción, a 25 °C, que vimos en el ejercicio 13.8, es perfectamente válido:

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$$

Los datos de entalpía y entropía que se usaron en los cálculos fueron mediciones en estado estándar, hechas a 25°C, que se pueden usar para determinar la energía de estado estándar a esa temperatura. Sin embargo, el cálculo de $\Delta G°_{773}$ para la reacción a 500°C, en el ejercicio 13.9, se basó en la hipótesis que los datos de entalpía y entropía, medidos a 25°C, siguen siendo válidos a 500°C.

Es una hipótesis útil, pero no siempre es válida. Con frecuencia, los cambios de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son pequeños en intervalos moderados de temperatura. Cuando es grande el intervalo de temperatura donde se extrapolan los datos, como es el caso del ejercicio 13.9, los resultados se deben ver con precaución. Representan una estimación, y no una determinación, de la magnitud del efecto del cambio de temperatura. En este caso, la hipótesis que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son constantes subestima el cambio de magnitud de $\Delta G°$ en un 20%. $\Delta G°_{773}$ de la reacción es 73 $kJ/mol_{reac}$, y no 62 $kJ/mol_{reac}$.

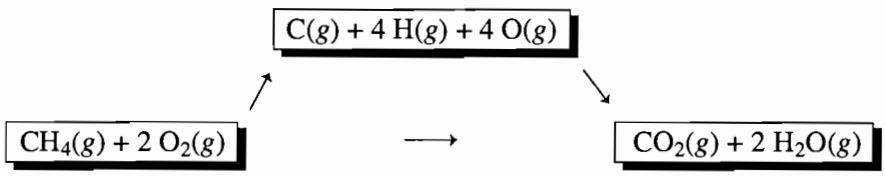
## 13.10 ENERGÍAS LIBRES DE REACCIÓN EN ESTADO ESTÁNDAR

También se puede calcular $\Delta G°$ a partir de tablas de datos de energía libre de estado estándar. Los datos se tabulan en términos de **energías libres de estado estándar de combinación de átomos,** $\Delta G°_{ca}$, y se encuentran en el apéndice B, tabla B.14. Esos valores corresponden a la formación de 1 mol de la sustancia, a partir de sus átomos en estado gaseoso. La $\Delta G°_{ca}$ es una medida de la magnitud de las fuerzas intermoleculares y los enlaces intramoleculares ($\Delta H$), y también de la libertad que se pierde al combinarse los átomos ($\Delta S$). Examinemos la siguiente reacción a 298 K y 1 atm de presión parcial de cada gas:

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$$

| *Compuesto* | $\Delta G_{ca}$ *(kJ/mol$_{reac}$)* |
|---|---|
| $CH_4(g)$ | –1535.00 |
| $O_2(g)$ | –463.46 |
| $CO_2(g)$ | –1529.08 |
| $H_2O(g)$ | –866.80 |

El siguiente diagrama describe cómo se puede usar la energía libre de combinación de átomos para calcular el cambio total de energía libre del sistema durante la reacción.




El paso de ruptura de enlaces en la reacción implica la atomización de 2 moles de $O_2$ por cada mol de $CH_4$ consumido.

Ruptura de enlaces:

$$CH_4(g) \longrightarrow C(g) + 4\ H(g) \qquad \Delta G° = 1535.00\ kJ/mol_{reac}$$
$$2\ O_2(g) \longrightarrow 4\ O(g) \qquad \Delta G° = 926.92\ kJ/mol_{reac}$$
$$\Delta G° = 2461.92\ kJ/mol_{reac}$$

La magnitud del cambio de energía libre del sistema, cuando se combinan átomos aislados en fase gaseosa y forman los productos de la reacción, es igual a la suma de la energía libre de combinación de átomos del $CO_2$, y el doble de la correspondiente al $H_2O$.

Formación de enlaces:

$$C(g) + 2\ O(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta G° = -1529.08\ kJ/mol_{reac}$$
$$4\ H(g) + 2\ O(g) \longrightarrow 2\ H_2O(g) \qquad \Delta G° = -1733.6\ kJ/mol_{reac}$$
$$\Delta G° = -3262.7\ kJ/mol_{reac}$$

Cuando se combinan los resultados de los cálculos se ve que la energía libre total de la reacción es negativa. Las energías libres de combinación de átomos comprenden los cambios de entalpía y de entropía que se producen cuando se forma un compuesto a partir de sus átomos. En consecuencia, la formación de los productos de la reacción se ve favorecida a 298 K y 1 atm.

$$\begin{array}{r} 2461.92\ kJ/mol_{reac} \\ -3262.7\ kJ/mol_{reac} \\ \hline -800.8\ kJ/mol_{reac} \end{array}$$

Si se desintegran todas las moléculas de reactivos a átomos en fase gaseosa, y si se recombinan esos átomos, ¿qué factores determinan si la recombinación va a formar los reactivos o los productos? Las moléculas que tengan las mayores fuerzas de enlace son las que se favorecen desde el punto de vista de la entalpía, mientras que la entropía favorece a las moléculas que tienen la máxima libertad en su estructura molecular. Hay un equilibrio entre la estabilidad (entalpía) y la libertad (entropía) que determina la posición del equilibrio.

## 13.11 EQUILIBRIOS EXPRESADOS EN PRESIONES PARCIALES

Antes, habíamos usado concentraciones para calcular las constantes de equilibrio. Estas unidades se indicaron con el subíndice c de los cocientes de reacción y las constantes de equilibrio, $Q_c$ y $K_c$, para indicar que fueron calculadas a partir de concentraciones de los componentes de la reacción.

También hemos mencionado que se pueden escribir las constantes de equilibrio en términos de presiones de sustancias gaseosas, en vez de concentraciones. Con frecuencia, los equilibrios en fase gaseosa se describen en términos de presiones parciales de los gases en la reacción. Se puede comprender por qué es posible si reacomodamos la ecuación del gas ideal

$$PV = nRT$$

en la siguiente relación, entre la presión de un gas y su concentración, en moles por litro:

$$P = \frac{n}{V} \times RT$$

donde $n/V$ es la concentración en moles por litro. De esta manera se puede caracterizar la siguiente reacción:

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$$

con su constante de equilibrio definida en términos de concentraciones:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

o bien con una constante de equilibrio en términos de presiones parciales. $K_p$, al igual que $K_c$, siempre es adimensional, no tiene unidades. Sin embargo, en cualquier cálculo donde intervenga $K_p$ se requiere que las presiones parciales de los productos y los reactivos estén expresadas en atmósferas o en bars. En este libro usaremos atmósferas.

$$K_p = \frac{P_{NH_3}{}^2}{P_{N_2}P_{H_2}{}^3}$$

¿Cuál es la relación entre $K_p$ y $K_c$ para una reacción en fase gaseosa? Según la versión rearreglada de la ecuación del gas ideal, la presión de un gas es igual a su concentración multiplicada por el producto de la constante del gas ideal y la temperatura, en kelvins.

$$P = \left[\frac{n}{V}\right]RT$$

Por lo anterior, se puede calcular el valor de $K_p$ de una reacción multiplicando por $RT$ cada uno de los términos de la ecuación de $K_c$:

$$K_p = \frac{P_{NH_3}{}^2}{P_{N_2}P_{H_2}{}^3} = \frac{([NH_3] \times RT)^2}{([N_2] \times RT)([H_2] \times RT)^3}$$

Reunimos los términos y llegamos al siguiente resultado para este ejemplo.

$$K_p = K_c \times (RT)^{-2}$$

En general, se puede calcular el valor de $K_p$ para una reacción a partir de su $K_c$, con la siguiente ecuación:

$$K_p = K_c \times (RT)^{\Delta n}$$

En esta ecuación, $\Delta n$ es la diferencia entre la cantidad de moles de productos gaseosos y la de moles de reactivos gaseosos en la ecuación balanceada; $\Delta n = n_{prod} - n_{react}$.

## Ejercicio 13.10

Calcule el valor de $K_p$ para la siguiente reacción a 650°C, si el valor de $K_c$ de la reacción a esa temperatura es 0.040.

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$$

**Solución**

El valor de $K_p$ para una reacción se puede calcular a partir de su $K_c$ con la ecuación siguiente:

$$K_p = K_c \times (RT)^{\Delta n}$$

Para aplicarla necesitamos conocer el valor de $\Delta n$ en la reacción. En la ecuación balanceada se generan 2 moles de productos gaseosos por cada 4 moles de reactivos gaseosos que se consumen. Por tanto, el valor de $\Delta n$ de la reacción es 2 – 4, o bien, –2.

$$K_p = K_c \times (RT)^{-2}$$

Ahora remplazaremos los valores conocidos de la constante del gas ideal y la temperatura, en kelvins, para calcular el valor de $K_p$ de la reacción a la temperatura indicada.

$$K_p = 0.040 \times [(0.08206\ \text{L·atm/mol·K})(923\ \text{K})]^{-2} = 7.0 \times 10^{-6}$$

Las técnicas para resolver problemas con ecuaciones de $K_p$ son las mismas que las que describimos en los problemas con $K_c$. La diferencia es que se usan presiones parciales en lugar de concentraciones. La constante de equilibrio calculada con energías libres, entalpías y entropías de estado estándar, resultarán en $K_p$ para reacciones donde sólo intervienen gases, o donde hay gases con líquidos o sólidos puros como productos y reactivos. Los cálculos de una constante de equilibrio a partir de los datos tabulados darán como resultado $K_c$ de reacciones que contienen sustancias acuosas con líquidos y sólidos puros. Para reacciones que impliquen sustancias gaseosas y líquidos y sólidos puros, $K_c$ se puede convertir en $K_p$ en la relación que describimos arriba.

## Ejercicio 13.11

Para la reacción

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$$

$K_p$ toma un valor de 60, a 350°C. Si las presiones iniciales del $H_2$ e $I_2$ son 1.00 atm cada una, ¿cuáles serán las presiones de equilibrio de HI, $H_2$ e $I_2$?

**Solución**

Al principio no hay HI presente y por lo tanto la reacción se desplazará hacia la derecha, con formación de HI. Al representar con $\Delta p$ el cambio de presión que acompaña a la reacción se obtienen las ecuaciones siguientes:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| Inicial | 1.00 atm | 1.00 atm | 0 atm |
| Cambio | $-\Delta p$ | $-\Delta p$ | $2\Delta p$ |
| Equilibrio | $1.00 - \Delta p$ | $1.00 - \Delta p$ | $2\Delta p$ |

$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2}P_{I_2}} = \frac{(2\Delta p)^2}{(1.00 - \Delta p)(1.00 - \Delta p)} = 60$$

La constante de equilibrio es tan grande que $\Delta p$ no será despreciable en comparación con 1.00 atm.

$$\frac{4\Delta p^2}{(1.00 - \Delta p)^2} = 60$$

$$\frac{4\Delta p^2}{1.00 - 2\Delta p + \Delta p^2} = 60$$

$$60 - 120\Delta p + 56\Delta p^2 = 0$$

Aplicamos la fórmula cuadrática para determinar la solución:

$$\Delta p = \frac{120 \pm \sqrt{120^2 - 4(56)(60)}}{2(56)} = \frac{120 \pm 31}{112}$$

Si optamos por la raíz positiva, $\Delta p$ es 1.35, que indica que han reaccionado más $H_2$ e $I_2$ de los que había al principio. De esta manera es necesario usar la raíz negativa, que da como resultado una $\Delta p$ de 0.79 atm. La presión de equilibrio del HI es $2\Delta p = 1.6$ atm, y las de $H_2$ e $I_2$ son $1.00 - \Delta p = 0.21$ atm cada una.

## 13.12 INTERPRETACIÓN DE DATOS DE ENERGÍAS LIBRES DE REACCIÓN EN ESTADO ESTÁNDAR

Ya podemos contestar la pregunta: ¿qué indica el valor de $\Delta G°$ a 25°C acerca de la siguiente reacción?

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g) \qquad \Delta G° \ -33.0\ \text{kJ/mol}_{\text{reac}}$$

Por definición, el valor de $\Delta G°$ de una reacción mide la diferencia de energías libres de reactivos y productos *cuando todos los componentes de la reacción están en condiciones de estado estándar.*

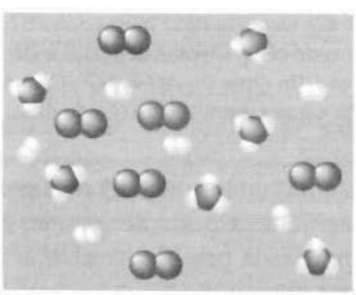
Por lo anterior, $\Delta G°$ describe a esta reacción sólo cuando los tres componentes están a 1 atm de presión. Observe que en la siguiente ecuación el cociente de reacción, $Q_p$ se expresa con presiones, y no con concentraciones como lo hicimos antes en la sección 10.6. Esto se debe a que los valores tabulados de los parámetros termodinámicos para los gases se expresan con unidades de presión.

$$\text{Estado estándar} \qquad Q_p = \frac{P_{NH_3}{}^2}{P_{N_2}P_{H_2}{}^3} = \frac{(1)^2}{(1)(1)^3} = 1$$

El *signo* de $\Delta G°$ indica la dirección en la que se debe desplazar la reacción, desde las condiciones de estado estándar, para llegar al equilibrio. El que $\Delta G°$ sea negativa para esta reacción a 25°C quiere decir que el sistema, bajo condiciones de estado estándar a esa temperatura, tendría que desplazarse hacia la derecha, convirtiendo algo de los reactivos en productos para llegar al equilibrio. La *magnitud* de $\Delta G°$ de una reacción indica hasta qué grado el estado estándar está alejado del equilibrio. Cuanto mayor es el valor de $\Delta G°$, la reacción se debe desplazar más, desde las condiciones de estado estándar, para llegar al equilibrio.

Supongamos, por ejemplo, que en la siguiente reacción partimos de condiciones de estado estándar, como se ve en la figura 13.5:

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$$



Estado estándar
$P_{H_2} = P_{N_2} = P_{NH_3} = 1$ atm

**FIGURA 13.5** En las condiciones de estado estándar, las presiones parciales del $N_2$, $H_2$ y $NH_3$ en este sistema son 1 atm. En consecuencia, $Q$p del sistema es igual a 1.

El valor de $\Delta G$ en ese momento será igual a la energía libre de estado estándar de la reacción, $\Delta G°$:

**Cuando $Q_p = 1$, $\Delta G = \Delta G°$**

Al desplazarse la reacción en forma gradual hacia la derecha, se convierten el $N_2$ y el $H_2$ en $NH_3$ y el valor de $\Delta G$ de la reacción se hace más positivo. Si pudiéramos encontrar alguna forma de controlar la tendencia de la reacción a llegar al equilibrio, haríamos que efectuara trabajo. En consecuencia, se dice que la energía libre de una reacción en cualquier momento del tiempo es una medida de la energía disponible para efectuar trabajo.

## 13.13 RELACIÓN ENTRE LA ENERGÍA LIBRE Y LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Cuando una reacción sale del estado estándar debido a un cambio en la relación de las presiones parciales de los productos entre las de los reactivos, hay que describir al sistema en función de

energías libres de estados no estándar de reacción. Es importante la diferencia entre $\Delta G°$ y $\Delta G$ de una reacción. Sólo hay un valor de $\Delta G°$ de una reacción a determinada temperatura, pero hay una cantidad infinita de valores posibles de $\Delta G$.

La figura 13.6 muestra la relación entre $\Delta G$ y $Q_p$ para la siguiente reacción:

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$$

Los datos del lado izquierdo en la figura 13.6 corresponden a valores de $Q_p$ relativamente pequeños. Por lo mismo, describen sistemas en donde hay mucho más reactivos que productos. En esos sistemas, el signo de $\Delta G$ es negativo, y su magnitud es grande. El sistema se encuentra bastante alejado del equilibrio y la reacción se debe desplazar hacia la derecha, para llegar al equilibrio.

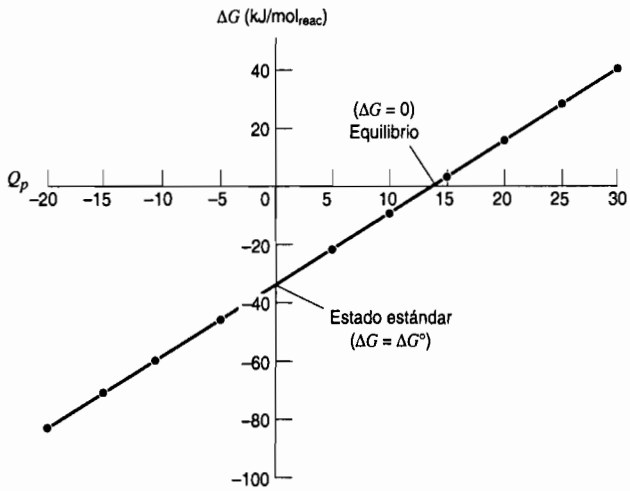



**FIGURA 13.6** Gráfica de ln $Q$p en función de $\Delta G$ para la reacción de combinación de $N_2$ y $H_2$ formando $NH_3$. Cuando el cociente de reacción es 1 (ln $Q$p = 0), $\Delta G = \Delta G°$. Cuando la reacción está en equilibrio, $\Delta G = 0$.

Los datos de la extrema derecha en la figura 13.6 describen sistemas en los que hay más productos que reactivos. Ahora, el signo de $\Delta G$ es positivo, y su magnitud es bastante grande. El signo de $\Delta G$ indica que la reacción debería desplazarse hacia la izquierda para llegar al equilibrio. Su magnitud indica que no hay que recorrer mucho para llegar al equilibrio.

Los puntos en donde la recta de la figura 13.6 cruza los ejes horizontal y vertical del diagrama tienen una importancia especial. El cruce de la recta con el eje vertical indica que el cociente de la reacción del sistema es igual a 1. Por tanto, ese punto describe las condiciones de estado estándar, y en ese punto, el valor de $\Delta G$ es igual a la energía libre en estado estándar de reacción, $\Delta G°$.

**Cuando $Q_p = 1$, $\Delta G = \Delta G°$**

El punto donde la recta cruza al eje horizontal describe un sistema para el cual $\Delta G$ es igual a cero. Como no hay fuerza impulsora para la reacción, el sistema debe estar en equilibrio. La constante de equilibrio, expresada en presiones, es $K_p$.

**Cuando $Q_p = K_p$, $\Delta G = 0$**

---

**Pregunta de repaso**

Si $Q$p > $K$p, ¿en qué dirección se efectúa la reacción?

---

En general, la relación entre la energía libre de reacción, $\Delta G$, y la energía libre de estado estándar de esa reacción, $\Delta G°$, en cualquier momento, se describe con la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$$

En esta ecuación, $R$ es la constante de gas ideal expresada en joules, igual a 8.314 $J/mol_{reac}\cdot K$; $T$ es la temperatura en kelvins, ln representa un logaritmo base $e$ y $Q$ es el cociente de reacción, medida en unidades de presión o de concentración.

Como hemos visto, la fuerza impulsora de una reacción química es cero ($\Delta G = 0$) cuando la reacción está en equilibrio ($Q = K$).

$$0 = \Delta G° + RT \ln K$$

Podemos resolver la ecuación por la relación entre $\Delta G°$ y $K$.

$$\Delta G° = -RT \ln K$$

Con esta ecuación podemos calcular la constante de equilibrio de cualquier reacción a partir de su energía libre de estado estándar, o viceversa.

Para comprender la relación entre $\Delta G°$ y $K$, debemos tomar en cuenta que la magnitud de $\Delta G°$ indica lo alejado que está el estado estándar del equilibrio. Cuanto menor es el valor absoluto de $\Delta G°$, el estado estándar está más cerca del equilibrio. Mientras mayor es el valor absoluto de $\Delta G°$, la reacción se debe desplazar más para llegar al equilibrio. En la tabla 13.3 se ven los datos de la relación entre $\Delta G°$ y la constante de equilibrio para varias reacciones químicas.

**TABLA 13.3 Valores de ΔG° y de K para reacciones comunes, a 25 °C**

| *Reacción* | $\Delta G°$ *(kJ/mol$_{reac}$)* | *K* |
|---|---|---|
| $2\ SO_3(g) \rightleftharpoons 2\ SO_2(g) + O_2(g)$ | 141.7 | $1.5 \times 10^{-25}$ |
| $H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac)$ | 79.9 | $1.0 \times 10^{-14}$ |
| $AgCl(s) \xrightleftharpoons{H_2O} Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$ | 55.7 | $1.7 \times 10^{-10}$ |
| $HOAc(ac) \xrightleftharpoons{H_2O} H^+(ac) + OAc^-(ac)$ | 27.1 | $1.8 \times 10^{-5}$ |
| $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$ | −33.0 | $6 \times 10^{5}$ |
| $HCl(g) \xrightarrow{H_2O} H^+(ac) + Cl^-(ac)$ | −35.9 | $2 \times 10^{6}$ |
| $Cu_2^+(ac) + 4\ NH_3(ac) \longrightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}(ac)$ | −70.6 | $2.3 \times 10^{12}$ |
| $Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$ | −212.5 | $1.8 \times 10^{37}$ |

## Ejercicio 13.12

Para la siguiente reacción, use el valor de $\Delta G°$ obtenido en el ejercicio 13.8 para calcular su constante de equilibrio a 25°C.

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$$

**Solución**

En el ejercicio 13.8 se obtuvo el valor de $\Delta G°$ para esta reacción a 25°C:

$$\Delta G° = -33.0 \text{ kJ/mol}_{\text{reac}}$$

Ahora pasemos a la relación entre $\Delta G°$ de una reacción y su constante de equilibrio:

$$\Delta G° = -RT \ln K$$

Despejando el logaritmo natural de la constante de equilibrio se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln K = \frac{-\Delta G°}{RT}$$

Sustituimos los valores conocidos de $\Delta G°$, $R$ y $T$, y llegamos a

$$\ln K = -\frac{(-33.0 \times 10^3 \text{ J/mol}_{\text{reac}})}{(8.314 \text{ J/mol}_{\text{reac}} \cdot \text{K})(298 \text{ K})} = 13.3$$

Por lo anterior, la constante de equilibrio para la reacción a 25°C es $6 \times 10^5$.

$$K = e^{13.3} = 6 \times 10^5$$

Es fácil cometer errores al manejar los signos de la relación entre $\Delta G°$ y $K$. Por eso se aconseja comprobar el resultado para ver si tiene sentido. En este caso, $\Delta G°$ es negativa, y el equilibrio debe estar hacia el lado de los productos. Por consiguiente, la constante de equilibrio debe ser mucho mayor que 1, como así sucede.

## Ejercicio 13.13

Use el valor de $\Delta G°$ de la siguiente reacción para calcular la constante de equilibrio de disociación del ácido fórmico, $K_a$, a 25°C.

$$HCO_2H(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HCO_2^-(ac) \qquad \Delta G° = 21.3 \text{ kJ/mol}_{\text{reac}}$$

**Solución**

Comenzaremos con la relación entre $\Delta G°$ y la constante de equilibrio de la reacción:

$$\Delta G° = -RT \ln K$$

y despejamos el logaritmo natural de esa constante de equilibrio:

$$\ln K = -\frac{\Delta G°}{RT}$$

Al sustituir los valores conocidos de $\Delta G°$, $R$ y $T$ en la ecuación, llegamos al siguiente resultado:

$$\ln K = -\frac{21.3 \times 10^3 \text{ J/mol}_{\text{reac}})}{(8.314 \text{ J/mol}_{\text{reac}} \cdot \text{K})(298 \text{ K})} = -8.60$$

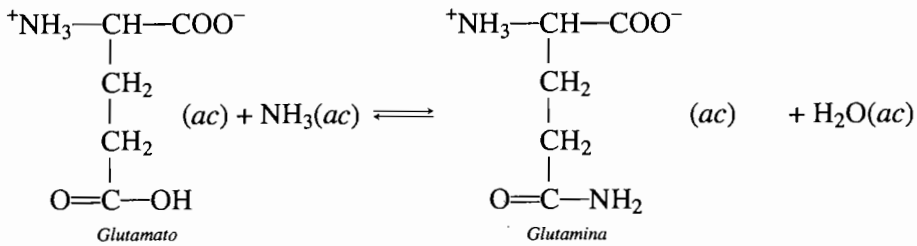
Calculamos el valor de la constante de equilibrio:

$$K = e^{-8.60} = 1.8 \times 10^{-4}$$

En este caso, $\Delta G°$ es positivo y el equilibrio favorece a los reactivos; en otras palabras, la constante de equilibrio será menor que 1.

## Ejercicio 13.14

La glutamina es un aminoácido que se puede obtener por la reacción entre $NH_3$ con un glutamato:




Para esta reacción, la constante de equilibrio experimental, a 25°C, es $3.5 \times 10^{-3}$.

a) Calcule $\Delta G°$ para la reacción.
b) ¿Qué significa este valor de $\Delta G°$?
c) En el organismo hay $NH_3$ en una concentración aproximada de $1 \times 10^{-2}\,M$. Si se deseara obtener una concentración de glutamina $1 \times 10^{-2}\,M$, ¿cuál debería ser la concentración de glutamato?

### Solución

a) $\Delta G° = -RT \ln K$
$= -8.314\ \text{J/mol}_{\text{reac}}\cdot\text{K}(298\ \text{K}) \ln 3.5 \times 10^{-3}$
$= 14 \times 10^3\ \text{J/mol}_{\text{reac}}$

b) El valor grande y positivo de $\Delta G°$ indica que la reacción no va mucho hacia la derecha. Sin embargo, esto no significa que no pueda efectuarse en forma espontánea y formar glutamina. Lo que determina la dirección espontánea de la reacción es $\Delta G$, y no $\Delta G°$.

c) $$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q = \Delta G° + RT \ln \frac{(\text{glutamina})}{(\text{glutamato})(NH_3)}$$

$$\Delta G = (14 \times 10^3\ \text{J/mol}_{\text{reac}}) + 8.314\ \text{J/mol}_{\text{reac}}\cdot\text{K}(298\ \text{K}) \ln \frac{(1 \times 10^{-2})}{(\text{glutamato})(1 \times 10^{-2})}$$

Para que se efectúe la reacción, $\Delta G$ debe ser negativa. Para calcular qué concentración de glutamato hace que $\Delta G$ sea negativa, comenzamos con $\Delta G = 0$. En esas condiciones:

$$\Delta G = 0 = (14 \times 10^3\ \text{J/mol}_{\text{reac}}) + 8.314\ \text{J/mol}_{\text{reac}}\cdot\text{K}(298\ \text{K}) \ln \frac{(1 \times 10^{-2})}{(\text{glutamato})(1 \times 10^{-2})}$$

y la concentración de glutamato $= 3 \times 10^2\,M$ en el equilibrio. Esto es, para que se efectúe la reacción, ¡la concentración del glutamato debería ser mayor que 300 $M$! Por lo anterior, esta reacción no se puede usar en la biosíntesis de la glutamina. Compare el lector los resultados del cálculo con los del ejercicio 10.6. ¿Puede usar el procedimiento de ese ejercicio para llegar a esta misma conclusión?

## 13.14 DEPENDENCIA DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO RESPECTO A LA TEMPERATURA

Cuando se explicaron las constantes de equilibrio, en el capítulo 10, hicimos notar que en realidad no son constantes, porque cambian con la temperatura. Ya podemos comprender por qué.

La energía libre en estado estándar de una reacción es una medida de lo alejado que está el estado estándar del equilibrio.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Pero la magnitud de $\Delta G^\circ$ depende de la temperatura de la reacción:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

En consecuencia, la constante de equilibrio debe depender de la temperatura de la reacción.

Un buen ejemplo de este fenómeno es la reacción en la que el $NO_2$ se dimeriza y forma $N_2O_4$:

$$2\ NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

En el ejercicio 13.2 hicimos notar que esta reacción se ve favorecida por la entalpía, porque se forma un nuevo enlace que hace más estable al sistema. También observamos que la entropía no favorece a la reacción, porque causa una disminución del desorden del sistema.

El $NO_2$ es un gas café, y el $N_2O_4$ es incoloro. Entonces se puede vigilar el grado de dimerización del $NO_2$ a $N_2O_4$ si se determina la intensidad del color café en un tubo sellado de gas. ¿Qué le debe suceder al equilibrio entre el $NO_2$ y el $N_2O_4$ al bajar la temperatura?

Para fines didácticos, supongamos que no cambian en forma apreciable los valores de $\Delta H^\circ$ y de $\Delta S^\circ$ cuando el sistema se enfría. Entonces, la contribución de la entalpía a la energía libre de la reacción es constante, pero la contribución del término de entropía pierde importancia en comparación con la entalpía, cuando disminuye la temperatura.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

La figura 13.7 muestra lo que pasa con la intensidad del color café cuando se sumerge una ampolleta de $NO_2$ gaseoso en nitrógeno líquido. Hay un descenso drástico de la cantidad de $NO_2$ en el tubo, cuando se enfría a –196°C.

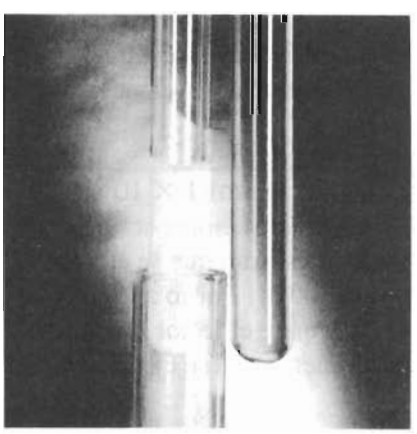


**FIGURA 13.7** Dos factores influyen sobre el equilibrio entre el $NO_2$ y el $N_2O_4$. $\Delta H^\circ$ de la reacción favorece al $N_2O_4$, pero $\Delta S^\circ$ favorece al $NO_2$. A bajas temperaturas es más importante el término $\Delta H^\circ$ que el término en $\Delta S^\circ$, y desaparece el característico color café del $NO_2$ gaseoso cuando un tubo que contiene $NO_2$ se sumerge en un baño de nitrógeno líquido a –196°C.

La dimerización del $NO_2$ para formar $N_2O_4$ se ve favorecida por la entalpía, ya que $\Delta H° = -57.21$ kJ/mol$_{reac}$. Sin embargo, no se ve favorecida por la entropía, porque $\Delta S° = -175.83$ J/mol$_{reac}$·K. La reacción se desplaza hacia la derecha al bajar la temperatura. Como resultado de esto, la constante de equilibrio para la reacción aumenta al bajar la temperatura del sistema, como indican los datos de la tabla 13.4. Así, para maximizar la cantidad de producto en esta reacción, se debe efectuar a una temperatura tan baja como sea posible.

**TABLA 13.4 Dependencia de la constante de equilibrio respecto a la temperatura, para la dimerización del $NO_2$**

| *Temperatura (°C)* | $K_c$ | $K_p$ |
|---|---|---|
| 100 | 2.1 | 0.069 |
| 25 | 170 | 6.95 |
| 0 | $1.4 \times 10^3$ | 62.5 |
| −78 | $4.0 \times 10^8$ | $2.5 \times 10^7$ |

## Ejercicio 13.15

Las proteínas tienen dos finalidades principales en el organismo. Son los elementos estructurales de las células y facilitan las reacciones químicas que se deben efectuar en los sistemas vivos. Las proteínas están formadas por largas secuencias de aminoácidos. Aun una proteína pequeña, como la insulina, tiene una masa molecular de $6 \times 10^3$ g/mol. La masa molecular de la hemoglobina es $6.5 \times 10^4$ g/mol. En el medio acuoso del organismo, las moléculas de cadena larga se pliegan, como se ve en la figura 13.8. Muchas proteínas pierden su estructura plegada cuando se calientan o se exponen a un cambio de pH. Cuando esto sucede, la proteína no puede efectuar su función bioquímica, y se dice que la proteína se ha desnaturalizado.

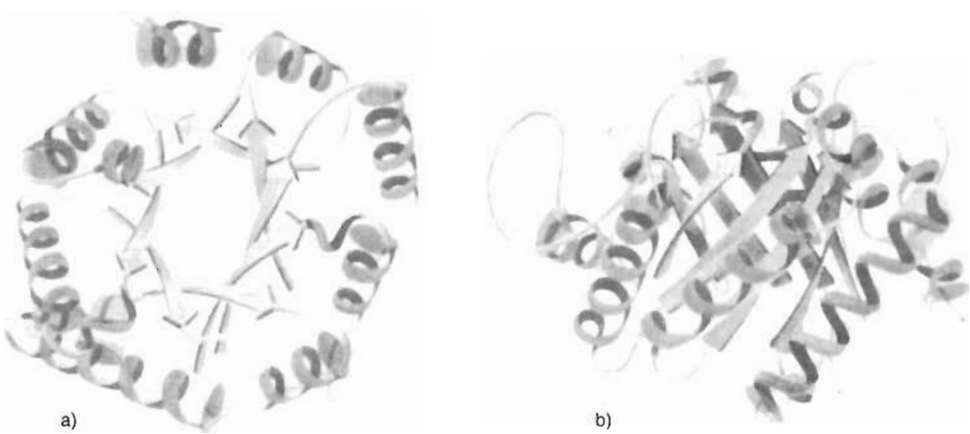



**FIGURA 13.8** *a*) Vista superior y *b*) vista de canto de la enzima llamada triosa fosfato isomerasa, donde se ven el plegamiento y torcimiento de la cadena de proteína en el interior de la molécula. Reimpreso con autorización de J. R. Holum, *Fundamentals of General, Organic, and Biological Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1994, Pág. 598.

Para la desnaturalización de la tripsina, la constante de equilibrio es 7.20 a 50°C.

$$\text{Tripsina} \rightleftharpoons \text{tripsina desnaturalizada}$$

a) Calcule la $\Delta G°$ para este proceso.
b) Para la desnaturalización de la tripsina, $\Delta H° = +278\ \text{kJ/mol}_{\text{reac}}$. ¿Cuál es $\Delta S°$ a 50°C?
c) ¿Qué implican el signo y la magnitud de $\Delta S°$ acerca de la diferencia de la tripsina y la tripsina desnaturalizada?
d) Bajo las condiciones estándar, ¿se desnaturaliza la tripsina a 50°C?
e) ¿Cuál es la temperatura máxima a la que es estable la tripsina?
f) Use $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para describir lo que sucede cuando se desnaturaliza una proteína como la tripsina.

**Solución**

a) $\Delta G° = -RT \ln K_c = -8.314\ \text{J/mol}_{\text{reac}}\cdot\text{K}(323\ \text{K}) \ln 7.20$
$= -5.30\ \text{J/mol}_{\text{reac}}$

b) $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$
$-5.30\ \text{J/mol}_{\text{reac}} = 278\ \text{kJ/mol}_{\text{reac}} - (323\ \text{K})\ \Delta S°$
$\Delta S° = 877\ \text{J/mol}_{\text{reac}}\cdot\text{K}$

c) $\Delta S°$ es muy grande y positiva. Esto indica que se ha ganado mucha libertad de movimiento al desnaturalizarse la tripsina.
d) $\Delta G°$ es negativa para la desnaturalización de la tripsina a 50°C, por lo que al calentarla a esa temperatura se desplegará.
e) Si la $\Delta G°$ del proceso de desnaturalización es positiva, la tripsina no se desnaturalizará. Para determinar esta temperatura se iguala $\Delta G° = 0 = \Delta H° - T\Delta S°$, y se despeja $T$ suponiendo que no cambian mucho $\Delta H°$ y $\Delta S°$ con la temperatura.

$$0 = 278\ \text{kJ/mol}_{\text{reac}} - T(0.877\ \text{kJ/mol}_{\text{reac}}\cdot\text{K})$$
$$T = 317\ \text{K} = 44°\text{C}$$

A temperaturas menores que 44°C, la tripsina quedará en forma plegada.
f) El signo positivo de $\Delta H°$ indica que la proteína está enlazada con más firmeza en su estructura plegada que en la desplegada. El signo positivo y la gran magnitud de $\Delta S°$ quieren decir que el proceso de desplegamiento ha producido libertad de movimiento rotatorio y vibratorio, que no era posible en la posición plegada. Por eso, la desnaturalización requiere la ruptura de grandes fuerzas de atracción, para producir otras más débiles. Para que suceda la desnaturalización debe haber una ganancia de entropía que anule la ruptura de las fuerzas de atracción.

---

Ya podemos deducir la relación entre la temperatura y la constante de equilibrio. Hemos visto que

$$\Delta G° = -RT \ln K = \Delta H° - T\Delta S°$$

Al despejar a ln $K$ obtenemos

$$\ln K = \frac{-\Delta H°}{RT} + \frac{\Delta S°}{R}$$

Como tanto $\Delta H°$ como $\Delta S°$ son bastante constantes con cambios moderados de temperatura, esta ecuación describe el cambio de $K$ debidó a un cambio de temperatura. En ella se ve que ln $K$

depende de las magnitudes y los signos de $\Delta H°$ y $\Delta S°$. Sin embargo, la importancia del término $-\Delta H°/RT$ depende de la temperatura. Por ejemplo, a medida que aumenta la temperatura, este término es menor. Si $\Delta H° < 0$, entonces $-\Delta H°/RT$ es positivo y contribuye a que ln $K$ sea grande, independientemente del signo de $\Delta S°$. Pero al incrementarse la temperatura este término contribuye menos, y ln $K$ disminuye. Si $\Delta H° > 0$, entonces $-\Delta H°/RT$ es negativo y contribuye a que ln $K$ sea pequeño. A mayores temperaturas esta influencia negativa es menos importante,y ln $K$ es mayor que a bajas temperaturas.

Es tentador proponer el efecto que tiene la temperatura sobre la constante de equilibrio tomando sólo en cuenta la ecuación

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

Supongamos que, en un caso dado, $\Delta H°$ es positiva y $\Delta S°$ es negativa. Entonces, $\Delta G°$ se haría más positiva al aumentar la temperatura, y cabría esperar que la constante de equilibrio disminuyera. Sin embargo, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, una $\Delta H°$ positiva indica que la constante de equilibrio debe elevarse al subir la temperatura. Este dilema se resuelve si se observa que no es $\Delta G°$ lo que determina el cambio de la constante de equilibrio con la temperatura, sino $\Delta G°/T$:

$$\Delta G° = -RT \ln K \qquad \text{en consecuencia} \qquad \ln K = \frac{-\Delta G°}{RT}$$

Vemos que esta ecuación **no** se puede usar para describir el cambio de K en función de la temperatura, porque $\Delta G°$ **no** es constante con respecto a la temperatura (vea la tabla 13.5).

La reacción del metano para producir etano,

$$2\ CH_4(g) \rightleftharpoons C_2H_6(g) + H_2(g)$$

tiene una $\Delta H° = 64.94$ kJ/mol$_{reac}$ y una $\Delta S° = -12.24$ J/mol$_{reac}$·K. Si se supone que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no varían mucho con la temperatura, $\Delta G°$ se hará más positiva al aumentar la temperatura, pero sin embargo, $K$ crecerá:

$$\Delta G° = 64.94\ \text{J/mol}_{reac} - T(-0.01224\ \text{J/mol}_{reac}\cdot\text{K})$$

Los datos de la tabla 13.5 ilustran la dependencia de la constante de equilibrio respecto a la temperatura, para la reacción anterior, cuyo cambio de energía libre se vuelve más positivo al aumentar la temperatura.

**TABLA 13.5 Dependencia de la constante de equilibrio respecto a la temperatura, para la formación de etano a partir de metano**

| *Temperatura (K)* | $\Delta G°$ *(kJ/mol$_{reac}$)* | $\Delta G°/T$ *(J/mol$_{reac}$·K)* | *ln K* | *K* |
|---|---|---|---|---|
| 298 | 68.58 | 230 | –27.7 | $9 \times 10^{-13}$ |
| 400 | 69.84 | 175 | –21.0 | $8 \times 10^{-10}$ |
| 600 | 72.28 | 120 | –14.4 | $6 \times 10^{-7}$ |

**Pregunta de repaso**

Si $\Delta H° > 0$ y $\Delta S° > 0$ en una reacción, ¿hacia qué lado se desplazará el equilibrio, si baja la temperatura? Si $\Delta H° > 0$ y $\Delta S° < 0$ en una reacción, ¿hacia qué lado se desplazará el equilibrio cuando baja la temperatura?

## TÉRMINOS IMPORTANTES

Cambio de entropía en estado estándar ($\Delta S°$)
Cociente de reacción ($Q$)
Condiciones en estado estándar
Desorden
Endergónico ($\Delta G > 0$)
Endotérmico
Energía libre de Gibbs ($G$)
Energía libre en estado estándar de combinación de átomos ($\Delta G°_{ca}$)
Energía libre en estado estándar de reacción ($\Delta G°$)
Entalpía
Entropía ($S$)
Entropía de combinación de átomos
Espontáneo
Exergónico ($\Delta G < 0$)
Exotérmico
Primera ley de la termodinámica
Segunda ley de la termodinámica
Tercera ley de la termodinámica
Termodinámica

## PROBLEMAS

### Reacciones químicas espontáneas

1. Defina *entalpía* y *entropía*.
2. ¿Qué determina que una reacción sea espontánea?

### La entropía como medida de desorden

3. Describa la relación entre la entropía de un sistema y la cantidad de formas distintas con las que se puede describir el estado del sistema.
4. ¿Qué sucede con la posibilidad que tiene una mano de póquer, de ganar un juego, cuando su entropía se hace más grande?
5. ¿Cuál de las siguientes manos de póquer tiene más entropía: un par o dos pares?
6. Describa ejemplos de procesos naturales que causen un aumento en la entropía del sistema.

### La entropía y la segunda ley de la termodinámica

7. ¿Cuáles de las siguientes reacciones causan un aumento en la entropía del sistema?
   a) $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftarrows 2\ HCl(g)$
   b) $2\ NO_2(g) \rightleftarrows N_2O_4(g)$
   c) $CaO(s) + CO_2(g) \rightleftarrows CaCO_3(s)$
   d) $2\ H_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\ H_2O(g)$
   e) $2\ NH_3(g) \rightleftarrows N_2(g) + 3\ H_2(g)$
8. ¿En cuál de los siguientes procesos $\Delta S°$ es negativa?
   a) $2\ H_2O_3(ac) \rightleftarrows 2\ H_2O(l) + O_2(g)$
   b) $CO_2(s) \rightleftarrows CO_2(g)$
   c) $H_2O(l) \rightleftarrows H_2O(g)$
   d) $4\ Al(s) + 3\ O_2(g) \rightleftarrows 2\ Al_2O_3(s)$
   e) $NaCl(s) \xrightleftharpoons{H_2O} Na^+(ac) + Cl^-(ac)$
9. ¿En cuál de los siguientes procesos $\Delta S°$ es positiva?
   a) $2\ NO(g) + Cl_2(g) \rightleftarrows 2\ NOCl(g)$
   b) $NaCl(s) \rightleftarrows NaCl(l)$
   c) $O_2(g) \rightleftarrows 2\ O_3(g)$
   d) $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightleftarrows C_2H_6(g)$
10. ¿Cuál de los siguientes procesos debe tener el valor más positivo de $\Delta S°$?
    a) $N_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\ NO(g)$
    b) $3\ C_2H_2(g) \rightleftarrows C_6H_6(l)$
    c) $H_2O(l) \rightleftarrows H_2O(g)$
    d) $4\ Al(s) + 3\ O_2(g) \rightleftarrows 2\ Al_2O_3(s)$
11. ¿Cuál de los siguientes procesos debe tener el valor más positivo de $\Delta S°$?
    a) $H_2O(l) \rightleftarrows H_2O(s)$
    b) $NaNO_3(s) \xrightleftharpoons{H_2O} Na^+(ac) + NO_3^-(ac)$
    b) $2\ HCl(g) \rightleftarrows H_2(g) + Cl_2(g)$
    d) $2\ H_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\ H_2O(g)$

## Entropías en estado estándar de reacción

12. Uno de los pasos clave en la transformación del carbón en combustible líquido implica la reducción del monóxido de carbono con $H_2$ gaseoso, formando metanol. Calcule $\Delta S°$ a 298 K para la siguiente reacción, para determinar si su fuerza impulsora podría ser un cambio favorable en la entropía del sistema.

$$CO(g) + 2\ H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(l)$$

13. El decaóxido de tetrafósforo se suele usar como deshidratante, por su tendencia a absorber agua. Calcule $\Delta S°$ para la siguiente reacción a 25°C, para determinar si la entropía podría ser la fuerza impulsora de esta reacción.

$$P_4O_{10}(s) + 6\ H_2O(l) \rightleftharpoons 4\ H_3PO_4(ac)$$

14. Calcule $\Delta S°$ para la siguiente reacción a 25°C. Describa la causa del signo y la magnitud del resultado. La entropía de combinación de átomos del $NH_4NO_2(s)$ es –949.5 $J/mol_{reac}\cdot K$.

$$NH_4NO_2(s) \rightleftharpoons N_2(g) + 2\ H_2O(g)$$

15. Calcule $\Delta S°$ de la siguiente reacción a 298 K. ¿Hay más desorden en los productos o en los reactivos?

$$3\ O_2(g) \rightleftharpoons 2\ O_3(g)$$

16. Compare las entropías de la combinación de átomos para las diversas formas del fósforo elemental. Explique por qué $\Delta S°_{ca}$ es más negativa para el $P(s)$ que para el $P_2(g)$. ¿Por qué $\Delta S°_{ca}$ es más negativa para el $P_4(g)$ que para el $P_2(g)$?

| *Compuesto* | $\Delta S°_{ca}$ *(J/mol$_{reac}$·K)* |
|---|---|
| $P(s)$ | –122.10 |
| $P(g)$ | 0 |
| $P_2(g)$ | –108.257 |
| $P_4(g)$ | –372.79 |

## Energía libre de Gibbs

17. Explique la diferencia entre $\Delta G$ y $\Delta G°$ para una reacción química.
18. ¿Qué significa que $\Delta G$ de una reacción sea cero? ¿Puede ser cero la $\Delta G°$ de una reacción?
19. ¿Cuál de las siguientes combinaciones de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ indica siempre que la reacción es espontánea?
    a) $\Delta H° > 0, \Delta S° < 0$ b) $\Delta H° < 0, \Delta S° > 0$ c) $\Delta H° > 0, \Delta S° > 0$
    d) $\Delta H° < 0, \Delta S° < 0$ e) $\Delta H° = 0, \Delta S° = 0$
20. Determine los signos de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para las siguientes reacciones, sin consultar una tabla de datos termodinámicos, y explique sus argumentos.

| | *Sugerencias* |
|---|---|
| a) $2\ H_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\ H_2O(g)$ | La reacción es explosiva bajo ciertas condiciones. |
| b) $2\ Na(s) + Cl_2(g) \rightleftarrows 2\ NaCl(s)$ | ¿Es estable la sal de mesa? |
| c) $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftarrows 2\ NH_3(g)$ | La reacción se efectúa bajo condiciones estándar. |

d) $2\ Cu(NO_3)_2(s) \rightleftarrows 2\ CuO(s) + 4\ NO_2(g) + O_2(g)$ La reacción se efectúa en forma espontánea y se produce CuO estable.

21. Deduzca los signos de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para la siguiente reacción, sin consultar una tabla de datos termodinámicos, y explique sus razones.

$$NH_3(g) \xrightleftharpoons{H_2O} NH_3(ac)$$

Explique por qué aumenta el olor del $NH_3$ gaseoso que se acumula sobre una solución de amoniaco, cuando aumenta la temperatura.

22. La caliza se descompone cuando se calienta, formando cal viva y dióxido de carbono. Calcule $\Delta H°$ y $\Delta S°$ a 25°C para la descomposición de la caliza, e identifique la fuerza impulsora de la reacción.

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

23. Calcule $\Delta H°$ y $\Delta S°$ a 298 K para la reacción de aluminotermia, para identificar la fuerza impulsora de la reacción.

$$Fe_2O_3(s) + 2\ Al(s) \rightleftharpoons Al_2O_3(s) + 2\ Fe(s)$$

24. El primer paso para extraer al hierro de la pirita, $FeS_2$, implica tostar el mineral en presencia de oxígeno, formando óxido de hierro(III) y dióxido de azufre.

$$4\ FeS_2(s) + 11\ O_2(g) \rightleftharpoons 2\ Fe_2O_3(s) + 8\ SO_2(g)$$

Calcule $\Delta H°$ y $\Delta S°$ a 25°C para esta reacción, para determinar cuál es su fuerza impulsora.

25. Calcule $\Delta H°$ y $\Delta S°$ de la siguiente reacción, a 298 K. ¿Cuál es la principal fuerza impulsora de la reacción?

$$2\ KMnO_4(s) + 5\ H_2O_2(ac) + 6\ H^+(ac) \longrightarrow 2\ K^+(ac) + 2\ Mn^{2+}(ac) + 5\ O_2(g) + 8\ H_2O(l)$$

26. Es posible preparar cloruro de hidrógeno haciendo reaccionar pentacloruro de fósforo con agua, hirviendo el líquido para expulsar el HCl. Calcule $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para esta reacción a 25°C. ¿Cuál es la fuerza impulsora de la reacción: la entalpía, la entropía o el principio de Le Châtelier?

$$PCl_5(g) + 4\ H_2O(l) \rightleftharpoons H_3PO_4(ac) + 5\ HCl(g)$$

27. ¿Cuál de los siguientes procesos es espontáneo cuando todas las sustancias están en sus estados estándar a 298 K?
    a) $CH_3OH(l) \rightleftarrows CH_3OH(g)$
    b) $CH_3OH(l) \rightleftarrows HCHO(g) + H_2(g)$
    c) $2\ CH_3OH(l) \rightleftarrows 2\ CH_4(g) + O_2(g)$
    d) $CH_3OH(l) \rightleftarrows CO(g) + 2\ H_2(g)$

28. Calcule $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para la siguiente reacción a 298 K. Explique por qué es un error tratar de apagar con agua un incendio donde hay acero metálico calentado al rojo vivo.

$$3\ Fe(s) + 4\ H_2O(l) \longrightarrow Fe_3O_4(s) + 4\ H_2(g)$$

29. Use datos termodinámicos para deducir si el sodio o la plata reaccionarán con el agua a 298 K.

$$2\ Na(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ Na^+(ac) + 2\ OH^-(ac) + H_2(g)$$
$$2\ Ag(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ Ag^+(ac) + 2\ OH^-(ac) + H_2(g)$$

30. Use datos termodinámicos a 25°C para explicar por qué el cinc reacciona con ácido 1 *M*, pero no con agua.

$$Zn(s) + 2\ H^+(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g)$$
$$Zn(s) + 2\ H_2O(l) \not\longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\ OH^-(ac) + H_2(g)$$

31. Calcule $\Delta H°$ y $\Delta S°$ a 25°C para la siguiente reacción. ¿Por qué el nitrato de amonio es un explosivo?

$$2\ NH_4NO_3(s) \longrightarrow 2\ N_2(g) + O_2(g) + 4\ H_2O(g)$$

32. El silano, $SiH_4$, se descompone y forma silicio elemental e hidrógeno. Calcule $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para esta reacción a 25°C, y determine el efecto de un aumento de la temperatura a la que se efectúa la reacción.

$$SiH_4(g) \rightleftharpoons Si(s) + 2\ H_2(g)$$

33. ¿Para cuáles de las siguientes reacciones espera que $\Delta H°$ y $\Delta G°$ sean más o menos iguales?
    a) $4\ Fe(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ Fe_2O_3(s)$
    b) $2\ Na(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ Na^+(ac) + 2\ OH^-(ac) + H_2(g)$
    c) $Fe_2O_3(s) + 2\ Al(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + 2\ Fe(s)$
    d) $N_2O_4(g) \rightleftarrows 2\ NO_2(g)$
    e) $CaC_2(s) + 2\ H_2O(l) \rightleftarrows Ca^{2+}(ac) + 2\ OH^-(ac) + C_2H_2(g)$

## El efecto de la temperatura sobre la energía libre de las reacciones químicas

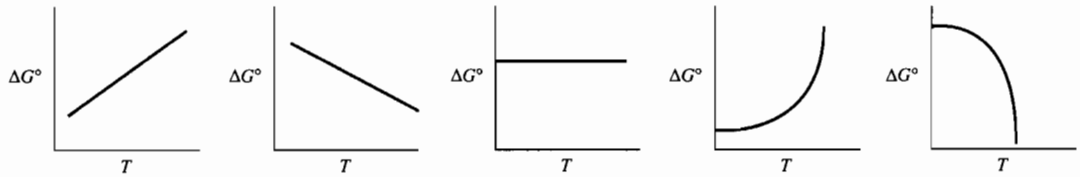
34. ¿Como cambia $\Delta G°$ en cada una de las siguientes reacciones al aumentar la temperatura?
    a) $2\ CO(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\ CO_2(g)$
       $\Delta H° = -565.97\ kJ/mol_{reac}$, $\Delta S° = -173.00\ J/mol_{reac}\cdot K$
    b) $2\ H_2O(g) \rightleftarrows 2\ H_2(g) + O(g)$
       $\Delta H° = 483.64\ kJ/mol_{reac}$, $\Delta S° = 90.01\ J/mol_{reac}\cdot K$
    c) $2\ N_2O(g) \rightleftarrows 2\ N_2(g) + O_2(g)$
       $\Delta H° = -164.1\ kJ/mol_{reac}$, $\Delta S° = 148.66\ J/mol_{reac}\cdot K$
    d) $PbCl_2(s) \overset{H_2O}{\rightleftarrows} Pb^{2+}(ac) + 2\ Cl^-(ac)$
       $\Delta H° = 23.39\ kJ/mol_{reac}$, $\Delta S° = -12.5\ J/mol_{reac}\cdot K$

35. Explique por qué la $\Delta G°$ de la siguiente reacción se vuelve más positiva cuando aumenta la temperatura.

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$$

36. ¿Cuál de los siguientes diagramas describe mejor la relación entre $\Delta G°$ y la temperatura para la siguiente reacción?

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ H_2O(g)$$




37. Calcule $\Delta G°$ para la siguiente reacción, a partir de datos de $\Delta H°$ y de $\Delta S°$ a 298 K. Compare el resultado de este cálculo con el valor obtenido a partir de datos de energía libre de combinación de átomos.

$$CS_2(l) + 3\ O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 2\ SO_2(g)$$

38. ¿Cuál es el signo de $\Delta G°$ para el siguiente proceso, a –10°C, 0°C y 10°C, a 1 atm de presión?

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$$

39. ¿Cuál es el signo de $\Delta G°$ para el siguiente proceso, a 90°C, 100°C y 110°C, a 1 atm de presión de $H_2O(g)$?

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$$

40. Para el proceso $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$, ¿cuáles son los signos de $\Delta H$ y $\Delta S$?

**Equilibrios expresados en presiones parciales**

41. Explique por qué se puede usar presión en vez de concentración para describir las ecuaciones de constante de equilibrio de reacciones en fase gaseosa.
42. ¿Cuál ecuación describe en forma correcta la relación entre $K_p$ y $K_c$ para la siguiente reacción?

$$Cl_2(g) + 3\ F_2(g) \rightleftharpoons 2\ ClF_3(g)$$

a) $K_p = K_c$ b) $K_p = K_c \times (RT)^{-1}$ c) $K_p = K_c \times (RT)^{-2}$
d) $K_p = K_c \times (RT)$ e) $K_p = K_c \times (RT)^2$

43. ¿Cuál ecuación describe en forma correcta la relación entre $K_p$ y $K_c$ para la siguiente reacción?

$$2\ NO_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) + O_2(g)$$

a) $K_p = K_c$ b) $K_p = 1/K_c$ c) $K_p = K_c(RT)$ d) $K_p = K_c(RT)^{-1}$

44. Calcule $K_p$ para la descomposición del NOCl a 500 K, si se descompone el 27.3% de una muestra de esa sustancia a 1.00 atm y forma NO y $Cl_2$ en el equilibrio:

$$2\ NOCl(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) + Cl_2(g)$$

45. Calcule las presiones parciales del fosgeno, el monóxido de carbono y el cloro en equilibrio, cuando se descompone a 300°C una muestra con 0.124 atm inicial de $COCl_2$, según la ecuación siguiente:

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g) \qquad K_p = 3.2 \times 10^{-3}$$

46. Sin hacer cálculos, determine la presión parcial aproximada del $SO_3$ que habría en el equilibrio, cuando una mezcla que al principio tenía 0.490 atm de $SO_2$ y 0.245 atm de $O_2$ llega al equilibrio a 700 K.

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g) \qquad K_p = 6.7 \times 10^{4}$$

47. Calcule las presiones parciales de $SO_3$, $SO_2$ y $O_2$ presentes en el equilibrio, a 700 K, de una mezcla que inicialmente consistía en $SO_3$ a 0.490 atm.

$$2\ SO_3(g) \rightleftharpoons 2\ SO_2(g) + O_2(g) \qquad K_p = 1.5 \times 10^{-5}$$

48. Calcule las presiones parciales aproximadas de $N_2$ y $H_2$ en equilibrio, cuando una mezcla que al principio contenía 0.50 atm de $N_2$, 0.60 atm de $H_2$ y 0.20 atm de $NH_3$ llega al equilibrio a una temperatura a la que la $K_p$ de la siguiente reacción es $1.0 \times 10^{-5}$.

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$$

49. Una mezcla de $NH_3$, $O_2$, $NO_2$ y $H_2O$ tenía, al principio, 0.50 atm de cada gas. ¿En qué dirección se desplazará la reacción?

$$4\ NO_2(g) + 6\ H_2O(g) \rightleftharpoons 4\ NH_3(g) + 7\ O_2(g) \qquad K_p = 1.8 \times 10^{-28}$$

50. Las presiones parciales del $N_2$, $H_2$ y $NH_3$ en equilibrio, a 1000 K, son 2.0, 6.0 y 0.018 atm, respectivamente. Calcule $\Delta G°$ de la siguiente reacción:

$$2\ NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\ H_2(g)$$

51. Calcule las concentraciones de $N_2$, $O_2$ y NO presentes cuando reacciona una mezcla que contenía al principio $N_2$ 0.40 *M* y $O_2$ 0.60 *M*, y forma NO a 700°C. (Sugerencia: vea con cuidado el símbolo de la constante de equilibrio para la reacción.)

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) \qquad K_p = 4.3 \times 10^{-9} \text{ (a 700°C)}$$

52. Ciertas sustancias industriales se fabrican a partir del carbón, con un proceso que se inicia con la reacción entre el carbón al rojo vivo y el vapor de agua para formar una mezcla de CO y $H_2$. Esta mezcla se llama gas de síntesis, o gas de agua, y se puede convertir en metanol, $CH_3OH$, en presencia de un catalizador de rutenio y cobalto. Después, el metanol que se produjo se puede convertir en muchos otros productos, que van desde el ácido acético hasta la gasolina. La presión parcial del metanol, cuando llega al equilibrio una mezcla de 1.00 atm de CO y 2.00 atm de $H_2$, a 65°C, es 0.98 atm. Calcule la energía libre estándar de la reacción a 65°C.

$$CO(g) + 2\ H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$$

## Relación entre energía libre y constantes de equilibrio

53. ¿Cuál de las siguientes ecuaciones describe en forma correcta una ecuación en equilibrio?
a) $\Delta G = 0$ b) $\Delta G° = 0$ c) $\Delta G = \Delta G°$ d) $Q = 0$ e) $\ln K = 0$

54. Calcule la constante de equilibrio de la siguiente reacción, a 25°C, a partir de energías libres en estado estándar de combinación de átomos de reactivos y productos.

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$$

55. Calcule $K_p$ a 1000 K de la siguiente reacción. Describa las hipótesis que tuvo que hacer para poder calcularla.

$$2\,CH_4(g) \rightleftharpoons C_2H_6(g) + H_2(g)$$

56. Calcule la constante de equilibrio de la siguiente reacción a 25°C:

$$2\,HI(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,HCl(g) + I_2(s)$$

57. Calcule $\Delta H°$, $\Delta S°$ y $\Delta G°$ para las siguientes reacciones a 298 K. Con los datos que tenga calcule los valores de $K_a$ del ácido clorhídrico y del ácido acético. Compare los resultados de los cálculos con los datos de $K_a$ de la tabla 11.3, capítulo 11.

$$HCl(g) \rightleftharpoons H^+(ac) + Cl^-(ac)$$
$$CH_3CO_2H(ac) \rightleftharpoons H + (ac) + CH_3CO_2^-(ac)$$

58. Calcule $\Delta H°$, $\Delta S°$ y $\Delta G°$ para la siguiente reacción a 298 K. Con los datos que obtenga calcule el valor de $K_b$ para el amoniaco. Compare el resultado del cálculo con el valor de $K_b$ en el apéndice B.9.

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

## Dependencia entre la temperatura y las constantes de equilibrio

59. Se puede preparar el gas de agua haciendo reaccionar carbón al rojo vivo con vapor. Estime la temperatura a la que la constante de equilibrio de esta reacción es igual a 1.

$$C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$$

60. Calcule $\Delta H°$, $\Delta S°$, $\Delta G°$ y la constante de equilibrio para la siguiente reacción, a 25°C. Determine qué efecto tiene un aumento de la temperatura del sistema sobre la constante de equilibrio de la reacción.

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

61. ¿Qué sucede con la constante de equilibrio de la siguiente reacción cuando aumenta la temperatura?

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

62. ¿A qué temperatura aproximada la constante de equilibrio de la siguiente reacción se vuelve mayor que 1?

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

63. ¿Para cuáles de las siguientes reacciones aumenta la constante de equilibrio con la temperatura?
    a) $2\ H_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\ H_2O(g)$
    b) $2\ HCl(g) \rightleftarrows H_2(g) + Cl_2(g)$
    c) $2\ NH_3(g) \rightleftarrows N_2(g) + 3\ H_2(g)$
64. Calcule la constante de equilibrio de la siguiente reacción, a 25°C, 200°C, 400°C y 600°C. Explique las tendencias que observe. Suponga que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no cambian con la temperatura.

$$2\ SO_3(g) \rightleftharpoons 2\ SO_2(g) + O_2(g)$$

65. Calcule $\Delta H°$ y $\Delta S°$ de la siguiente reacción. Determine qué sucederá con la constante de equilibrio de esta reacción cuando aumente la temperatura.

$$Cu(s) + 2\ H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+}(ac) + H_2(g)$$

**Problemas integrados**

66. Para la siguiente reacción, $\Delta S°$ es favorable, aunque $\Delta H°$ no lo es.

$$CH_3OH(l) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$$

Suponga que el metanol hierve a la temperatura a la que $\Delta G°$ para esta reacción es igual a cero. Use los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ de la reacción a 25°C para estimar el punto de ebullición del metanol.

67. Use la ecuación que describe la relación entre $\Delta G$ y $\Delta G°$ de una reacción para trazar una gráfica de $\Delta G$ en función de ln $Q_c$ a 25°C para las siguientes reacciones, dentro de un intervalo de valores de $Q_c$ de $10^{-10}$ a $10^{10}$.

$$HOAc(ac) \xrightleftharpoons{H_2O} H^+(ac) + OAc^-(ac) \qquad \Delta G° = 27.1\ kJ$$

$$HCl(g) \xrightarrow{H_2O} H^+(ac) + Cl^-(ac) \qquad \Delta G° = -35.9$$

Explique el significado de la diferencia entre los puntos de cruce de las rectas que representan a los datos con los ejes horizontal y vertical.

68. A partir de los siguientes valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$, determine si cada una de las reacciones tiene $K > 1$ o $K < 1$ a 25°C. Si una reacción tiene $K < 1$, ¿a qué temperatura se vuelve $K$ mayor que 1? Explique por qué.
    a) $\Delta H° = 10\ kJ/mol_{reac}$; $\Delta S° = 30\ J/mol_{reac}\cdot K$
    b) $\Delta H° = 2\ kJ/mol_{reac}$; $\Delta S° = 100\ J/mol_{reac}\cdot K$
    c) $\Delta H° = -125\ kJ/mol_{reac}$; $\Delta S° = 80\ J/mol_{reac}\cdot K$
    d) $\Delta H° = -10\ kJ/mol_{reac}$; $\Delta S° = -30\ J/mol_{reac}\cdot K$

C A P Í T U L O

# 14

# CINÉTICA


14.1 Las fuerzas que controlan una reacción química
14.2 Cinética química
14.3 ¿Es constante la velocidad de reacción?
14.4 Velocidades de reacción instantáneas
14.5 Leyes de velocidad y constantes de velocidad
14.6 Una analogía física de los sistemas cinéticos
14.7 La ley de velocidad en función de la estequiometría de una reacción
14.8 Orden y molecularidad
14.9 Teoría de colisiones en las reacciones químicas
14.10 Los mecanismos de las reacciones químicas
14.11 Reacciones de orden cero
14.12 Determinación del orden de una reacción a partir de velocidades de reacción
14.13 La forma integrada de las leyes de velocidad de primero y segundo órdenes
14.14 Determinación del orden de una reacción con la forma integrada de las leyes de velocidad
14.15 Reacciones de primer orden respecto a dos reactivos
14.16 La energía de activación de las reacciones químicas
14.17 Catalizadores y velocidades de reacciones químicas
14.18 Determinación de la energía de activación de una reacción
14.19 Cinética de reacciones catalizadas por enzimas


## 14.1 LAS FUERZAS QUE CONTROLAN UNA REACCIÓN QUÍMICA

En la primera mitad de este libro, las reacciones químicas se consideraron en dos categorías: las que suceden y las que no suceden. Por ejemplo, dijimos que el sodio reacciona con el agua:

$$2\ Na(s) + H_2O(l) \rightarrow 2\ Na^+(ac) + 2\ OH^-(ac) + H_2(g)$$

mientras que el magnesio metálico no lo hace:

$$Mg(s) + H_2O(l) \not\rightarrow$$

En la segunda mitad del libro presentamos un punto de vista más complejo de las reacciones químicas. Al introducir la idea de que las reacciones químicas pueden llegar al equilibrio se puede formar un continuo de esas reacciones. En un extremo del continuo están aquellas reacciones que sólo se efectúan en un grado limitado. Reacciones como la siguiente están muy del lado de los reactivos:

$$HOAc(ac) + H_2O(l) \longleftarrow H_3O^+(ac) + OAc^-(ac) \qquad K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$

En el otro extremo están las reacciones que casi se completan.

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s) \quad K = 1.8 \times 10^{37}$$

En el capítulo anterior demostramos cómo se puede explicar, por medio de la termodinámica, por qué algunas reacciones se efectúan y otras no. Allí vimos que la termodinámica es un medio poderoso para deducir qué debe suceder (o qué no debe suceder) en una reacción química. Se adecua en forma ideal para contestar las preguntas que comienzan en la forma "¿qué sucede si . . . ?" Por ejemplo, de acuerdo con la termodinámica, el hidrógeno debe reaccionar con el oxígeno para formar agua.

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(g)$$

También establece que el óxido de hierro(III) debe reaccionar con el aluminio metálico para formar óxido de aluminio y hierro metálico.

$$Fe_2O_3(s) + 2\ Al(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2\ Fe(s)$$

En realidad, ambas reacciones pueden efectuarse. La primera la vemos al tocar con una llama un globo lleno de $H_2$ gaseoso. Podemos demostrar la segunda encendiendo una mezcla de $Fe_2O_3$ y aluminio en polvo.

Esto no quiere decir que el $H_2$ y el $O_2$ exploten en forma espontánea, en llamas, en el momento de mezclar los gases. En ausencia de una chispa, se pueden guardar mezclas de $H_2$ y $O_2$ durante años, sin que haya cambio detectable. Tampoco quiere decir que se deba poner mucha atención para evitar que se toquen el $Fe_2O_3$ y el aluminio metálico porque vaya a presentarse una reacción violenta. En ausencia de una fuente de calor, las mezclas de $Fe_2O_3$ y aluminio en polvo son tan estables, que se venden en paquetes de 25 kg con el nombre comercial de Termita.

Es un error olvidar que la termodinámica nunca puede decir qué sucederá. Sólo nos puede decir qué debería o podría suceder. Las reacciones que se comportan como lo predice la termodinámica, se dice que están bajo **control termodinámico**. No es de sorprender, desde el punto de vista termodinámico, que el potasio metálico explote en llamas al ponerlo en contacto con el agua.

$$2\ K(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ K^+(ac) + 2\ OH^-(ac) + H_2(g) \quad \Delta G^0 = -406.77\ kJ/mol_{reac}$$

Hay otras reacciones de las que se dice que están bajo **control cinético**. De acuerdo con la termodinámica, tales reacciones deben suceder, pero su velocidad es muy lenta. Como ejemplo de reacciones que se efectúan bajo control cinético están aquellas en las que arden el azufre elemental y sus compuestos:

$$S_8(s) + 8\ O_2(g) \longrightarrow 8\ SO_2(g)$$
$$CS_2(g) + 3\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ SO_2(g)$$
$$2\ H_2S(g) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(g) + 2\ SO_2(g)$$

La termodinámica establece que las reacciones deberían llegar al $SO_3$ y no al $SO_2$, porque el $SO_3$ es más estable que el $SO_2$. Sin embargo, bajo condiciones normales esas reacciones se detienen, irremisiblemente, en el $SO_2$, porque la reacción entre el $SO_2$ y el $O_2$ para formar el $SO_3$ es lentísima.

Para comprender bien las reacciones químicas necesitamos combinar lo que establece la termodinámica con estudios de los factores que influyen sobre las velocidades de las reacciones químicas. Esos factores están en el campo de la *cinética química* (de una raíz griega que significa "mover"), y serán el tema de este capítulo.

**Pregunta de repaso**
De acuerdo con la termodinámica, el carbono en forma de grafito es más estable que en forma de diamante, bajo condiciones normales. ¿Por qué no hay que preocuparse porque el diamante de un anillo se convierta en grafito?

## 14.2 CINÉTICA QUÍMICA

La **cinética química** se puede definir como el estudio de las siguientes preguntas:

- ¿Cuál es la velocidad con la que los reactivos se convierten en productos en una reacción?
- ¿Qué factores influyen sobre la velocidad de una reacción?
- ¿Cuál es el orden de los pasos, o el mecanismo, de la conversión de los reactivos en los productos?

Como vimos en el capítulo 10, con el término *velocidad* se describe el cambio de cantidad de sustancia por unidad de tiempo. Por ejemplo, la velocidad a la que son vendidos los autos es igual al número de veces que cambian de dueño dividido entre el periodo durante el cual se cuenta este número. La velocidad a la que un objeto viaja a través del espacio es la distancia recorrida por unidad de tiempo, como millas por hora o kilómetros por segundo.

En cinética química, la distancia recorrida es el cambio en la concentración de uno de los componentes de la reacción. En consecuencia, la velocidad de una reacción es el cambio en la concentración de uno de los reactivos o de los productos, $\Delta(X)$, durante determinado periodo, $\Delta t$:

$$\text{Velocidad} = \frac{(X)_{\text{final}} - (X)_{\text{inicial}}}{t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}} = \frac{\Delta(X)}{\Delta t}$$

Ludwig Wilhemy, profesor de física de la Universidad de Heidelberg, hizo uno de los primeros experimentos de cinética, en 1850. Estudió la velocidad con la que reacciona la sacarosa, o azúcar de caña, con un ácido para formar una mezcla de fructosa y glucosa, que hoy llamamos azúcar invertida:

$$\text{Sacarosa}\,(ac) + H_3O^+(ac) \longrightarrow \underbrace{\text{glucosa}(ac) + \text{fructosa}(ac)}_{\textit{azúcar invertida}}$$

Encontró que la velocidad con la que se consume la sacarosa en la reacción es directamente proporcional a su concentración, cuando se mantienen constantes el pH y la temperatura de la reacción. Por consiguiente, la velocidad de la reacción, en cualquier momento, se puede describir

mediante la siguiente ecuación, en la que $k$ es una constante de proporcionalidad, y (sacarosa) es la concentración de sacarosa, expresada en moles por litro en ese momento. Los paréntesis de la sacarosa representan la concentración molar en cualquier momento de la reacción. Los corchetes en la sacarosa, [sacarosa], indican la concentración cuando se ha establecido el equilibrio.

$$\text{Velocidad} = k(\text{sacarosa})$$

Como la concentración de sacarosa disminuye a medida que se consume en la reacción, la velocidad de reacción disminuye en forma paulatina.

## 14.3 ¿ES CONSTANTE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN?

Con frecuencia, en las titulaciones ácido–base se usa fenolftaleína como indicador del punto final, como se ve en la figura 14.1. Sin embargo, puede ser que el lector no haya visto lo que sucede cuando una solución que contiene fenolftaleína, en presencia de un exceso de base, se deja reposar durante algunos minutos. Aunque al principio esa solución tiene un color rosado, poco a poco se vuelve incolora, a medida que la fenolftaleína reacciona con el ion $OH^-$ en una solución muy básica.

**FIGURA 14.1** Titulación ácido–base con fenolftaleína como indicador.

La tabla 14.1 muestra lo que sucede a la concentración de fenolftaleína en una solución cuya concentración inicial es de 0.00500 $M$ de fenolftaleína y 0.61 $M$ de iones $OH^-$, a 25°C. Como se puede ver, cuando se grafican los datos en la figura 14.2, la concentración de fenolftaleína disminuye en un factor de 10 en un periodo de unos 230 segundos. Como la concentración de $OH^-$ es tan grande en relación con la de fenolftaleína, la rapidez de reacción sólo depende de la concentración de la fenolftaleína.

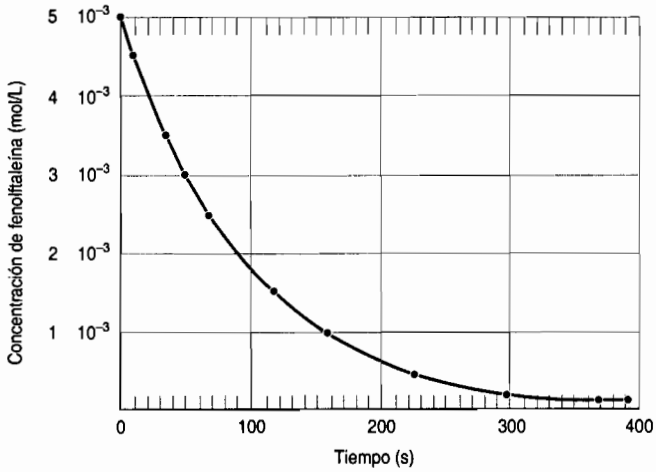



**FIGURA 14.2** Gráfica de la concentración de la fenolftaleína en función del tiempo, para la reacción entre el indicador ácido–base y un exceso de iones $OH^-$.

Para determinar la velocidad de reacción durante cualquier periodo, se divide el cambio de concentración de fenolftaleína, (en las ecuaciones pondremos PHTH en vez de "fenolftaleína") entre el intervalo del tiempo durante el cual ocurre. Como se consume fenolftaleína, el cambio de concentración Δ(PHTH), es un número negativo. La concentración de fenolftaleína es menor al final del intervalo de tiempo que al principio del mismo. Por convención, los datos de velocidad se expresan como números positivos. Cuando se usa un reactivo para expresar la velocidad se debe agregar, en consecuencia, un signo negativo a la ecuación que define la velocidad de reacción.

$$\text{Velocidad} = \frac{\Delta(\text{PHTH})}{\Delta t}$$

**TABLA 14.1 Datos experimentales de la reacción entre la fenolftaleína y un exceso de base**

| *Concentración de la fenolftaleína (M)* | *Tiempo (s)* |
|---|---|
| 0.00500 | 0.0 |
| 0.00450 | 10.5 |
| 0.00400 | 22.3 |
| 0.00350 | 35.7 |
| 0.00300 | 51.1 |
| 0.00250 | 69.3 |
| 0.00200 | 91.6 |
| 0.00150 | 120.4 |
| 0.00100 | 160.9 |
| 0.000500 | 230.3 |
| 0.000250 | 299.6 |
| 0.000150 | 350.7 |
| 0.000100 | 391.2 |

**Pregunta de repaso**
Determine, con la tabla 14.1, cuánto tiempo se requiere para que baje la concentración de fenolftaleína de 0.00300 *M* a 0.00250 *M*, un cambio de 0.00050 *M*. Determine el tiempo necesario para que la concentración baje de 0.00100 *M* a 0.000500 *M*, también un cambio de 0.00050 *M*. A medida que prosigue la reacción, ¿qué pasa con el tiempo necesario para que la concentración cambie en 0.00050 *M*? según prosigue la reacción, ¿qué sucede con la velocidad de reacción?

## Ejercicio 14.1

Use los datos de la tabla 14.1 para calcular la velocidad con la que reacciona la fenolftaleína con el ion $OH^-$ durante cada uno de los siguientes periodos.

a) Durante el primer intervalo de tiempo, cuando la concentración de fenolftaleína baja de 0.00500 *M* a 0.00450 *M*.
b) Durante el segundo intervalo, cuando la concentración baja de 0.00450 *M* a 0.00400 *M*.
c) Durante el tercer intervalo, cuando la concentración baja de 0.0040 *M* a 0.00350 *M*.

**Solución**
La velocidad de reacción es igual al cambio de concentración de fenolftaleína dividido entre el tiempo durante el cual se efectúa.

a) Durante el primer periodo, la velocidad de reacción resulta ser de $4.8 \times 10^{-5}$ moles por litro por segundo.

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta(X)}{\Delta t} = \frac{(0.00450\ M) - (0.00500\ M)}{(10.5 - 0\ \text{s})} = 4.8 \times 10^{-15}\ M/\text{s}$$

b) Durante el segundo periodo, la velocidad de reacción es un poco menor.

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta(X)}{\Delta t} = \frac{(0.00400\ M) - (0.00450\ M)}{(22.3 - 10.5\ \text{s})} = 4.2 \times 10^{-15}\ M/\text{s}$$

c) Durante el tercer periodo, la velocidad de reacción es todavía menor.

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta(X)}{\Delta t} = \frac{(0.00350\ M) - (0.00400\ M)}{(35.7 - 22.3\ \text{s})} = 3.7 \times 10^{-15}\ M/\text{s}$$

## 14.4 VELOCIDADES DE REACCIÓN INSTANTÁNEAS

El ejercicio 14.1 ilustra algo importante: la velocidad de la reacción entre la fenolftaleína y el ion $OH^-$ no es constante; cambia con el tiempo. Como en la mayor parte de las reacciones, la velocidad de reacción disminuye en forma gradual a medida que se consumen los reactivos.

La velocidad de reacción no sólo cambia de un periodo al siguiente, sino que cambia en forma continua. Esto quiere decir que cambia mientras se está midiendo. Para reducir al mínimo el error causado por esto en las mediciones, parece adecuado medir la velocidad de reacción en periodos cortos en comparación con el tiempo en que se lleva a cabo la reacción. Por ejemplo, podríamos tratar de medir el cambio infinitamente pequeño de concentración, $d(X)$, que se efectúa

durante un intervalo infinitesimalmente corto de tiempo, *dt*. Si el intervalo de tiempo de la medición es muy corto,

$$-\frac{\Delta(X)}{\Delta t} = \frac{d(X)}{dt}$$

A la relación de esas cantidades se le llama **velocidad instantánea de reacción.**

$$\text{Velocidad} = -\frac{d(X)}{dt}$$

Se puede calcular la velocidad instantánea de reacción mediante una gráfica de la concentración de uno de los componentes de la reacción en función del tiempo. La figura 14.3 muestra cómo se puede calcular la velocidad instantánea, para el caso de la fenolftaleína y un exceso de base. En cualquier momento, la velocidad de reacción es igual a la pendiente de una tangente a la curva en el punto que representa a ese momento.

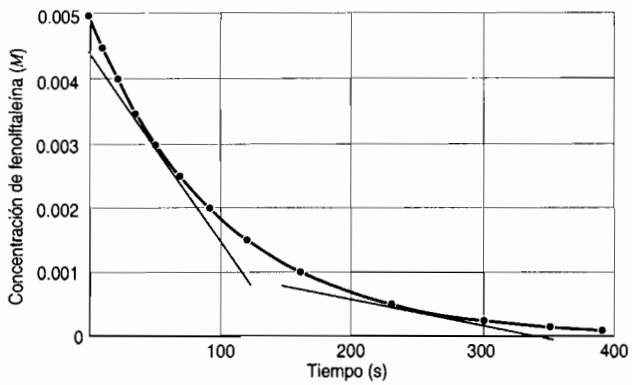



**FIGURA 14.3** Se puede calcular la velocidad instantánea de reacción en cualquier momento, a partir de la pendiente de la tangente de la gráfica de concentración en función del tiempo. Por ejemplo, en un punto 50 s después de iniciada la reacción, la velocidad instantánea de reacción es de $2.7 \times 10^{-5}$ mol por litro por segundo. En un punto a 250 s del inicio de la reacción, la velocidad instantánea de ésta es de $4.1 \times 10^{-6}$ mol por litro por segundo.

La velocidad instantánea de reacción se puede medir en cualquier momento, desde que quedan mezclados los reactivos hasta que se alcanza el equilibrio. La *velocidad instantánea inicial de reacción* es la que se mide en el momento en que se mezclan los reactivos.

**Pregunta de repaso**

¿Qué problema se tiene al usar un valor grande de *dt* cuando se determine la velocidad de una reacción con la siguiente ecuación?

$$\text{Velocidad} = -\frac{d(X)}{dt}$$

## 14.5 LEYES DE VELOCIDAD Y CONSTANTES DE VELOCIDAD

Se obtiene un resultado interesante cuando se calcula la velocidad instantánea de reacción en distintos puntos de la curva de la figura 14.3. En cualquiera de ellos, la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de la fenolftaleína en ese momento.

$$\text{Velocidad} = k(\text{fenolftaleína})$$

Ya que esta ecuación es una ley experimental que describe la velocidad de la reacción, se llama **ley de velocidad** de la reacción. A la constante de proporcionalidad, $k$, se le llama **constante de velocidad**.

**Pregunta de repaso**
Aplique la ley de velocidad para la reacción entre fenolftaleína y exceso de base para explicar por qué se desacelera en forma gradual la velocidad de reacción.

## Ejercicio 14.2

Calcule la constante de velocidad de la reacción entre la fenolftaleína y el ion $OH^-$, si la velocidad instantánea de reacción es $2.5 \times 10^{-5}$ mol/L·s cuando la concentración de fenolftaleína es 0.00250 *M*.

**Solución**
Comenzaremos con la ley de velocidad de reacción.

$$\text{Velocidad} = k(\text{fenolftaleína})$$

A continuación sustituimos la velocidad de reacción que conocemos, y la concentración de fenolftaleína dentro de la ecuación:

$$2.5 \times 10^{-5} \frac{\text{mol/L}}{\text{s}} = k(0.00250 \text{ mol/L})$$

Al despejar la constante de velocidad se llega al siguiente resultado:

$$k = 0.010 \text{ s}^{-1}$$

## Ejercicio 14.3

Use la constante de velocidad para la reacción entre la fenolftaleína y el ion $OH^-$ para calcular la velocidad inicial instantánea de la reacción, para los datos de la tabla 14.1.

**Solución**
Al sustituir la constante de velocidad obtenida en el ejercicio anterior, y la concentración inicial de la fenolftaleína en la ley de velocidad para la reacción se obtiene el siguiente resultado:

$$\begin{aligned}\text{Velocidad} &= k(\text{fenolftaleína}) \\ &= (0.010\ s^{-1})(0.00500 \text{ mol/L}) = 5.0 \times 10^{-5} \frac{\text{mol/L}}{\text{s}}\end{aligned}$$

Como la velocidad de reacción es el cambio de concentración de fenolftaleína dividido entre el tiempo en el que se efectúa, sus unidades son moles por litro por segundo. En vista de que la cantidad de moles de fenolftaleína por litro es la molaridad de la solución, las unidades de la velocidad también pueden ser las de cambio de molaridad por segundo: *M*/s.

**Pregunta de repaso**
Describa la diferencia entre la *velocidad* de una reacción química y la *constante de velocidad*. ¿Cómo varían la velocidad y la constante de velocidad con respecto a la concentración y al tiempo?

## 14.6 UNA ANALOGÍA FÍSICA DE LOS SISTEMAS CINÉTICOS

Se puede formar un modelo físico de la cinética de una reacción química con una bureta de 50 mL y 30 cm de tubo capilar, como se ve en la figura 14.4. La bureta se llena de agua, y el volumen de agua se anota en función del tiempo, a medida que pasa el agua en forma gradual por el capilar. En la tabla 14.2 se muestran algunos datos obtenidos con este aparato.

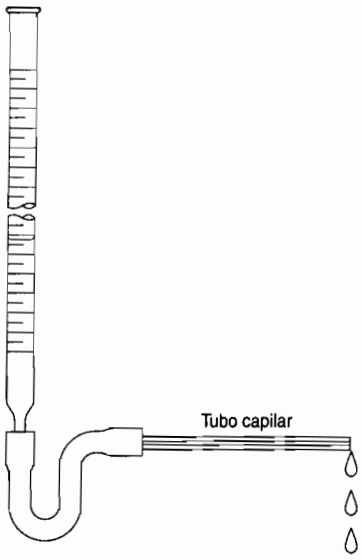



**FIGURA 14.4** La velocidad de paso del agua por el tubo capilar, desde la bureta, depende del diámetro interno del capilar.

**TABLA 14.2 Volumen del agua en la bureta en función del tiempo**

| *Volumen de agua en la bureta (mL)* | *Tiempo (s)* |
|---|---|
| 50 | 0 |
| 40 | 19 |
| 30 | 42 |
| 20 | 72 |
| 10 | 116 |
| 0 | 203 |

En la figura 14.5 se ve la gráfica del volumen de agua en la bureta en función del tiempo. Esta gráfica se parece a las de concentración de fenolftaleína en función del tiempo, en las figuras 14.2 y 14.3. La velocidad promedio con la que salen los primeros 10 mL de agua de la bureta es 0.53 mL por segundo.

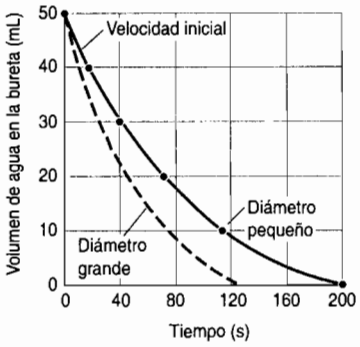



**FIGURA 14.5** Gráfica del volumen de agua indicado en la bureta de la figura 14.4 en función del tiempo. La línea gruesa representa el paso del agua por un tubo de diámetro pequeño, y la punteada representa el flujo por un tubo de diámetro mayor.

$$\text{Primeros 10 mL} \qquad \text{Velocidad} = -\frac{(40 - 50)\ \text{mL}}{(19 - 0)\ \text{s}} = 0.53\ \text{mL/s}$$

Pero la velocidad promedio disminuye en forma constante en las porciones segunda, tercera, cuarta y quinta, cada una de 10 mL.

$$\text{Segundos 10 mL} \qquad \text{Velocidad} = -\frac{(30 - 40)\ \text{mL}}{(42 - 19)\ \text{s}} = 0.43\ \text{mL/s}$$

$$\text{Terceros 10 mL} \qquad \text{Velocidad} = -\frac{(20 - 30)\ \text{mL}}{(72 - 42)\ \text{s}} = 0.33\ \text{mL/s}$$

$$\text{Cuartos 10 mL} \qquad \text{Velocidad} = -\frac{(10 - 20)\ \text{mL}}{(116 - 72)\ \text{s}} = 0.23\ \text{mL/s}$$

$$\text{Quintos 10 mL} \qquad \text{Velocidad} = -\frac{(0 - 10)\ \text{mL}}{(203 - 116)\ \text{s}} = 0.11\ \text{mL/s}$$

Si la velocidad con la que se escapó el agua de la bureta fuera constante, calcularíamos la velocidad en cualquier momento y obtendríamos la misma respuesta. Pero esa velocidad depende de la presión que impulsa al agua a pasar por el tubo. A medida que disminuye la altura de la columna de agua en la bureta, sobre el agua del tubo capilar se ejerce menos presión y el agua pasa con más lentitud por él.

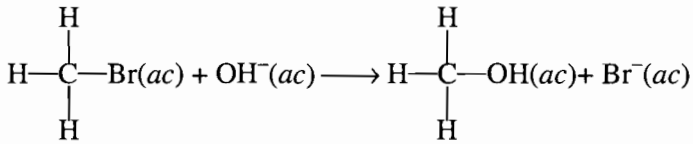
**Pregunta de repaso**
Explique por qué la velocidad a la que se vacía la bureta es constante cuando una fuente de aire comprimido se conecta a la parte superior de la bureta.

En lugar de calcular la velocidad promediada en un periodo de 20 s o de 80 s, sería mejor graficar los datos, trazar una curva continua por los puntos y a continuación calcular la velocidad instantánea, determinando la pendiente de una tangente a la curva en el punto que interese.

Supongamos que se remplaza el tubo capilar de la figura 14.4 por uno parecido de la misma longitud, pero con diámetro interno, o *calibre*, mayor. Ahora se requiere menor presión hidrostática para forzar al agua por el capilar. En consecuencia, si el volumen inicial del agua en la bureta es igual, aumentará la rapidez de flujo en el capilar de mayor calibre. El mayor calibre del capilar corresponde a una reacción química rápida, y el diámetro menor corresponde a una reacción química lenta. Como las velocidades de ambos procesos cambian, la única forma de compararlas es medirlas en el mismo instante (véase Fig. 14.5). Una forma cómoda de hacerlo es comparar las velocidades iniciales.

## 14.7 LA LEY DE VELOCIDAD EN FUNCIÓN DE LA ESTEQUIOMETRÍA DE UNA REACCIÓN

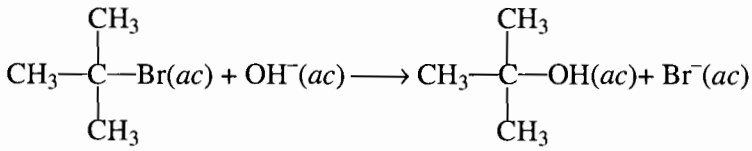
Christopher Ingold y sus colaboradores en la Universidad de Londres estudiaron, en la década de 1930, la cinética de reacciones de sustitución como la siguiente:



Su resultado fue que la velocidad de reacción es proporcional a las concentraciones de ambos reactivos.

$$\text{Velocidad} = k(CH_3Br)(OH^-)$$

Cuando efectuaron una reacción parecida con un reactivo un poco diferente, llegaron a los mismos resultados:



Pero ahora la rapidez de reacción era proporcional a la concentración de sólo uno de los reactivos:

$$\text{Velocidad} = k((CH_3)_3CBr)$$

Estos resultados ilustran algo importante: *No se puede deducir una ley de velocidad de una reacción a partir de la estequiometría de la reacción; se debe determinar en forma experimental.* A veces, la ley de velocidad coincide con lo que cabe esperar, de acuerdo con la estequiometría de la reacción. Por ejemplo, en la ecuación balanceada de la siguiente reacción intervienen dos moléculas de HI y la ley de la velocidad en este caso es función de $(HI)^2$.

$$2\ HI(g) \longrightarrow H_2(g) + I_2(g) \qquad \text{Velocidad} = k(HI)^2 = -\frac{\Delta(HI)}{\Delta t}$$

Sin embargo, a veces la ley de velocidad no se apega a la estequiometría. Por ejemplo, de acuerdo con la estequiometría de la descomposición del $N_2O_5$, cabría esperar que la ley de velocidad fuera proporcional a $(N_2O_5)^2$. Sin embargo, la ley observada es proporcional a $(N_2O_5)$.

$$2\ N_2O_5(g) \longrightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g) \qquad \text{Velocidad} = k\ (N_2O_5) = -\frac{\Delta(N_2O_5)}{\Delta t}$$

Obsérvese que desaparecen 2 moles de $N_2O_5$ por cada mol de oxígeno formado y por cada 4 moles de $NO_2$ que se forman. Por consiguiente, las relaciones entre la velocidad de desaparición de $N_2O_5$ y las velocidades de formación de $O_2$ y $NO_2$ son

$$-\frac{\Delta(N_2O_5)}{\Delta t} = 2\frac{\Delta(O_2)}{\Delta t} \qquad \text{y} \qquad -\frac{\Delta(N_2O_5)}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta(NO_2)}{\Delta t}$$

**Pregunta de repaso**
¿Cuál es la relación entre la velocidad de desaparición de HI y la velocidad de formación de $H_2$ en la siguiente reacción?

$$2\ HI(g) \longrightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

La velocidad de desaparición de HI, ¿es mayor, menor o igual a la velocidad de formación de $H_2$?

## 14.8 ORDEN Y MOLECULARIDAD

Algunas reacciones se efectúan en un solo paso. Un buen ejemplo de reacciones en un paso es la transferencia de un átomo de cloro del $ClNO_2$ al NO para formar $NO_2$ y ClNO:

$$ClNO_2(g) + NO(g) \longrightarrow NO_2(g) + ClNO(g)$$

Hay otras reacciones que se efectúan en varios pasos individuales. Por ejemplo, el $N_2O_5$ se descompone en $NO_2$ y $O_2$ mediante un mecanismo de tres pasos:

| | |
|---|---|
| Paso 1 | $N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2 + NO_3$ |
| Paso 2 | $NO_2 + NO_3 \rightarrow NO_2 + NO + O_2$ |
| Paso 3 | $NO + NO_3 \rightarrow 2\ NO_2$ |

Los pasos de una reacción se clasifican en términos de su **molecularidad**, que es la cantidad de moléculas que se consumen en ese paso. Cuando se consume una sola molécula, se dice que el paso es **unimolecular**. Cuando se consumen dos moléculas, es **bimolecular**.

### Ejercicio 14.4

Determine la molecularidad de cada paso de la descomposición de $N_2O_5$ para formar $NO_2$ y $O_2$.

**Solución**
Todo lo que hay que hacer es contar la cantidad de moléculas que se consumen en cada paso de la reacción. Así, resulta que el primer paso es unimolecular, y los otros dos son bimoleculares.

| | |
|---|---|
| Paso 1 | $N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2 + NO_3$ (unimolecular) |
| Paso 2 | $NO_2 + NO_3 \rightarrow NO_2 + NO + O_2$ (bimolecular) |
| Paso 3 | $NO + NO_3 \rightarrow 2\ NO_2$ (bimolecular) |

También se pueden clasificar las reacciones de acuerdo con su **orden**. La descomposición del $N_2O_5$ es una **reacción de primer orden,** porque la velocidad de la reacción depende de la concentración del $N_2O_5$ elevada a la primera potencia.

$$\text{Velocidad} = k(N_2O_5)$$

La descomposición del HI es una **reacción de segundo orden,** porque la velocidad de reacción depende de la concentración de HI elevada a la segunda potencia.

$$\text{Velocidad} = k(\text{HI})^2$$

Cuando la velocidad de una reacción depende de más de un reactivo, se clasifica la reacción en términos del orden para cada reactivo. El orden general es la suma de los órdenes de los reactivos individuales.

En general, para una reacción

$$A + B \longrightarrow C + D$$

la ley de velocidad se expresa en función de las concentraciones de los reactivos, elevada cada una a un exponente. El exponente expresa el orden de la reacción con respecto al reactivo en particular. Así, para la reacción general anterior,

$$\text{Velocidad} = k(A)^m(B)^n$$

siendo $k$ la constante de velocidad para la reacción, $m$ el orden respecto a $A$ y $n$ el orden respecto a $B$. El orden general de la reacción es igual a $m + n$.

## Ejercicio 14.5

Clasifique el orden de la reacción entre NO y $O_2$ para formar $NO_2$.

$$2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$$

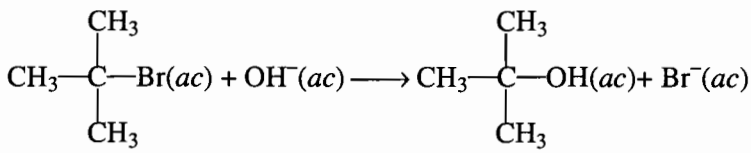
La ley de velocidad de esta reacción, determinada en forma experimental, es

$$\text{Velocidad} = k(\text{NO})^2(O_2)$$

**Solución**

La reacción es de primer orden en $O_2$, de segundo orden en NO y de tercer orden en general.

Cuando la velocidad de una reacción no depende de la concentración de uno o varios reactivos, se dice que es una reacción de **orden cero.**[1] Por ejemplo, la ley de velocidad para la siguiente reacción, es de primer orden en $(CH_3)_3CBr$ y de orden cero en el ion $OH^-$.




$$\text{Velocidad} = k\ ((CH_3)_3CBr)^1(OH-)^0 = k((CH_3)_3CBr)$$

[1] En una reacción de orden cero, su velocidad depende, en forma literal, de la concentración del reactivo elevada a la potencia cero. Como cualquier cantidad elevada a la potencia cero es igual a 1, la concentración del reactivo no tiene efecto sobre la velocidad de la reacción.

Es importante tener presente la diferencia entre la molecularidad y el orden de una reacción. La molecularidad de una reacción, o de un paso de ella, describe qué sucede a nivel molecular. El orden de una reacción describe qué sucede a escala macroscópica. El orden de una reacción se determina en forma experimental vigilando cómo aparecen los productos y cómo desaparecen los reactivos. La molecularidad de la reacción es algo que se deduce para explicar los resultados experimentales.

## 14.9 TEORÍA DE COLISIONES EN LAS REACCIONES QUÍMICAS

Con la **teoría de colisiones**, o choques, en las reacciones químicas, que se presentó en la sección 10.4, se puede explicar las leyes observadas de velocidad en reacciones tanto en uno como en varios pasos. En esa teoría se supone que la velocidad de cualquier paso de una reacción depende de la frecuencia de los choques entre las partículas que intervienen en ese paso.

La figura 14.6 muestra la base para comprender las implicaciones de la teoría de choques en reacciones simples, en una etapa, como la siguiente:

$$ClNO_2(g) + NO(g) \longrightarrow NO_2(g) + ClNO(g)$$

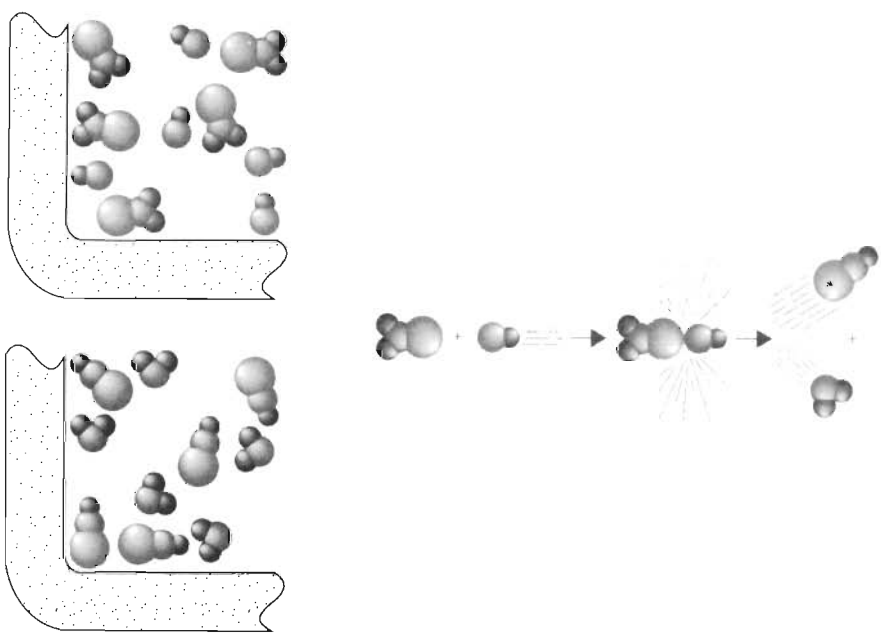


**FIGURA 14.6** "Instantánea" de una pequeña parte de un recipiente, donde reaccionan $ClnO_2$ y NO para formar $NO_2$ y ClNO. En la teoría de colisiones en las reacciones se supone que las moléculas deben chocar para que reaccionen. Todo lo que incremente la frecuencia de choques aumenta la velocidad de reacción, por lo que ésta debe ser proporcional a las concentraciones de los dos reactivos que se consumen en este caso.

En la teoría cinético–molecular se supone que la cantidad de choques por segundo, en un gas, depende de la cantidad de partículas por litro. Así, la velocidad con la que se forman el $NO_2$ y el ClNO en la reacción debe ser directamente proporcional a las concentraciones, tanto del $ClNO_2$ como del NO.

$$\text{Velocidad} = k(ClNO_2)(NO)$$

La teoría de colisiones parece indicar que la velocidad de cualquier paso en una reacción es proporcional a las concentraciones de los reactivos que se consumen en ese paso. Por tanto, la ley de velocidad para reacciones en un paso debe concordar con la estequiometría de la reacción. Por ejemplo, la siguiente reacción se efectúa en un solo paso:

$$CH_3Br(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow CH_3OH(ac) + Br^-(ac)$$

Cuando las moléculas de reactivo chocan y tienen la orientación correcta, cada ion $OH^-$ puede donar un par de electrones no enlazados al átomo de carbono del centro de la molécula de $CH_3Br$, como se ve en la figura 14.7. Cuando esto sucede, se forma un enlace carbono–oxígeno al mismo tiempo que se rompe el enlace carbono–bromo. El resultado neto de la reacción es la sustitución de un ion $OH^-$ por un ion $Br^-$. Como la reacción sucede en un solo paso, que implica choques entre los dos reactivos, su velocidad es proporcional a la concentración de ambos reactivos.

$$\text{Velocidad} = k(CH_3Br)(OH^-)$$

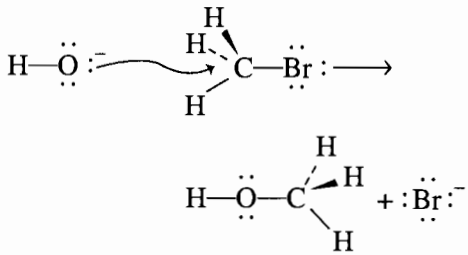


**FIGURA 14.7** La reacción entre el $CH_3Br$ y el ion $OH^-$ se efectúa en un solo paso, que consiste en el ataque del átomo de carbono por parte del ion $OH^-$. Durante la reacción se forma un enlace carbono–oxígeno, al mismo tiempo que se rompe el enlace carbono–bromo.

No todas las reacciones se efectúan en un solo paso. La siguiente reacción se efectúa en tres etapas, como se ve en la figura 14.8.

$$(CH_3)_3CBr(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow (CH_3)_3COH(ac) + Br^-(ac)$$

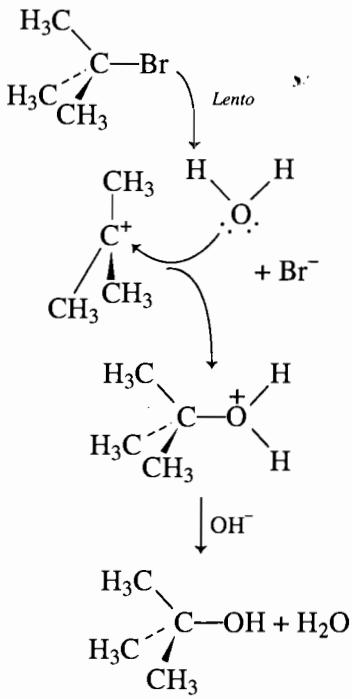
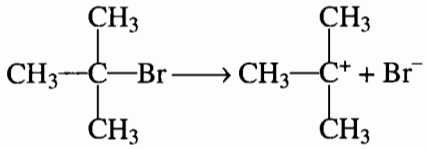


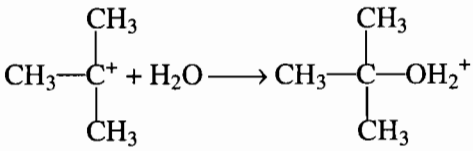

**FIGURA 14.8** La reacción entre el $(CH_3)_3CBr$ y el ion $OH^-$ tiene un mecanismo muy distinto de la del $CH_3Br$. En el primer paso se rompe el enlace carbono–bromo para formar un ion $(CH_3)_3C^+$ con carga positiva y un ion $Br^-$. A continuación se combina el ion $(CH_3)_3C^+$ con agua y forma un compuesto intermedio que cede un ion $H^+$ a otro ion $OH^-$ para formar $(CH_3)_3COH$ y agua.

En el primer paso, la molécula de $(CH_3)_3CBr$ se disocia en un par de iones:



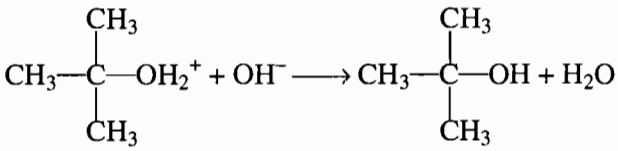
Primer paso

A continuación, el ion $(CH_3)_3C^+$ reacciona con agua, en un segundo paso.



Segundo paso

Después, el producto de la reacción cede un protón, ya sea al ion $OH^-$ o al agua, en el paso final.



Tercer paso

El segundo y el tercer pasos en la reacción son mucho más rápidos que el primero.

| | |
|---|---|
| $(CH_3)_3CBr \longrightarrow (CH_3)_3C^+ + Br^-$ | Paso lento |
| $(CH_3)_3C^+ + H_2O \longrightarrow (CH_3)_3COH_2^+$ | Paso rápido |
| $(CH_3)_3COH_2^+ + OH^- \longrightarrow (CH_3)_3COH + H_2O$ | Paso rápido |

La velocidad total de esta reacción es más o menos igual a la velocidad del primer paso. Ese paso se llama, por consiguiente, **paso limitante de velocidad**, porque en forma literal limita la velocidad con la que se pueden formar los productos de la reacción. En vista de que en el paso limitante de velocidad sólo interviene un reactivo, la velocidad general de la reacción sólo es proporcional a la concentración de ese reactivo.

$$\text{Velocidad} = k((CH_3)_3CBr)$$

Así, para esta reacción, la ley de velocidad es distinta de la que cabría esperar de acuerdo con su estequiometría. Aunque en la reacción se consumen tanto $(CH_3)_3CBr$ como $OH^-$, su velocidad es proporcional sólo a la concentración de $(CH_3)_3CBr$.

Se pueden explicar las leyes de velocidad de las reacciones químicas con las siguientes reglas generales.

- La velocidad en cualquier paso en una reacción es directamente proporcional a las concentraciones de los reactivos consumidos en ese paso.
- La ley general de velocidad de una reacción está determinada por la secuencia de pasos, que es el **mecanismo** con el que los reactivos se convierten en productos de la reacción.
- La ley general de velocidad de una reacción está determinada por la ley de velocidad del paso más lento de la reacción.

## 14.10 LOS MECANISMOS DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

¿Qué sucede cuando el primer paso en una reacción de varias etapas no es el paso que limita la velocidad? Veamos, por ejemplo, la reacción del NO con el $O_2$ para formar $NO_2$:

$$2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$$

En la reacción interviene un mecanismo de dos pasos. El primero es una reacción bastante rápida en la que se combina un par de moléculas de NO para formar un dímero, $N_2O_2$. El producto de este paso pasa a continuación por una reacción mucho más lenta, en la que se combina con el $O_2$ para formar un par de moléculas de $NO_2$.

$$\begin{array}{ll} \text{Paso 1} & 2\ NO \rightleftharpoons N_2O_2 \text{ (rápido)} \\ \text{Paso 2} & N_2O_2 + O_2 \longrightarrow 2\ NO_2 \text{ (lento)} \end{array}$$

El efecto neto de esas reacciones es la transformación de dos moléculas de NO y una de $O_2$ en un par de moléculas de $NO_2$.

$$\begin{array}{rl} 2\ NO \rightleftharpoons N_2O_2 & \\ N_2O_2 + O_2 \longrightarrow 2\ NO_2 & \text{paso limitante de la velocidad} \\ \hline 2\ NO + O_2 \longrightarrow 2\ NO_2 & \end{array}$$

En esta reacción, el segundo es el paso limitante de la velocidad. Independientemente de lo rápido que sea el primer paso, la reacción general no puede ser más rápida que el segundo paso. Como hemos visto, la velocidad de cualquier paso de una reacción es directamente proporcional a las concentraciones de los reactivos que se consumen en ese paso. Para el segundo paso de la reacción que nos ocupa, la ley de velocidad es, en consecuencia, proporcional a las concentraciones, tanto del $N_2O_2$ como del $O_2$.

$$\text{Paso 2} \quad \text{Velocidad}_{2^a} = k(N_2O_2)(O_2)$$

Como el primer paso en la reacción es mucho más rápido, la velocidad general de la reacción es, más o menos, igual a la velocidad del paso limitante de velocidad, que en este caso es el segundo.

$$\text{Velocidad}_{\text{general}} \approx k(N_2O_2)(O_2)$$

Esta ley de velocidad no es muy útil, porque es difícil medir las concentraciones de las especies llamadas intermedias o intermediarias que, como el $N_2O_2$, se forman y consumen al mismo tiempo en la reacción. Sería mejor contar con una ecuación que relacionara la velocidad general de reacción con las concentraciones de los reactivos originales.

Aprovechemos que el primer paso en esta reacción es de equilibrio:

$$\text{Paso 1} \quad 2\ NO \rightleftharpoons N_2O_2$$

Según la teoría de choques, la velocidad de la reacción directa debe depender de la concentración del NO elevada a la segunda potencia.

$$\text{Paso 1} \quad \text{Velocidad}_{\text{directa}} = k_f(NO)^2$$

Sin embargo, la velocidad de la reacción inversa sólo depende de la concentración de $N_2O_2$.

$$\text{Paso 1} \quad \text{Velocidad}_{\text{inversa}} = k_r(N_2O_2)$$

Ya que el primer paso de la reacción es mucho más rápido que el segundo, debe llegar al equilibrio. Cuando eso sucede, las velocidades directa e inversa del primer paso son iguales.

$$k_f(NO)^2 = k_r(N_2O_2)$$

Reacomodaremos la ecuación para despejar uno de los términos que aparecen en la ley de velocidad para el segundo paso de la reacción:

$$(N_2O_2) = \frac{k_f}{k_r}(NO)^2$$

Sustituyendo esta ecuación del $(N_2O_2)$ en la ley de velocidad del segundo paso se obtiene el siguiente resultado:

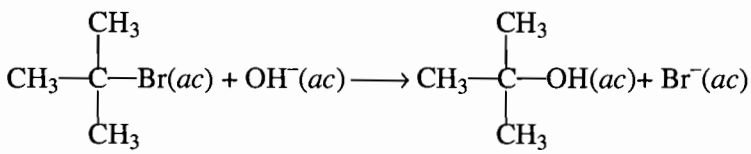
$$\text{Velocidad}_{2^a} = \frac{k(k_f)}{k_r}(NO)^2(O_2) = k\,K_c(NO)^2(O_2)$$

Observe que $k_f/k_r$ es igual a la constante de equilibrio de la reacción, tal como se vio en la sección 10.5. Como $k$, $k_f$ y $k_r$ son constantes, se pueden remplazar por una sola constante, $k'$, para obtener la ley experimental de velocidad para esta reacción que se describió en el ejercicio 14.5.

$$\text{Velocidad}_{general} \approx \text{Velocidad}_{2^a} = k'(NO)^2(O_2)$$

## 14.11 REACCIONES DE ORDEN CERO

Con la teoría de colisiones se puede explicar por qué la ley de velocidad de una reacción puede tener orden cero respecto a una de las sustancias que se consumen en ella. Todo lo que se hace es suponer que la reacción se efectúa en más de un paso, y que la sustancia no interviene en el paso limitante de la velocidad de reacción. Por ejemplo, la ley de velocidad para la siguiente reacción, es de orden cero para el ion $OH^-$ porque no interviene en el paso limitante de la velocidad.




Queda por contestar una pregunta: ¿cómo explicar el que algunas reacciones sean de orden cero en todos los reactivos? Por ejemplo, veamos la siguiente reacción, en la que se descompone óxido de nitrógeno en sus elementos, en la superficie de platino metálico:

$$2\ NO(g) \xrightarrow{Pt} N_2(g) + O_2(g)$$

En presencia de un gran exceso de NO, la velocidad de reacción es de orden cero en el NO.

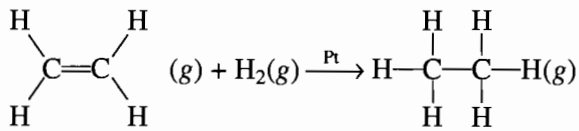
$$\text{Velocidad} = k(NO)^0 = k$$

La descomposición del NO (o del $NO_2$) en sus elementos es importante, debido al gran problema ambiental que representan el NO y el $NO_2$ al acumularse en la atmósfera. La mayor par-

te de los procesos catalíticos que se han estudiado, con objeto de eliminar al NO y al $NO_2$ de la atmósfera, van acompañados con la formación de otros contaminantes, como el $CO_2$. Así, es de importancia vital la búsqueda de una sustancia sólida sobre la que se pueda inducir la descomposición del NO en sus elementos.[2]

Una analogía sencilla nos puede ayudar a comprender por qué la descomposición del NO en sus elementos, sobre una superficie sólida, es de orden cero en el NO, mientras esté presente un gran exceso de esta sustancia. Suponga el lector que está formado en una línea de espera de un restaurante muy concurrido. Mientras no haya una mesa vacía nadie puede pasar a sentarse. La rapidez con la que pasan a sentarse las personas no depende de la cantidad de personas que formen la fila de espera. Sólo depende de la frecuencia con la que se desocupan las mesas. Lo mismo sucede con la descomposición del NO en la superficie de platino metálico. Para que reaccione el NO, debe encontrar un sitio en la superficie del metal, en el que se pueda combinar con ella. Sin importar cuánto NO haya presente, sólo hay una cantidad restringida de sitios disponibles donde puede efectuarse la reacción, y sólo las moléculas de NO que ocupen esos sitios pueden participar en la reacción. De esta manera, la reacción es de orden cero hasta que se haya consumido prácticamente todo el NO.

Toda reacción química que se efectúa mediante un mecanismo en el que el reactivo se deba enlazar con un catalizador que tiene una cantidad limitada de sitios activos mostrará el mismo comportamiento. Por ejemplo, veamos la siguiente reacción:




Los dos reactivos se deben fijar a un sitio activo en el platino metálico antes de que se efectúe la reacción. Cuando hay exceso de ambos gases, la velocidad de la reacción es de orden cero en *ambos* reactivos:

$$\text{Velocidad} = k(C_2H_4)^0(H_2)^0 = k$$

**Pregunta de repaso**

¿En qué difieren la dependencia entre la velocidad y la concentración en una reacción de orden cero y en una de primer orden? Describa lo que sucede con la velocidad de una reacción, con respecto al tiempo, en una reacción de orden cero y en una de primer orden.

## 14.12 DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE UNA REACCIÓN A PARTIR DE VELOCIDADES DE REACCIÓN

La ley de velocidad de una reacción se puede determinar estudiando lo que sucede con la velocidad instantánea de reacción al comenzar con concentraciones iniciales diferenciales de los reactivos. Para mostrar cómo se hace, determinaremos la ley de velocidad de la reacción en la que el yoduro de hidrógeno se descompone en una mezcla de hidrógeno y yodo en fase gaseosa.

$$2\ HI(g) \longrightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

[2] Para conocer el papel que juegan los *catalizadores* como el platino metálico en la mejora del ambiente, vea el trabajo de John N. Armor, en *Chemistry of Materials*, **6**, 730–738 (1994).

En la tabla 14.3 se encuentran datos sobre velocidades iniciales de reacción para tres experimentos efectuados con distintas concentraciones iniciales de HI.

**TABLA 14.3 Datos de velocidad de reacción para la descomposición del HI**

| *Corrida* | *Concentración inicial de HI (M)* | *Velocidad inicial instantánea de reacción (M/s)* |
|---|---|---|
| Corrida 1 | $1.0 \times 10^{-2}$ | $4.0 \times 10^{-6}$ |
| Corrida 2 | $2.0 \times 10^{-2}$ | $1.6 \times 10^{-5}$ |
| Corrida 3 | $3.0 \times 10^{-2}$ | $3.6 \times 10^{-5}$ |

La única diferencia entre los tres experimentos es la concentración inicial del HI. Comparemos los experimentos por pares. La diferencia entre la corrida 1 y la 2 es un aumento al doble de la concentración inicial de HI, que produce un aumento de 4 veces en la velocidad inicial de la reacción.

$$\frac{\text{Velocidad en la corrida 2}}{\text{Velocidad en la corrida 1}} = \frac{1.6 \times 10^{-5}\ M/\text{s}}{4.0 \times 10^{-6}\ M/\text{s}} = 4.0$$

La única diferencia entre las corridas 1 y 3 es un incremento de la concentración inicial de HI al triple. Sin embargo, la velocidad inicial de la reacción se eleva en un factor de 9.

$$\frac{\text{Velocidad en la corrida 3}}{\text{Velocidad en la corrida 1}} = \frac{3.6 \times 10^{-5}\ M/\text{s}}{4.0 \times 10^{-6}\ M/\text{s}} = 9.0$$

Los datos parecen indicar que la velocidad de reacción es proporcional al *cuadrado de la concentración de HI.* En consecuencia, la reacción es de segundo orden respecto al HI, como dijimos en la sección 14.7.

$$\text{Velocidad} = k(\text{HI})^2$$

## Ejercicio 14.6

Para los siguientes datos experimentales, determine la ley de velocidad de la reacción

$$NH_4^+(ac) + NO_2^-(ac) \longrightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

| | *Concentración inicial de $NH_4^+$ (M)* | *Concentración inicial de $NO_2^-$ (M)* | *Velocidad inicial instantánea de reacción (M/s)* |
|---|---|---|---|
| Corrida 1 | $5.00 \times 10^{-2}$ | $2.00 \times 10^{-2}$ | $2.70 \times 10^{-7}$ |
| Corrida 2 | $500 \times 10^{-2}$ | $4.00 \times 10^{-2}$ | $5.40 \times 10^{-7}$ |
| Corrida 3 | $1.00 \times 10^{-1}$ | $2.00 \times 10^{-2}$ | $5.40 \times 10^{-7}$ |

**Solución**

Como se demostró en la sección 14.8, la ley de velocidad para la corrida 1 se puede expresar como sigue:

$$\text{Velocidad}_1 = k(NH_4^+)_1^m(NO_2^-)_1^n$$

y para la corrida 2, es

$$\text{Velocidad}_2 = k(NH_4^+)_2^m(NO_2^-)_2^n$$

Se puede determinar el orden respecto al $NH_4^+$ y al $NO_2^-$ a partir de datos experimentales, si se conoce cómo cambian las velocidades iniciales de reacción cuando se varía la concentración de sólo uno de los reactivos. En las corridas 1 y 2, la $(NH_4^+)$ permanece constante, mientras que la $(NO_2^-)$ se duplica. Así, se puede usar una relación de la velocidad en la corrida 1 entre la de la corrida 2 para determinar cómo afecta el cambio de $(NO_2^-)$ a la velocidad inicial. Esto permite la determinación del orden $n$ con respecto a la $(NO_2^-)$.

$$\frac{\text{Velocidad}_1}{\text{Velocidad}_2} = \frac{k(NH_4^+)_1^m(NO_2^-)_1^n}{k(NH_4^+)_2^m(NO_2^-)_2^n}$$

$$\frac{2.70 \times 10^{-7}}{5.40 \times 10^{-7}} = \frac{k(5.00 \times 10^{-2})^m(2.00 \times 10^{-2})^n}{k(5.00 \times 10^{-2})^m(4.00 \times 10^{-2})^n}$$

Obsérvese que las constantes de velocidad y los términos en $(NH_4^+)$ son iguales en el numerador y el denominador, y por tanto se simplifican y desaparecen de la ecuación.

$$\frac{2.70 \times 10^{-7}}{5.40 \times 10^{-7}} = \frac{(2.00 \times 10^{-2})^n}{(4.00 \times 10^{-2})^n} = \left(\frac{2.00 \times 10^{-2}}{4.00 \times 10^{-2}}\right)^n = \left(\frac{1}{2}\right)^n$$

$$\frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^n$$

$$n = 1$$

De igual manera se puede usar la relación entre las corridas 1 y 3 para determinar el orden con respecto al $NH_4^+$.

$$\frac{\text{Velocidad}_1}{\text{Velocidad}_2} = \frac{k(5.00 \times 10^{-2})^m(2.00 \times 10^{-2})^n}{k(1.00 \times 10^{-1})^m(2.00 \times 10^{-2})^n}$$

$$\frac{2.70 \times 10^{-7}}{5.40 \times 10^{-7}} = \left(\frac{5.00 \times 10^{-2}}{1.00 \times 10^{-1}}\right)^m$$

$$m = 1$$

Por consiguiente, la ley de velocidad es:

$$\text{Velocidad} = k(NH_4^+)^1(NO_2^-)^1, \text{ y el orden general es } 1 + 1 = 2$$

**Pregunta de repaso**

Si no se conocen $m$ ni $n$, ¿por qué no se pueden usar las corridas 2 y 3 para determinar alguno de los órdenes? ¿Se pueden usar las corridas 1 y 2 para determinar el orden con respecto al $NH_4^+$?

**Pregunta de repaso**

Determine el valor de la constante de velocidad para la reacción en el ejercicio 14.6.

## 14.13 LA FORMA INTEGRADA DE LAS LEYES DE VELOCIDAD DE PRIMERO Y SEGUNDO ÓRDENES

En la sección 14.10 se demostró que la ley de velocidad de una reacción es una forma útil de estudiar el mecanismo de ella. La forma de la ley de velocidad con la que se han descrito hasta ahora la velocidad y la concentración en determinado momento. Sin embargo, si se desea calcular el cambio de concentración de un reactivo o de un producto durante determinado intervalo de tiempo, se debe usar una nueva forma de ley de velocidad: la **forma integrada**. Tanto la ley de velocidad como su forma integrada se pueden emplear para determinar el orden de una reacción y la constante de velocidad.

Comencemos con la ley de velocidad de una reacción, que sea de primer orden respecto a la desaparición de $X$, un solo reactivo.

$$-\frac{d(X)}{dt} = k(X)$$

Cuando se reordena la ecuación y se integran sus dos lados, se llega al siguiente resultado:

**Forma integrada de la ley de velocidad de primer orden**

$$\ln\left[\frac{(X)}{(X)_0}\right] = -kt$$

En esta ecuación, $(X)$ es la concentración de $X$ en cualquier momento, $(X)_0$ es la concentración inicial del reactivo, $k$ es la constante de velocidad de la reacción y $t$ es el tiempo transcurrido desde el inicio de la reacción.

Para ilustrar el poder de la forma integrada de la ley de velocidad de una reacción usaremos la ecuación para calcular cuánto tiempo tardaría en decaer, o desintegrarse, el $^{14}C$ de un trozo de carbón, hasta llegar a la mitad de su concentración original. Todos los procesos de decaimiento radiactivo son de primer orden. De esta manera, el $^{14}C$ decae de acuerdo con una cinética de primer orden, y su constante de velocidad es $1.21 \times 10^{-4}$ año$^{-1}$.

$$\text{Velocidad} = k(^{14}C)$$

La forma integrada de esta ley de velocidad se puede escribir en la forma siguiente:

$$\ln\left[\frac{(^{14}C)}{(^{14}C)_0}\right] = -kt$$

Nos interesa el momento en que la concentración de $^{14}C$ en el carbón es la mitad de su valor inicial.

$$(^{14}C) = \frac{1}{2}(^{14}C)_0$$

Al sustituir esta ecuación en la forma integrada de la ley de velocidad se obtiene lo siguiente:

$$\ln\left[\frac{\frac{1}{2}(^{14}C)_0}{(^{14}C)_0}\right] = -kt$$

Esta ecuación se puede simplificar:

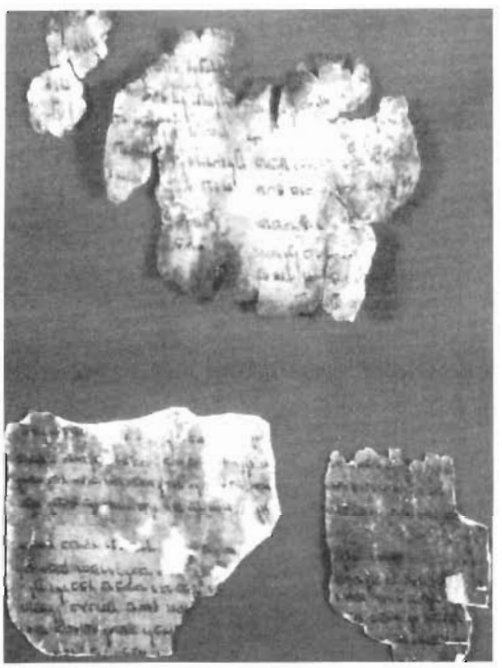
$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = -kt$$

y a continuación se despeja $t$:

$$t = \frac{\ln(1/2)}{k} = \frac{0.693}{1.21 \times 10^{-4} \text{ años}^{-1}} = 5.73 \times 10^3 \text{ años}$$

Por lo anterior, se necesitan $5.73 \times 10^3$ años para que desaparezca la mitad del $^{14}C$ en la muestra. A esto se le llama **vida media**, del $^{14}C$ y se representa por $t_{1/2}$. En general, la vida media de un proceso cinético de primer orden se puede calcular como sigue, a partir de la constante de velocidad:

$$t_{1/2} = -\frac{\ln(1/2)}{k} = \frac{0.693}{k}$$



Fragmento de los Rollos del Mar Muerto, cuya autenticidad se comprobó con datación con $^{14}C$.

**Pregunta de repaso**

¿Cuál isótopo radiactivo debe tener la mayor vida media, el $^{15}O$ o el $^{19}O$?

$^{15}O$ $\quad k = 5.63 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

$^{19}O$ $\quad k = 2.38 \times 10^{-2}\ s^{-1}$

Ahora pasemos a la ley de velocidad de una reacción de segundo orden respecto a un solo reactivo, $X$:

$$\frac{-d(X)}{dt} = k(X)^2$$

La forma integrada de la ley de velocidad de estas reacciones se escribe como sigue:

**Forma integrada de la ley de velocidad de segundo orden**

$$\frac{1}{(X)} - \frac{1}{(X)_0} = kt$$

De nuevo, $(X)$ es la concentración de $X$ en cualquier momento, $(X)_0$ es la concentración inicial de $X$, $k$ es la constante de velocidad para la reacción y $t$ es el tiempo transcurrido desde que empezó la reacción.

La vida media de una reacción de segundo orden se puede calcular a partir de la forma integrada de la ley de velocidad de segundo orden:

$$\frac{1}{(X)} - \frac{1}{(X)_0} = kt$$

Se comienza con la pregunta "¿cuánto tardará la concentración de $X$ en bajar desde su valor inicial, $(X)_0$, hasta la mitad de ese valor?"

$$\frac{1}{\frac{1}{2}(X)_0} - \frac{1}{(X)_0} = kt_{1/2}$$

El primer paso para simplificar la ecuación es multiplicar numerador y denominador del primer término por 2.

$$\frac{2}{(X)_0} - \frac{1}{(X)_0} = kt_{1/2}$$

Se resta el segundo término del primero, en el lado izquierdo de la ecuación y se obtiene el siguiente resultado:

$$\frac{1}{(X)_0} = kt_{1/2}$$

Ahora se puede despejar la vida media de la reacción:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k(X)_0}$$

Hay una importante diferencia entre las ecuaciones para calcular vidas medias de reacciones de primero y segundo órdenes. La vida media de una reacción de primer orden es una constante, la cual es proporcional a la constante de velocidad de la reacción.

**Reacción de primer orden** $$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

El tiempo de vida media, para una reacción de segundo orden, es inversamente proporcional tanto a la constante de velocidad como a la concentración inicial del reactivo que se consume en la reacción.

**Reacción de segundo orden** $$t_{1/2} = \frac{1}{k\,(X)_0}$$

En el caso normal, las descripciones de vidas medias de reacción se restringen a procesos de primer orden, porque es el único orden de reacción en el que la vida media es independiente de la concentración del reactivo. En la tabla 14.4 se resumen las reacciones de primero y segundo órdenes.

**TABLA 14.4 Ecuaciones que describen las reacciones de primer y segundo órdenes**

| *Orden* | *Ley de velocidad* | *Forma integrada de la ley de velocidad* | *Vida media* |
|---|---|---|---|
| Primero | velocidad = $k(X)$ | $\ln \frac{(X)}{(X)_0} = -kt$ | $t_{1/2} = 0.693/k$ |
| Segundo | velocidad = $k(X)^2$ | $\frac{1}{(X)} - \frac{1}{(X)_0} = kt$ | $t_{1/2} = \frac{1}{k(X)_0}$ |

## 14.14 DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE UNA REACCIÓN CON LA FORMA INTEGRADA DE LAS LEYES DE VELOCIDAD

Las formas integradas de las leyes de velocidad de reacciones de primero y segundo órdenes permiten tener otra forma de determinar el orden de una reacción. Podemos comenzar suponiendo, para concretar, que la reacción es de primer orden en el reactivo $X$.

$$\text{Velocidad} = k(X)$$

A continuación se comprueba la hipótesis comprobando los datos de concentración en función del tiempo para la reacción, para ver si se ajustan a la forma integrada de la ley de velocidad de primer orden.

$$\ln\left[\frac{(X)}{(X)_0}\right] = -kt$$

Para ver cómo se hace, vamos a reordenar la forma integrada de la ley de velocidad de primer orden como sigue:

$$\ln(X) - \ln(X)_0 = -kt$$

A continuación se despeja de la ecuación el logaritmo natural de la concentración de $X$ en cualquier momento:

$$\ln(X) = \ln(X)_0 - kt$$

Esta ecuación contiene dos variables, $\ln(X)$ y $t$, y dos constantes, $\ln(X)_0$ y $k$. En consecuencia se puede plantear en términos de la ecuación de una recta:

$$y = mx + b$$
$$\ln(X) = kt + \ln(X)_0$$

Si la reacción es de primer orden en $X$, una gráfica del logaritmo natural de la concentración de $X$ en función del tiempo será una recta, con pendiente igual a $-k$, como se ve en la figura 14.9.

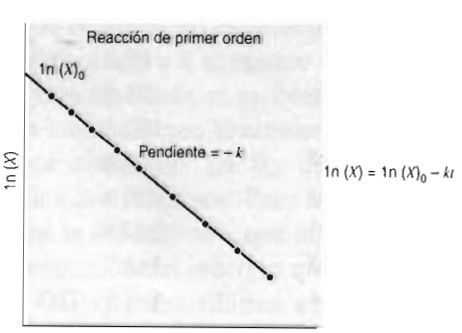



**FIGURA 14.9** Para una ley de velocidad general de primer orden, una gráfica del logaritmo natural de la concentración de $X$ en función del tiempo transcurrido desde el inicio de la reacción será una línea recta, y su pendiente será igual a la constante de velocidad con signo negativo.

Si esa gráfica no es una recta en función del tiempo, la reacción no puede ser de primer orden respecto a $X$. Por tanto, y para poner un ejemplo, supondremos que es de segundo orden respecto a $X$:

$$\text{Velocidad} = k(X)^2$$

A continuación se prueba la hipótesis viendo si los datos experimentales se ajustan a la forma integrada de la ley de velocidad de segundo orden.

$$\frac{1}{(X)} - \frac{1}{(X)_0} = kt$$

Esta ecuación, como la de las reacciones de primer orden, contiene dos variables, $(X)$ y $t$, y dos constantes, $(X)_0$ y $k$. Por consiguiente, también se puede formular como ecuación de una recta:

$$y = mx + b$$
$$\frac{1}{(X)} = kt + \frac{1}{(X)_0}$$

Si la reacción es de segundo orden en $X$, la gráfica del recíproco de la concentración de $X$ en función del tiempo será una recta, con pendiente igual a $k$, como se ve en la figura 14.10. Si no es lineal la gráfica de $1/(X)$ en función del tiempo, la reacción no puede ser de segundo orden.

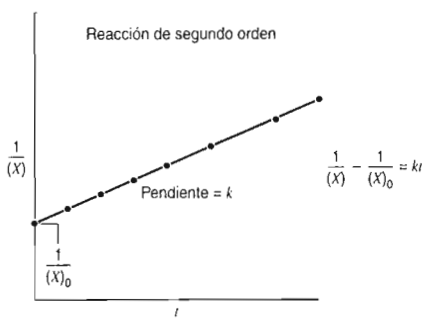



**FIGURA 14.10** Para una reacción general de segundo orden donde sólo intervenga $X$, una gráfica de la inversa de la concentración de $X$ en función del tiempo transcurrido desde el inicio de la reacción será una recta, con pendiente igual a $k$, la constante de velocidad.

## Ejercicio 14.7

Use los datos de la tabla 14.1 para determinar si la reacción entre la fenolftaleína y el ion $OH^-$ es de primer o de segundo orden con respecto a la fenolftaleína. El ion $OH^-$ está en exceso.

| *(PHTH)(mol/L)* | *ln(PHTH)* | *1/(PHTH)* | *Tiempo (s)* |
|---|---|---|---|
| 0.00500 | −5.298 | 200 | 0.0 |
| 0.00450 | −5.404 | 222 | 10.5 |
| 0.00400 | −5.521 | 250 | 22.3 |
| 0.00350 | −5.655 | 286 | 35.7 |
| 0.00300 | −5.809 | 333 | 51.1 |
| 0.00250 | −5.991 | 400 | 69.3 |
| 0.00200 | −6.215 | 500 | 91.6 |
| 0.00150 | −6.502 | 667 | 120.4 |
| 0.00100 | −6.908 | $1.00 \times 10^3$ | 160.9 |
| 0.000500 | −7.601 | $2.00 \times 10^3$ | 230.3 |
| 0.000250 | −8.294 | $4.00 \times 10^3$ | 299.6 |
| 0.000150 | −8.805 | $6.67 \times 10^3$ | 350.7 |
| 0.000100 | −9.210 | $1.00 \times 10^4$ | 391.2 |

**Solución**

El primer paso para resolver el problema consiste en calcular el logaritmo natural, ln (PHTH), de la concentración de la fenolftaleína, y el recíproco de esa concentración, 1/(PHTH), para cada punto de la medición.

A continuación se trazan gráficas de ln(PHTH) en función de $t$ (Fig. 14.11) y de 1/(PHTH) en función de $t$ (Fig. 14.12). Sólo una de las gráficas, la de la figura 14.11, es una recta. De esta manera, la conclusión es que los datos se ajustan a una ecuación cinética de primer orden, como se vio en la sección 14.5.

$$\text{Velocidad} = k(\text{fenolftaleína})$$

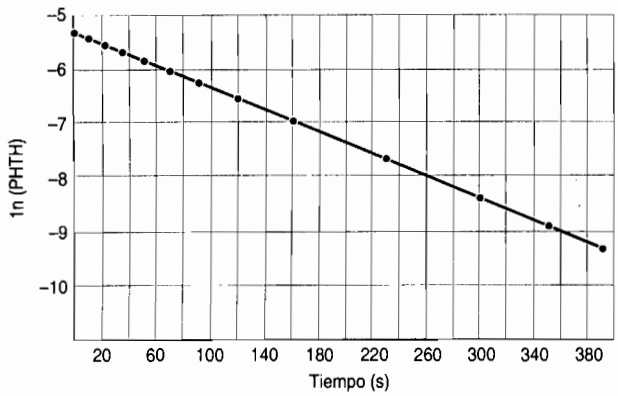



**FIGURA 14.11** Una gráfica del logaritmo natural de la concentración de fenolftaleína en función del tiempo, para la reacción entre ella y los iones $OH^-$, es una recta, lo que demuestra que la reacción es de primer orden con respecto a la fenolftaleína.

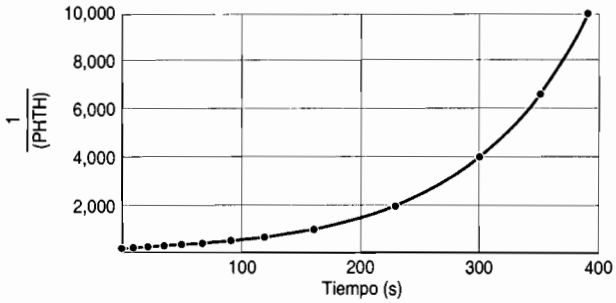



**FIGURA 14.12** Una gráfica del recíproco de la concentración de fenolftaleína en función del tiempo, para la reacción entre ella y los iones $OH^-$, *no es* una recta, lo que demuestra que la reacción no es de segundo orden respecto a la fenolftaleína.

## 14.15 REACCIONES QUE SON DE PRIMER ORDEN RESPECTO A DOS REACTIVOS

¿Y qué hay de las reacciones que son de primer orden respecto a dos reactivos, $X$ y $Y$, y en consecuencia son de segundo orden general?

$$\text{Velocidad} = k(X)(Y)$$

Una gráfica de $1/(X)$ en función del tiempo no será una línea recta, porque la reacción no es de segundo orden. Desafortunadamente, tampoco lo será una gráfica de $\ln(X)$ en función del tiempo, porque la reacción no es de primer orden en $X$, en el sentido estricto. Más bien es de primer orden respecto a $X$ y a $Y$ al mismo tiempo.

Una forma de eludir el problema es convertir la reacción en una **reacción de pseudo-primer orden** haciendo que la concentración de uno de los reactivos sea tan grande que prácticamente quede constante. La ley de velocidad de esa reacción sigue siendo de primer orden respecto a los dos reactivos. Pero la concentración inicial de uno de ellos es tan grande en comparación con la del segundo, que la velocidad de la reacción parecerá ser sensible sólo a cambios en la concentración del reactivo que esté en cantidades limitadas. La reacción entre fenolftaleína y el ion $OH^-$ que describimos en la sección 14.3 es de pseudo primer orden con respecto a la fenolftaleína, por el gran exceso de $OH^-$ en que sucede.

Supongamos, por el momento, que se estudia la reacción bajo condiciones para las que hay un gran exceso de $Y$. Si esto se cumple, la concentración de $Y$ permanecerá esencialmente constante durante la reacción. El resultado será que la velocidad de la reacción no dependerá de la concentración del reactivo que esté en exceso. En vez de ello, parecerá ser de primer orden respecto a $X$, el otro reactivo. Por tanto, una gráfica de $\ln(X)$ en función del tiempo será una línea recta.

$$\text{Velocidad} = k'(X)$$

Si hay un gran exceso de $X$, la reacción parecerá ser de primer orden en $Y$. Bajo esas condiciones, la gráfica de $\ln(Y)$ en función del tiempo será lineal.

$$\text{Velocidad} = k''(Y)$$

El valor de la constante de velocidad que se obtiene con estas ecuaciones no será la constante real de la reacción. Será igual al producto de esa constante por la concentración del reactivo que está en exceso.

En nuestra descripción de los equilibrios ácido–base, hicimos la observación que la concentración del agua es tan grande en comparación con la de cualquier otro componente de las soluciones, que la podemos incorporar a la ecuación de la constante de equilibrio de la reacción de un ácido o base que se ioniza en agua:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]} \qquad K_b = \frac{[BH^+]\,[OH^-]}{[B]}$$

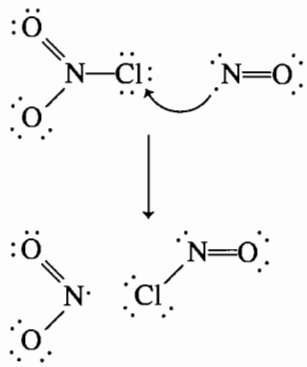
Ya podemos comprender por qué se hace así. Como la concentración del agua es tan grande, la reacción entre un ácido o una base y el agua es de pseudo primer orden, que sólo depende de la concentración del ácido o de la base.

## 14.16 LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

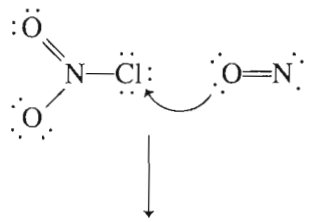
Sólo una pequeña fracción de las colisiones entre moléculas de reactivos da como resultado la conversión de los reactivos en los productos. Esto se puede comprender regresando a la reacción entre el $ClnO_2$ y el NO:

$$ClnO_2(g) + NO(g) \longrightarrow NO_2(g) + ClnO(g)$$

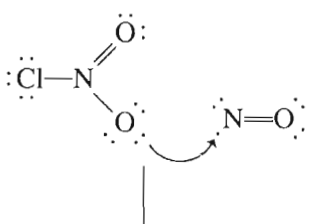
Durante la reacción se transfiere un átomo de cloro de uno de nitrógeno a otro. Para que suceda la reacción, el átomo de nitrógeno del NO debe chocar con el átomo de cloro del $ClnO_2$.



La reacción no se efectúa si choca el extremo del oxígeno de la molécula de NO con el átomo de cloro del $ClnO_2$:




Tampoco se efectuará si uno de los átomos de oxígeno del $ClnO_2$ choca con el átomo de nitrógeno en el NO:




Otro factor que influye sobre si se efectúa o no una reacción es la energía que tienen las moléculas al chocar. No todas las moléculas tienen la misma energía cinética, como se ve en la figura 14.13. Esto tiene importancia, porque la energía cinética de las moléculas al chocar es la fuente principal de la energía que debe tener una reacción para iniciarse.

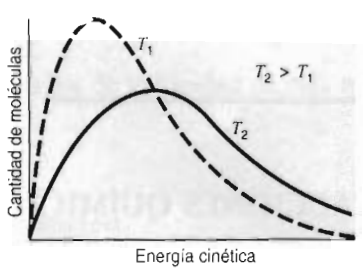



**FIGURA 14.13** De acuerdo con la teoría cinético-molecular, la energía cinética media de un gas es proporcional a su temperatura, y a nada más. Sin embargo, a determinada temperatura algunas de las partículas de gas se mueven con más rapidez que otras.

La energía libre estándar total de la reacción entre el $ClnO_2$ y el NO es favorable.

$$ClNO_2(g) + NO(g) \longrightarrow NO_2(g) + ClNO(g) \qquad \Delta G^\circ = -23.6\ \text{kJ/mol}_{\text{reac}}$$

Pero para que los reactivos se puedan convertir en productos, la energía de choque del sistema debe superar la **energía de activación, $E_a$**, de la reacción directa, como se ve en la figura 14.14. El eje vertical en esa figura representa la energía de un átomo de cloro cuando se transfiere del $ClnO_2$ al NO. El eje horizontal representa la secuencia de cambios infinitesimalmente pequeños que deben suceder para convertir los reactivos en los productos de la reacción, y se llama *coordenada de reacción.*

Le energía de activación de una reacción directa $E_a$, es el cambio de energía potencial que deben superar las moléculas de reactivo antes de que suceda la reacción.

La energía de activación de la reacción inversa, $E_{\text{a inversa}}$ es la diferencia de energías entre los productos y la cima de la curva de energía de activación que se ve en la figura 14.14. Los productos deben superar la barrera de energía para regresar a los reactivos. Observe que en esta figura también se indica el cambio de entalpía para la reacción, $\Delta H$.

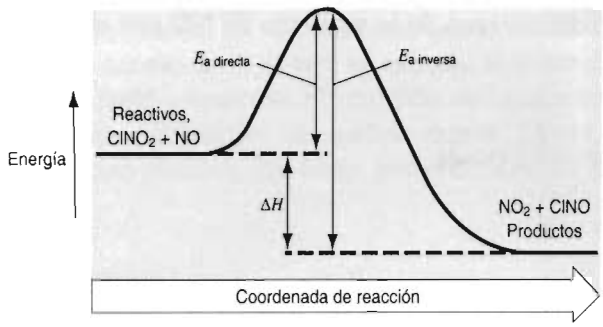



**FIGURA 14.14** La energía de activación de una reacción directa, $E_a$, es el cambio de energía potencial que deben superar las moléculas de reactivo antes de que suceda la reacción.

Para comprender por qué las reacciones tienen una energía de activación, veamos lo que debe suceder para que el $ClnO_2$ reaccione con el NO. En primer lugar, y lo más importante, las dos moléculas deben chocar con la energía suficiente. No sólo deben unirse, sino que deben chocar entre sí con la orientación correcta exacta mutua, para asegurar que suceda la reacción. También, algo de la energía se debe invertir en el comienzo de la ruptura del enlace Cl—$NO_2$ para que se pueda formar el enlace Cl—NO.

Las moléculas de NO y $ClnO_2$ que chocan con la orientación relativa correcta y que tienen la energía cinética suficiente para saltar la barrera de la energía de activación, pueden reaccionar y formar $NO_2$ y ClnO. A medida que aumenta la temperatura del sistema también se incrementa la cantidad de moléculas con la energía suficiente como para reaccionar cuando chocan. Por lo general, la velocidad de reacción crece al elevarse la temperatura. Como regla aproximada, la velocidad de reacción se duplica por cada 10°C de alza en la temperatura del sistema.

**Pregunta de repaso**

Para una reacción exotérmica, $E_{a\ directa} < E_{a\ inversa}$, como se ve en la figura 14.14. ¿Es también válido esto para una reacción endotérmica? Trace un diagrama de coordenada de reacción para explicar sus argumentos.

## 14.17 CATALIZADORES Y VELOCIDADES DE REACCIONES QUÍMICAS

Las soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno son estables, hasta que se agrega una pequeña cantidad de iones $I^-$, o una pieza de platino metálico, o unas pocas gotas de sangre, o una rebanada recién cortada de nabo; en todos esos puntos se descompone el peróxido con rapidez.

$$2\ H_2O_2(ac) \longrightarrow 2\ H_2O(l) + O_2(g)$$

Vemos de este modo que la evolución de gas permite comprender el efecto de un catalizador sobre la velocidad de una reacción química. Para que una sustancia se considere un **catalizador** debe satisfacer cuatro requisitos:

- Aumentar la velocidad de la reacción.
- No consumirse en la reacción.
- Una cantidad pequeña debe ser capaz de afectar la velocidad de reacción para una gran cantidad de reactivo.
- No cambiar la constante de equilibrio, ni $\Delta H$ ni $\Delta S$ de la reacción.

El primer criterio es la base para definir a un catalizador como algo que aumenta la velocidad de una reacción. El segundo refleja el que todo lo que se consume en la reacción es un reactivo, y no un catalizador. El tercer criterio es consecuencia del segundo; como los catalizadores no se consumen en la reacción pueden catalizarla una y otra vez. El cuarto criterio es el resultado de

que los catalizadores aceleran las velocidades de reacción directa e inversa al mismo tiempo, por lo que la constante de equilibrio de la reacción permanece igual.

Los catalizadores aumentan las velocidades de reacción porque proporcionan un nuevo mecanismo que tiene menor energía de activación, $E_a$, como se muestra en la figura 14.15. Una proporción mayor de las colisiones entre los reactivos tiene ahora la energía suficiente para superar la energía de activación de la reacción. Por consiguiente, aumenta la velocidad de reacción.

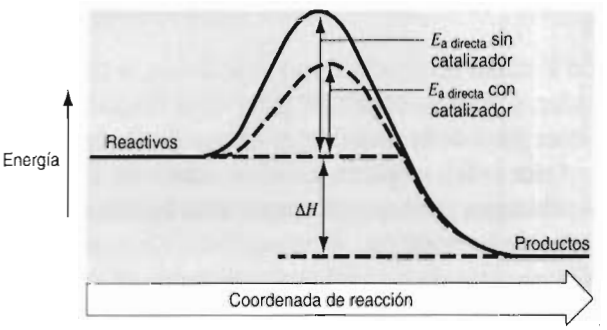



**FIGURA 14.15** Un catalizador aumenta la velocidad de reacción porque proporciona un mecanismo alterno que tiene menor energía de activación.

En la tabla 14.5 se ve el efecto que tienen varios catalizadores sobre la energía de activación de la descomposición del peróxido de hidrógeno y sobre la velocidad relativa de la reacción. Al agregar una fuente de iones $I^-$ a la solución disminuye en 25% la energía de activación, con lo que se incrementa la velocidad en un factor aproximado de 2000. Una pieza de platino metálico hace disminuir todavía más la energía de activación y con ello se eleva la velocidad en un factor de 40,000. La enzima *catalasa* en la sangre y en los nabos hace bajar la energía de activación en un factor casi de 10, y se produce un aumento de la velocidad de reacción en 600 mil millones de veces.

**TABLA 14.5 Efecto de los catalizadores sobre la energía de activación para la descomposición del peróxido de hidrógeno**

| *Catalizador* | $E_a$ *(kJ/mol$_{reac}$)* | *Velocidad relativa de reacción* |
|---|---|---|
| Ninguno | 75.3 | 1 |
| $I^-$ | 56.5 | $2.0 \times 10^3$ |
| Pt | 49.0 | $4.1 \times 10^4$ |
| Catalasa | 8 | $6.3 \times 10^{11}$ |

El escarabajo bombardero usa la descomposición catalizada del peróxido de hidrógeno como arma defensiva. Cuando se le ataca, mezcla el contenido de un saco, que tiene un 25% de $H_2O_2$ con una suspensión de enzima peroxidasa cristalina, en un tubo de mezcla parecido a una torreta. La reacción es tan exotérmica que la mezcla se vaporiza y el insecto puede dirigir una rociada caliente a su atacante. Por la enzima, la reacción se produce con tanta rapidez que al instante el escarabajo queda listo para defenderse cuando es atacado.

Para ilustrar la forma en que un catalizador puede disminuir la energía de activación para una reacción proporcionando otra ruta, veamos el mecanismo de la descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada por los iones $I^-$. En presencia de ellos, no es necesario que la descomposición se haga en un solo paso. Puede efectuarse en dos pasos, siendo ambos de mayor facilidad y

en consecuencia más rápidos. En el primero, los iones $I^-$ se oxidan, por el $H_2O_2$, y forman el ion hipoyodito, $OI^-$:

$$H_2O_2(ac) + I^-(ac) \longrightarrow H_2O(l) + OI^-(ac)$$

En el segundo paso, el $H_2O_2$ reduce al ion $OI^-$ a ion $I^-$:

$$OI^-(ac) + H_2O_2(ac) \longrightarrow H_2O(l) + O_2(g) + I^-(ac)$$

No hay cambio neto en la concentración del ion $I^-$ como resultado de las reacciones, y por eso el ion $I^-$ satisface los criterios para ser un catalizador. Como en el primer paso de la reacción intervienen tanto el $H_2O_2$ como el $I^-$, y como el primer paso de la reacción es el que limita la velocidad, la velocidad general de la reacción es de primer orden respecto a ambos reactivos. El $OI^-$ es un producto intermedio que se puede aislar, en principio, pero que se consume al formar los productos, y por tanto no aparece entre los productos de la reacción.

## 14.18 DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN DE UNA REACCIÓN

La velocidad de reacción depende de la temperatura a la que se efectúa. Al aumentar la temperatura, las moléculas se mueven con más rapidez y por consiguiente chocan entre sí con más frecuencia. Además, también tienen mayor energía cinética. Por lo anterior, al elevarse la temperatura, aumenta la proporción de choques que pueden superar la energía de activación para la reacción.

La relación entre la temperatura y la velocidad de reacción se puede explicar suponiendo que la constante de velocidad depende de la temperatura a la que se efectúa la reacción. Svante Arrhenius demostró en 1889 que la relación entre la temperatura y la constante de velocidad de una reacción se apega a la siguiente ecuación:

$$K = Z\, e^{-Ea/RT}$$

Aquí, $k$ es la constante de velocidad para la reacción, $Z$ es una constante de proporcionalidad que varía con cada reacción, $e$ es la base de los logaritmos naturales, $E_a$ es la energía de activación para la reacción, $R$ es la constante del gas ideal, en joules por mol kelvin, y $T$ es la temperatura, en kelvins. Para $Z$ y $T$ dados, la constante de velocidad $k$ está determinada por $E_a$.

Se puede aplicar la **ecuación de Arrhenius** para determinar la energía de activación para una reacción. Se comienza sacando el logaritmo natural de ambos lados de la ecuación.

$$\ln k = \ln Z - \frac{E_a}{RT}$$

A continuación se reordena lo obtenido en forma de la ecuación de una línea recta.

$$y = mx + b$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \ln Z$$

Según esta ecuación, una gráfica de $\ln k$ en función de $1/T$ debe ser una recta, con pendiente $-E_a/R$, como se ve en la figura 14.16.

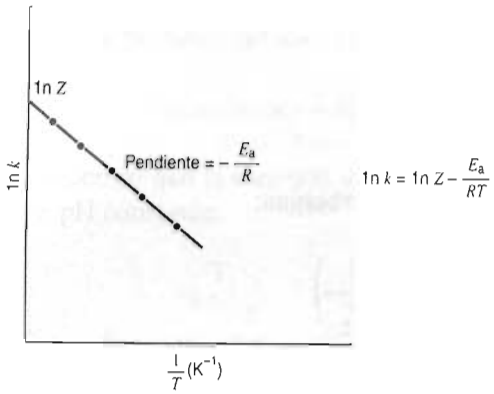



**FIGURA 14.16** Una gráfica del logaritmo natural de la constante de una reacción a distintas temperaturas, en función de la inversa de la temperatura en kelvins, es una recta cuya pendiente es igual a $-E_a/R$.

Es posible deducir otra forma de la ecuación de Arrhenius, poniendo mucho cuidado en las matemáticas de los logaritmos, y usarla para deducir el efecto que tiene un cambio de temperatura sobre la constante de velocidad de una reacción.

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

## Ejercicio 14.8

Con los siguientes datos, determine la energía de activación de la reacción directa de descomposición del HI.

| *Temperutura (K)* | *Constante de velocidad (M/s)* |
|---|---|
| 573 | $2.91 \times 10^{-6}$ |
| 673 | $8.38 \times 10^{-4}$ |
| 773 | $7.65 \times 10^{-2}$ |

**Solución**

Se puede calcular la energía de activación de una reacción partiendo de una gráfica del logaritmo natural de la constante de velocidad en función del recíproco de la temperatura absoluta. En consecuencia, comenzaremos calculando $1/T$ y los logaritmos naturales de las constantes de velocidad.

| *ln k* | *1/T (K⁻¹)* |
|---|---|
| −12.75 | 0.00175 |
| −7.08 | 0.00149 |
| −2.57 | 0.00129 |

Con estos datos se traza una gráfica; en este caso se obtiene una recta con pendiente igual a $-2.2 \times 10^4$ K. Según la ecuación de Arrhenius, la pendiente de la recta es igual a $-E_a/R$.

$$-2.2 \times 10^4 \text{ K} = \frac{E_a}{8.314 \text{ J/mol·K}}$$

Al resolver esta ecuación se llega al siguiente valor de energía de activación para esta reacción:

$$E_a = 1.8 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$$

## Ejercicio 14.9

Calcule la velocidad de descomposición del HI a 600°C.

**Solución**
Comenzaremos con la siguiente forma de la ecuación de Arrhenius:

$$\ln\left(\frac{K_1}{k_2}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

A continuación escogeremos cualquiera de los tres datos del ejercicio anterior como $T_1$, y dejaremos que el valor de $T_2$ sea 873 K.

$$T_1 = 573 \text{ K} \qquad k_1 = 2.91 \times 10^{-6}\ M/s$$
$$T_2 = 873 \text{ K} \qquad k_2 = ?$$

Sustituyendo lo que se conoce del sistema en la ecuación de arriba se llega a lo siguiente:

$$\ln\frac{2.91 \times 10^{-6}}{k_2} = \frac{1.8 \times 10^5 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/mol·K}}\left(\frac{1}{873 \text{ K}} - \frac{1}{573 \text{ K}}\right)$$

El lado derecho de la ecuación se puede simplificar como sigue:

$$\ln\frac{2.91 \times 10^{-6}}{k_2} = -13$$

A continuación sacamos antilogaritmos en ambos lados de la ecuación.

$$\frac{2.91 \times 10^{-6}}{k_2} = 2 \times 10^{-6}$$

Al despejar $k_2$ se obtiene la constante de velocidad para la reacción a 600°C:

$$k_2 = 1\ M/\text{s}$$

Vemos así que al incrementarse la temperatura de la reacción de 573 K a 873 K la constante de velocidad aumenta en un factor casi de un millón de veces.

## 14.19 CINÉTICA DE REACCIONES CATALIZADAS POR ENZIMAS

Las **enzimas** son proteínas que catalizan reacciones en los sistemas vivos. Lenor Michaelis y su alumno M. L. Menten estudiaron, en 1913, la velocidad con la que una enzima aislada de la levadura cataliza la hidrólisis de la sacarosa en fructosa y glucosa.

$$\text{Sacarosa}(ac) + H_2O\ (l) \xrightarrow{\textit{Enzima}} \text{fructosa}(ac) + \text{glucosa}(ac)$$

A primera vista, esta reacción se parece a la que hay entre la sacarosa y un ácido, que había estudiado Ludwig Wilhemy 60 años antes.

$$\text{Sacarosa}(ac) + H_3O^+(ac) \longrightarrow \text{fructosa}(ac) + \text{glucosa}(ac)$$

Wilhemy encontró que la reacción entre la sacarosa y el ácido es de primer orden respecto a la sacarosa, a pH constante.

$$\text{Velocidad} = k(\text{sacarosa})$$

Sin embargo, Michaelis y Menten encontraron que la velocidad inicial de la reacción catalizada por enzimas es de primer orden respecto a la sacarosa sólo cuando la concentración de ésta es baja. A grandes concentraciones, la velocidad inicial de reacción no aumentó al agregar más sacarosa al sistema.

Como vimos ya, cuando la velocidad de una reacción no depende de la concentración de uno de los reactivos, se dice que la reacción es de *orden cero* respecto a ese reactivo. La hidrólisis de la sacarosa, catalizada por enzima, cambia en forma aparente de ser una de primer orden a una de orden cero, a medida que aumenta la cantidad de sacarosa en el sistema, como se ve en la figura 14.17. Hay una velocidad máxima al inicio de la reacción, $\text{Velocidad}_{\text{máx}}$, en la reacción catalizada por enzima, que no se puede superar, independientemente de cuánta sacarosa se agregue a la solución. Una vez que la reacción llega a $\text{Velocidad}_{\text{máx}}$, la única forma de elevar la velocidad de reacción es agregar más enzima a la solución.

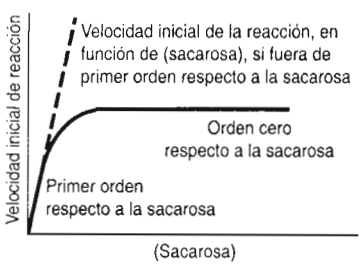



**FIGURA 14.17** Si la reacción en la que una enzima hidroliza la sacarosa para producir fructosa y glucosa fuera de primer orden respecto a la concentración de sacarosa, su velocidad inicial sería directamente proporcional a la concentración inicial de sacarosa. Sin embargo, Michaelis y Menten demostraron que la reacción es de primer orden respecto a la sacarosa, a bajas concentraciones de la misma, pero de orden cero a grandes concentraciones de sacarosa.

Michaelis y Menten explicaron este comportamiento suponiendo que la reacción presenta el siguiente mecanismo. En el primer paso, la enzima (E) se combina con la sacarosa (S) para formar un complejo, ES.

$$E + S \xrightarrow{k_1} ES$$

El complejo se puede disociar y regresar a los reactivos: enzima y sacarosa.

$$ES \xrightarrow{k_2} E + S$$

El complejo enzima–sacarosa también se puede descomponer y formar los productos (P) de la reacción, regenerando también la enzima:

$$ES \xrightarrow{k_3} E + P$$

El paso lento es la descomposición de ES. La velocidad general de la reacción estará determinada por la concentración del complejo:

$$\text{Velocidad}_{\text{general}} \approx \text{Velocidad}_{3^\bullet} = k_3(ES)$$

Esto quiere decir que la velocidad máxima de la reacción se tendrá cuando toda la enzima quede ligada en forma del complejo ES.

Hay un límite de la velocidad a la que la enzima puede consumir sacarosa. Cuando hay un gran exceso de sacarosa en la solución, cada vez que la enzima se acopla con una molécula de sacarosa y la descompone, de inmediato se acoplará a otra molécula de sacarosa. Sin importar cuánta sacarosa se haya agregado a la solución, la reacción ya no puede ser más rápida. Ya no depende de la concentración de sacarosa, y por consiguiente, es de orden cero respecto a la sacarosa.

$$\text{Velocidad} = k(\text{sacarosa})^0 = k$$

Por lo anterior, las reacciones catalizadas por enzimas se parecen a las catalizadas por metales, que describimos en la sección 14.11. Cuando hay suficiente reactivo en el sistema, de forma que prácticamente todos los sitios catalíticos estén ocupados en todo momento, la reacción tendrá una cinética de orden cero. Ya no puede ser más rápida, a pesar de todo el reactivo que se siga agregando al sistema.

**Pregunta de repaso**

En el capítulo 8 describimos el cambio en el punto de ebullición de un líquido al cambiar la presión externa ejercida sobre él. De esta manera, el punto de ebullición del agua es menor en la cima de una montaña que en el nivel del mar. Use la ecuación de Arrhenius para describir por qué se tarda más la preparación de un huevo cocido en la cima de una montaña que al nivel del mar. Explique sus deducciones.

## TÉRMINOS IMPORTANTES

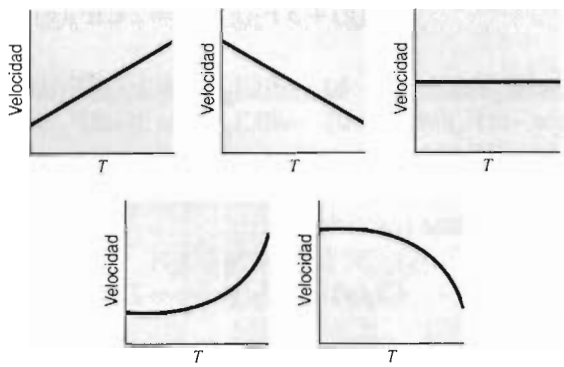
Bimolecular
Catalizador
Cinética química
Constante de velocidad
Control cinético
Control termodinámico
Ecuación de Arrhenius
Energía de activación ($E_a$)
Enzima
Forma integrada de las leyes de velocidad
Ley de velocidad
Mecanismo
Molecularidad
Orden
Paso limitante de velocidad
Pseudo primer orden de reacción
Reacción de orden cero
Reacción de primer orden
Reacción de segundo orden
Teoría de colisiones
Unimolecular
Velocidad inicial de reacción
Velocidad instantánea de reacción
Vida media

## PROBLEMAS

### Definición de cinética química

1. Defina los términos *control termodinámico* y *control cinético*, y describa un ejemplo de cada uno.
2. Describa la diferencia entre *velocidad de reacción*, *ley de velocidad* y *constante de velocidad*.
3. Describa la diferencia entre la velocidad de una reacción, medida durante un intervalo finito de tiempo, y la velocidad instantánea de reacción. Explique la ventaja de medir la velocidad instantánea de reacción.

4. Explique por qué la velocidad de cada paso de una reacción es proporcional a las concentraciones de los reactivos que se consumen en ese paso.
5. ¿Cuál de las gráficas siguientes describe mejor la relación entre la velocidad de una reacción y la temperatura a la que se efectúa?




6. Describa lo que sucede con la velocidad con la que se consume un reactivo durante una reacción. ¿Aumenta, disminuye o permanece igual?
7. Explique por qué las mezclas de $H_2$ y $O_2$ gaseosos no reaccionan cuando se almacenan a temperatura ambiente durante varios años, mientras que a 300°C la reacción es completa en pocos días, a 500°C en pocas horas y a 700°C es casi instantánea.

## Leyes de velocidad y constantes de velocidad

8. ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad para la siguiente reacción?

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$$
$$\text{Velocidad} = k(N_2O_4)$$

9. ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad para la siguiente reacción?

$$2\ NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$
$$\text{Velocidad} = k(NO_2)^2$$

10. ¿Cuáles son las unidades de la constante de velocidad para la siguiente reacción?

$$2\ Br^-(ac) + H_2O(ac) + 2\ H^+(ac) \rightleftharpoons Br_2(ac) + 2\ H_2O(ac)$$
$$\text{Velocidad} = k(Br^-)(H_2O_2)(H^+)$$

11. Se dice que una reacción está controlada por difusión cuando se efectúa con la misma velocidad que la de difusión de los reactivos a través de la solución. La siguiente es un buen ejemplo de una reacción controlada por difusión:

$$H_3O^+(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons 2\ H_2O(ac)$$

Suponga que la constante de velocidad de la reacción es de $1.4 \times 10^{11}\ M^{-1}\ s^{-1}$ a 25°C, y que la reacción se apega a la siguiente ley de velocidad. Calcule la velocidad de reacción en una solución neutra (pH = 7.00).

$$\text{Velocidad} = k(H_3O^+)(OH^-)$$

**Formas distintas de expresar la velocidad de reacción**

12. ¿Cuál ecuación describe la relación entre las velocidades con las que se consumen el $Cl_2$ y el $F_2$ en la siguiente reacción?

$$Cl_2(g) + 3\ F_2(g) \rightleftharpoons 2\ ClF_3(g)$$

a) $-d(Cl_2)/dt = -d(F_2)/dt$ b) $-d(Cl_2)/dt = 2[-d(F_2)/dt]$
c) $2[-d(Cl_2)/dt] = -d(F_2)/dt$ d) $-d(Cl_2)/dt = 3[-d(F_2)/dt]$
e) $3[-d(Cl_2)/dt] = -d(F_2)/dt$

13. ¿Cuál ecuación describe la relación entre las velocidades con las que se consume el $Cl_2$ y se produce $ClF_3$ en la siguiente reacción?

$$Cl_2(g) + 3\ F_2(g) \rightleftharpoons 2\ ClF_3(g)$$

a) $-d(Cl_2)/dt = d(ClF_3)/dt$ b) $-d(Cl_2)/dt = 2[d(ClF_3)/dt]$
c) $2[-d(Cl_2)/dt] = d(ClF_3)/dt$ d) $-d(Cl_2)/dt = 3[d(ClF_3)/dt]$
e) $3[-d(Cl_2)/dt] = d(ClF_3)/dt$

14. Calcule la velocidad de formación del $N_2O_4$ en la siguiente reacción, en el momento en que el $NO_2$ se consume con una velocidad de 0.0592 *M*/s.

$$2\ NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

15. Calcule la velocidad de formación de $I_2$ en la siguiente reacción, cuando la velocidad de desaparición del HI es de 0.039 $M\ s^{-1}$.

$$2\ HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$$
$$\text{Velocidad} = k(HI)^2$$

16. El amoniaco arde en fase gaseosa y forma óxido de nitrógeno y agua.

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

Deduzca la relación entre las velocidades con las que se consumen el $NH_3$ y el $O_2$ en la reacción. Deduzca también la relación entre las velocidades con las que se consume el $O_2$ y se produce $H_2O$.

17. Calcule la velocidad de formación de NO y la de desaparición de $NH_3$ en la siguiente reacción, en el momento en que la velocidad de formación de agua es de 0.040 *M*/s.

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

18. La velocidad instantánea de desaparición del ion $MnO_4^-$ en la siguiente reacción es, en determinado instante, de $4.56 \times 10^{-3}$ *M*/s.

$$10\ I^-(ac) + 2\ MnO_4^-(ac) + 16\ H^+(ac) \longrightarrow 2\ Mn^{2+}(ac) + 5\ I_2(ac) + 8\ H_2O(ac)$$

¿Cuál es la velocidad de formación de $I_2$ en el mismo momento?

**La ley de velocidad en función de la estequiometría de una reacción**

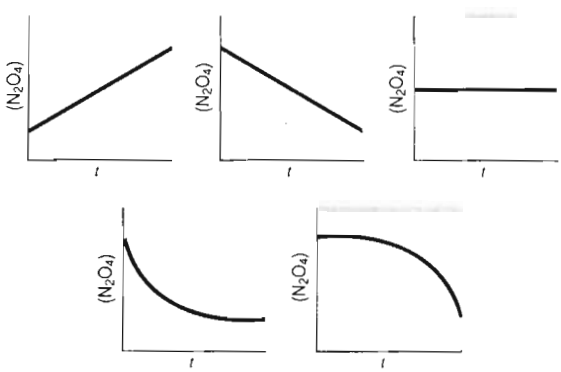
19. Describa la diferencia entre la *estequiometría* y el *mecanismo* de una reacción.

20. Describa las condiciones bajo las cuales es más probable que la ley de velocidad de una reacción refleje la estequiometría de esa reacción.
21. Describa uno o más factores que puedan hacer que la ley de velocidad de una reacción sea distinta de lo que cabría esperar según la estequiometría de esa reacción.

## Orden y molecularidad

22. Describa la diferencia entre reacción unimolecular y bimolecular. Proporcione un ejemplo de cada una.
23. ¿Cuál gráfica describe mejor la velocidad de la siguiente reacción, si se trata de una reacción de primer orden para $N_2O_4$?

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$$




## Los mecanismos de las reacciones químicas

24. Se ha determinado que cada una de las siguientes reacciones es de segundo orden en general. ¿Cuál de ellas es más probable que sea una reacción elemental que suceda en un solo paso?
    a) $2\ NO_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2\ NO_2Cl(g)$
    b) $N_2O_3(g) \rightarrow NO(g) + NO_2(g)$
    c) $3\ O_2(g) \rightarrow 2\ O_3(g)$
    d) $2\ NO(g) \rightarrow N_2(g) + O_2(g)$
25. El NO reacciona con el $H_2$ de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$2\ NO(g) + 2\ H_2(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2\ H_2O(g)$$

En el mecanismo de la reacción intervienen dos pasos:

$$2\ NO + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O_2 \qquad \text{(paso lento)}$$
$$H_2O_2 + H_2 \longrightarrow 2\ H_2O \qquad \text{(paso rápido)}$$

¿Cuál es la ley experimental de velocidad de la reacción?

26. La siguiente reacción es de primer orden respecto tanto al $NO_2$ como al $F_2$.

$$2\ NO_2(g) + F_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2F(g)$$
$$\text{Velocidad} = k\ (NO_2)(F_2)$$

¿Con cuál de los siguientes mecanismos es consistente la ley de velocidad?

a) $2\ NO_2 + F_2 \rightleftarrows 2\ NO_2F$

b) $NO_2 + F_2 \rightleftarrows NO_2F + F$ (paso rápido)
$NO_2 + F \rightarrow NO_2F$ (paso lento)
c) $NO_2 + F_2 \rightarrow NO_2F + F$ (paso lento)
$NO_2 + F \rightarrow NO_2F$ (paso rápido)
d) $F_2 \rightarrow 2\ F$ (paso lento)
$2\ NO_2 + 2\ F \rightarrow 2\ NO_2F$ (paso rápido)

27. La dismutación del NO a $N_2O$ y $NO_2$ es de tercer orden respecto al NO.

$$3\ NO(g) \longrightarrow N_2O(g) + NO_2(g)$$
$$\text{Velocidad} = k(NO)^3$$

¿Con cuál de los siguientes mecanismos es consistente la ley de velocidad?
a) $NO + NO + NO \rightarrow N_2O + NO_2$ (reacción en un paso)
b) $2\ NO \rightarrow N_2O_2$ (paso lento)
$N_2O_2 + NO \rightarrow N_2O + NO_2$ (paso rápido)
c) $2\ NO \rightleftarrows N_2O_2$ (paso rápido)
$N_2O_2 + NO \rightarrow N_2O + NO_2$ (paso lento)

28. Una ley de velocidad para la reacción

$$I^-(ac) + OCl^-(ac) \longrightarrow Cl^-(ac) + OI^-(ac)$$

que es de primer orden respecto a $I^-$ y de segundo respecto a $OCl^-$, ¿es consistente con el siguiente mecanismo?

$$OCl^- + H_2O \longrightarrow HOCl + OH^- \quad \text{(paso rápido)}$$
$$I^- + HOCl \longrightarrow HOI + Cl^- \quad \text{(paso lento)}$$
$$HOI + OH^- \longrightarrow OI^- + H_2O \quad \text{(paso rápido)}$$

29. El $N_2O_5$ se descompone para formar $NO_2$ y $O_2$

$$2\ N_2O_5(g) \longrightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$$

La ley de velocidad de la reacción es de primer orden en $N_2O_5$.

$$\text{Velocidad} = k(N_2O_5)$$

Demuestre si es consistente la ley de velocidad con el siguiente mecanismo de tres pasos para la reacción:

Paso 1 $N_2O_5 \rightleftarrows NO_2 + NO_3$ (paso rápido)
Paso 2 $NO_2 + NO_3 \rightarrow NO_2 + NO + O_2$ (paso lento)
Paso 3 $NO + NO_3 \rightarrow 2\ NO_2$ (paso rápido)

30. La siguiente es la ley experimental de velocidad de la reacción entre el hidrógeno y el bromo para formar HBr, bromuro de hidrógeno:

$$\text{Velocidad} = k(H_2)(Br_2)^{1/2}$$

Explique como el siguiente mecanismo es consistente con la ley de velocidad:

$$Br_2 \rightleftharpoons 2\,Br \quad \text{(paso rápido)}$$
$$Br + H_2 \longrightarrow HBr + H \quad \text{(paso lento)}$$
$$H + Br_2 \longrightarrow HBr + Br \quad \text{(paso rápido)}$$
$$H + HBr \longrightarrow H_2 + Br \quad \text{(paso rápido)}$$

**Relación entre las constantes de velocidad y la constante de equilibrio de una reacción**

31. Describa la relación entre las constantes de velocidad directa e inversa con la constante de equilibrio, para una reacción en un paso.
32. La siguiente reacción es de un paso:

$$CH_3Cl(ac) + I^-(ac) \rightleftharpoons CH_3I(ac) + Cl^-(ac)$$

¿Cuál es la constante de equilibrio de la reacción, si la constante de velocidad de la reacción directa es de $5.2 \times 10^{-7}\,M^{-1}\,s^{-1}$, y la de la reacción inversa es de $1.5 \times 10^{-11}\,M^{-1}s^{-1}$?

**Determinación del orden de una reacción a partir de las velocidades iniciales de reacción**

33. Con los datos siguientes determine la ley de velocidad para la reacción entre el óxido de nitrógeno y el cloro para formar cloruro de nitrosilo:

$$2\,NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,NOCl(g)$$

| *(NO) inicial (M)* | *($Cl_2$) inicial (M)* | *Velocidad inicial de reacción (M/s)* |
|---|---|---|
| 0.10 | 0.10 | 0.117 |
| 0.20 | 0.10 | 0.468 |
| 0.30 | 0.10 | 1.054 |
| 0.30 | 0.20 | 2.107 |
| 0.30 | 0.30 | 3.161 |

34. Use los resultados del problema anterior para determinar la constante de velocidad de la reacción. Calcule la velocidad inicial instantánea de la reacción cuando las concentraciones iniciales de NO y de $Cl_2$ son de 0.50 *M* ambas.
35. Con los siguientes datos, determine la ley de velocidad de reacción entre el óxido de nitrógeno y el oxígeno para formar dióxido de nitrógeno. Sugerencia: ¿cómo se relacionan las presiones con las concentraciones?

$$2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$

| *Presión inicial de NO (mmHg)* | *Presión inicial de $O_2$ (mmHg)* | *Velocidad inicial de reacción (mmHg/s)* |
|---|---|---|
| 100 | 100 | 0.355 |
| 150 | 100 | 0.800 |
| 250 | 100 | 2.22 |
| 150 | 130 | 1.04 |
| 150 | 180 | 1.44 |

36. Aplique los resultados del problema anterior para determinar la constante de velocidad de esa reacción. Calcule la velocidad inicial de la reacción cuando las presiones iniciales del NO y del $O_2$ son de 250 mmHg ambas.

37. Determine, con los siguientes datos, la ley de velocidad de la reacción entre el yoduro de metilo y el ion $OH^-$ en solución acuosa, para formar metanol y el ion yoduro.

$$CH_3I(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons CH_3OH(ac) + I^-(ac)$$

| *($CH_3I$) inicial de (M)* | *($OH^-$) inicial de (M)* | *Velocidad inicial de reacción (M/s)* |
|---|---|---|
| 1.35 | 0.10 | $8.78 \times 10^{-6}$ |
| 1.00 | 0.10 | $6.50 \times 10^{-6}$ |
| 0.85 | 0.10 | $5.53 \times 10^{-6}$ |
| 0.85 | 0.15 | $8.29 \times 10^{-6}$ |
| 0.85 | 0.25 | $1.38 \times 10^{-5}$ |

38. Con los resultados del problema anterior determine la constante de velocidad de esa reacción. Calcule la velocidad instantánea inicial de la reacción, cuando la concentración inicial del $CH_3I$ es de 0.10 *M* y la de $OH^-$ es de 0.050 *M*.

**Formas integradas de las leyes de velocidad**

39. Describa la clase de problemas que se resuelven mejor con una ley de velocidad de reacción como la siguiente:

$$\text{Velocidad} = k(N_2O_5)$$

Describa la clase de problemas que se resuelven mejor con la forma integrada de la ley de velocidad

$$\ln\left[\frac{(N_2O_5)}{(N_2O_5)_0}\right] = kt$$

40. Se calentó agua en un tubo de ensayo a 75.0°C, y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Si el proceso se apega a una cinética de primer orden, con constante de velocidad igual a $8.0 \times 10^{-4} s^{-1}$, ¿cuál será la temperatura del agua a los 400 s?
41. En una prueba de aceleración de un BMW 325 se reunieron los siguientes datos de velocidad en función del tiempo, después que el automóvil pasó a cuarta velocidad:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Velocidad (mph) | 80.4 | 83.9 | 87.5 | 91.2 | 95.1 | 99.3 |
| Tiempo (s) | 16 | 18 | 20 | 22 | 24 | 26 |

¿Son consistentes estos datos con una cinética de primer orden? Determine el tiempo en el que la velocidad llegue a 100 mph.
42. La reacción en la que el $NO_2$ forma un dímero es de segundo orden respecto al $NO_2$:

$$2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$
$$\text{Velocidad} = k(NO_2)^2$$

Calcule la constante de velocidad de esta reacción, si la concentración inicial de $NO_2$ tarda 0.0050 segundo para bajar de 0.50 *M* a 0.25 *M*.

43. La descomposición del peróxido de hidrógeno es de primer orden respecto al $H_2O_2$.

$$2\ H_2O_2(ac) \longrightarrow 2\ H_2O(ac) + O_2(g)$$
$$\text{Velocidad} = k(H_2O_2)$$

¿Cuánto tiempo tardará en consumirse la mitad del $H_2O_2$ en una muestra de 10 galones, si la constante de velocidad de la reacción es de $5.6 \times 10^{-2}s^{-1}$?

**Formas integradas de las leyes de velocidad y cálculos de vida media**

44. Calcule la constante de velocidad de la siguiente reacción ácido–base, si su vida media es de 0.0282 s a 25°C, y es de primer orden respecto al ion $NH_4^+$.

$$NH_4^+(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(ac) + H_3O^+(ac)$$

45. La siguiente reacción es de segundo orden en el $NO_2$:

$$2\ NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

¿Qué efecto tendría subir al doble la concentración inicial del $NO_2$ sobre la vida media de la reacción?

46. La siguiente reacción es de primer orden respecto a cada reactivo, y en consecuencia es de segundo orden en general:

$$CH_3I(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons CH_3OH(ac) + I^-(ac)$$

Sin embargo, cuando se efectúa en el seno de una solución amortiguadora, es de pseudo primer orden en $CH_3I$.

$$\text{Velocidad} = k(CH_3I)$$

¿Cuál es la vida media de la reacción en un amortiguador de pH 10.00 si la constante de velocidad de esta reacción de pseudo primer orden es de $6.5 \times 10^{-9}s^{-1}$?

47. Se puede estimar la edad de una roca midiendo la cantidad de $^{40}Ar$ que contiene en su interior. El método se basa en que el $^{40}K$ decae a $^{40}Ar$ en un proceso de primer orden. También se supone que no ha escapado de la roca nada del $^{40}Ar$ producido en la reacción.

$$^{40}K + e^- \longrightarrow {}^{40}Ar \qquad k = 5.81 \times 10^{-11}\text{año}^{-1}$$

Calcule la vida media de este decaimiento radiactivo.

48. Otra forma de determinar la edad de una roca consiste en medir el grado hasta el que se ha desintegrado el $^{87}Rb$ a $^{87}Sr$ en la roca.

$$^{87}Rb \longrightarrow {}^{87}Sr + e^- \qquad k = 1.42 \times 10^{-11}\text{año}^{-1}$$

¿Qué fracción del $^{87}Rb$ quedaría todavía en una roca, después de $1.19 \times 10^{10}$ años?

49. Las mediciones del $^{14}C$ en las envolturas de lino del Libro de Isaías, en los Rollos del Mar Muerto, parecen indicar que queda un 79.5% del $^{14}C$ que había en los tejidos vivos de los rollos. ¿Qué edad tienen los rollos, si la vida media del decaimiento del $^{14}C$ es de 5730 años?

50. La cueva de Lascaux, cerca de Montignac, en Francia, contiene varias pinturas rupestres. La datación de carbón tomado del sitio parece indicar una edad de 15,520 años. ¿Qué fracción del $^{14}C$ presente en tejidos vivos queda todavía en la muestra? Para el $^{14}C$, $t_{1/2} = 5730$ años.
51. Un fragmento de cráneo hallado en Baldwin Hills, California, en 1936, fue fechado con análisis de $^{14}C$. Se limpiaron unos 100 g de hueso, y se trataron con HCl(*ac*) 1 *M* para destruir sus minerales. A continuación, se recuperó la proteína, se secó y se pirolizó. El $CO_2$ producido se recolectó y purificó, y se midió la relación de $^{14}C$ a $^{12}C$. Si la muestra contenía más o menos 5.7% del $^{14}C$ presente en los tejidos vivos, ¿qué edad tenía el esqueleto? Para el $^{14}C$, $t_{1/2} = 5730$ años.
52. Las muestras de carbón procedentes de Stonehenge, Inglaterra, emiten 62.3% de las desintegraciones por gramo de carbono por minuto que tienen los tejidos vivos. ¿Cuál es la edad de las muestras? Para el $^{14}C$, $t_{1/2} = 5730$ años.
53. En Inglaterra, entre una colección de objetos de la Edad de Bronce (de entre 2500 y 3000 años de edad) había un trozo de cera de abeja. El análisis de la cera con radiocarbono parece indicar una actividad aproximada del 90.3% de la que se observa en tejidos vivos. Determine si la cera de abejas fue usada en un entierro de objetos de la Edad de Bronce. Para el $^{14}C$, $t_{1/2} = 5730$ años.
54. La actividad del $^{14}C$ en los tejidos vivos es de 15.3 desintegraciones por minuto y por gramo de carbono. El límite de la determinación fiable de edades con $^{14}C$ es de 0.10 desintegraciones por minuto por gramo de carbono. Calcule la edad máxima de una muestra que se pueda fechar con fidelidad mediante la determinación del tiempo con radiocarbono. Suponga que la vida media del $^{14}C$ es de 5730 años.

**Determinación del orden de una reacción con las formas integradas de las leyes de velocidad**

55. Use los siguientes datos para determinar la ley de velocidad de la descomposición del $N_2O$.

$$2\ N_2O(g) \longrightarrow 2\ N_2(g) + O_2(g)$$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ($N_2O$) (*M*) | 0.100 | 0.086 | 0.079 | 0.075 | 0.066 | 0.059 | 0.049 |
| Tiempo (s) | 0 | 80 | 120 | 160 | 240 | 320 | 480 |

56. Use los resultados del problema anterior para calcular la constante de velocidad para la reacción. Determine la concentración de $N_2O$ a los 900 s.
57. Con los siguientes datos, determine la ley de velocidad para la hidrólisis del ion $BH_4^-$:

$$BH_4^-(ac) + 4\ H_2O(l) \longrightarrow B(OH)_4^-(ac) + 4\ H_2(g)$$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ($BH_4^-$) (*M*) | 0.100 | 0.088 | 0.077 | 0.068 | 0.060 | 0.052 | 0.046 |
| Tiempo (h) | 0 | 24 | 48 | 72 | 96 | 120 | 144 |

58. Use los resultados del problema anterior para calcular la vida media de la reacción.
59. La trifenilfosfina, $PPh_3$, reacciona con el tetracarbonilo de níquel (IV) $Ni(CO)_4$ y desplaza una molécula de monóxido de carbono:

$$Ni(CO)_4 + PPh_3 \rightleftharpoons Ph_3PNi(CO)_3 + CO$$

Los siguientes datos se obtuvieron con la reacción efectuándose a 25°C en presencia de un gran exceso de trifenilfosfina.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ($Ni(CO)_4$) (*M*) | 10.0 | 7.6 | 5.8 | 4.4 | 3.3 | 2.5 |
| Tiempo (s) | 0 | 40 | 80 | 120 | 160 | 200 |

Con estos datos determine si la reacción es de primero o de segundo orden con respecto al $Ni(CO)_4$.

60. La velocidad de la reacción en el problema anterior no depende de la concentración de $PPh_3$. Combine lo anterior con los resultados del problema anterior para determinar si la ley de velocidad de la reacción es consistente con el siguiente mecanismo:

$$Ni(CO)_4 \longrightarrow Ni(CO)_3 + CO \quad \text{(paso lento)}$$
$$Ni(CO)_3 + PPh_3 \rightleftharpoons Ph_3PNi(CO)_3 \quad \text{(paso rápido)}$$

61. El $Cr(NH_3)_5Cl^{2+}$ reacciona con el ion $OH^-$ en solución acuosa para desplazar al $Cl^-$ del ion complejo:

$$Cr(NH_3)_5Cl^{2+}(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons Cr(NH_3)_5(OH)^{2+}(ac) + Cl^-(ac)$$

Los datos siguientes se obtuvieron cuando la reacción se efectuó a 25°C en una solución amortiguadora, a pH constante.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $(Cr(NH_3)_5Cl^{2+})$ ($M$) | 1.00 | 0.81 | 0.66 | 0.53 | 0.43 | 0.35 |
| Tiempo (min) | 0 | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 |

Con estos datos, determine si la reacción es de primero o de segundo orden respecto al $Cr(NH_3)_5Cl^{2+}$.

62. La velocidad de la reacción en el problema anterior es proporcional al pH de la solución amortiguadora donde se lleva a cabo. Cada vez se cambia el amortiguador para aumentar la concentración de iones $OH^-$ al doble, la velocidad de reacción aumenta en un factor de 2. Combine esta observación con los resultados del problema anterior, y determine la ley de velocidad de esta reacción.

63. Demuestre que la ley de velocidad que calculó en el problema anterior coincide con el siguiente mecanismo:

$$Cr(NH_3)_5Cl^{2+} + OH^- \longrightarrow Cr(NH_3)_4(NH_2)(Cl)^+ + H_2O \quad \text{(paso lento)}$$
$$Cr(NH_3)_4(NH_2)(Cl)^+ \rightleftharpoons Cr(NH_3)_4(NH_2)^{2+} + Cl^- \quad \text{(paso rápido)}$$
$$Cr(NH_3)_4(NH_2)^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Cr(NH_3)_5(OH)^{2+} \quad \text{(paso rápido)}$$

64. El éter dimetílico, $CH_3OCH_3$, se descompone a altas temperaturas como indica la siguiente ecuación:

$$CH_3OCH_3(g) \longrightarrow CH_4(g) + H_2(g) + CO(g)$$

Los siguientes datos se obtuvieron al estudiar la presión parcial del $CH_3OCH_3$ cuando se descomponía a 500°C. Use esos datos para determinar el orden de la reacción. Sugerencia: ¿cómo se relaciona la presión con la concentración?

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $P_{CH_3OCH_3}$ (mmHg) | 312 | 278 | 251 | 227 | 157 |
| Tiempo (s) | 0 | 390 | 777 | 1195 | 3155 |

**Reacciones que son de primer orden respecto a dos reactivos**

65. La siguiente reacción es de primer orden, tanto respecto al $CH_3I$ como al $OH^-$:

$$CH_3I(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons CH_3OH(ac) + I^-(ac)$$

Describa cómo convertirla en una reacción que sea de pseudo primer orden en $CH_3I$.

### Catalizadores y velocidad de reacciones químicas

66. Describa las cuatro propiedades de un catalizador. Proporcione un ejemplo de una reacción catalizada e indique por qué el catalizador cumple con los criterios.

### Teoría de colisión para reacciones químicas

67. Describa los factores que determinan si un choque entre dos moléculas originará una reacción.
68. Describa la relación entre la velocidad de una reacción y su energía de activación.

### Determinación de la energía de activación de una reacción

69. Suponga que se mide la energía de activación para las reacciones directa: $E_a = 120$ kJ/mol$_{reac}$, e inversa: $E_a = 185$ kJ/mol$_{reac}$ en una reacción reversible. ¿Cuál sería la energía de activación para la reacción inversa, en presencia de un catalizador que hace bajar a 90 kJ/mol$_{reac}$ la energía de activación de la reacción directa?
70. La constante de velocidad para la descomposición del $N_2O_5$ aumenta de $1.52 \times 10^{-5}$s$^{-1}$ a 25°C, a $3.83 \times 10^{-3}$s$^{-1}$ a 45°C. Calcule la energía de activación de la reacción.
71. Calcule la energía de activación para la siguiente reacción, si la constante de velocidad de ella aumenta de 87.1 $M^{-1}$s$^{-1}$ a 500 K a $1.53 \times 10^3$ $M^{-1}$s$^{-1}$ a 650 K:

$$2\ NO_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) + O_2(g)$$

72. Calcule la energía de activación para la descomposición del $NO_2$ a partir de la relación entre la constante de velocidad de reacción con la temperatura.

$$2\ NO_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\ O_2(g)$$

| Temperatura (K) | 319 | 329 | 352 | 381 | 389 |
|---|---|---|---|---|---|
| $k$ ($M^{-1}$ s$^{-1}$) | 0.522 | 0.755 | 1.70 | 4.02 | 5.03 |

73. Calcule la constante de velocidad, a 780 K, para la siguiente reacción, si su constante de velocidad es de $3.5 \times 10^{-7}$ $M^{-1}$s$^{-1}$ a 550 K, y la energía de activación es de 183 kJ/mol$_{reac}$.

$$2\ HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$$

74. Calcule la constante de velocidad de la siguiente reacción a 75°C, si esa constante es de $6.5 \times 10^{-5}$ $M^{-1}$s$^{-1}$ a 25°C, y la energía de activación es 92.9 kJ/mol$_{reac}$.

$$CH_3I(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons CH_3OH(ac) + I^-(ac)$$

### La cinética de reacciones catalizadas por enzimas

75. Explique por qué la velocidad de la hidrólisis de la sacarosa, catalizada por enzimas, es de primer orden respecto a la sacarosa, a bajas concentraciones de esta sustancia.
76. Explique por qué la velocidad de las reacciones catalizadas por enzimas se vuelve de orden cero cuando la concentración del sustrato (es decir, de lo que se descompone) es muy alta.

## Problemas integrados

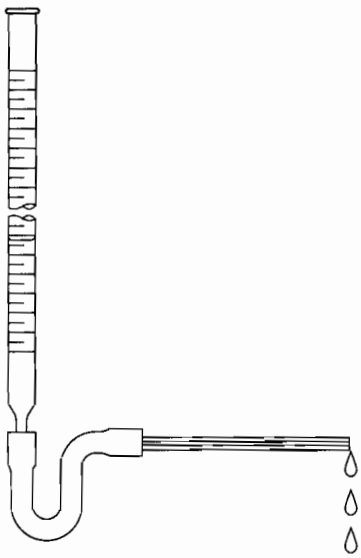
77. Se conecta una bureta de Mohr de 50 mL con un tramo de 30 cm de tubo capilar. A continuación se llena de agua y se anota el volumen de agua en función del tiempo, cuando ésta pasa en forma gradual por el capilar. Con los siguientes datos determine si la rapidez con que pasa el agua por el capilar se ajusta a una cinética de primer o de segundo orden. Determine la constante de velocidad del proceso. Vea la bureta del problema 79.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $V$ (mL) | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 | 0 |
| $T$ (s) | 0 | 19 | 42 | 72 | 116 | 203 |

78. Determine el efecto que tendrá aumentar al doble la longitud del tubo capilar, sobre la constante del proceso descrito en el problema anterior. Compare su cálculo con los siguientes resultados experimentales. Vea la bureta en el problema 79.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $V$ (mL) | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 | 0 |
| $T$ (s) | 0 | 43 | 97 | 171 | 282 | 523 |

79. A una bureta de Mohr se le puso un tapón de hule con una horadación, por donde pasaba un tubo de vidrio. El tubo de vidrio se conectó a una fuente de aire comprimido. Cuando se aplicó una presión constante a la parte superior de la bureta se obtuvieron los siguientes datos:



| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $V$ (mL) | 45 | 40 | 35 | 30 | 25 | 20 | 15 | 10 | 5 | 0 |
| $T$ (s) | 0 | 75 | 150 | 224 | 300 | 376 | 446 | 520 | 595 | 674 |

Determine si estos datos se ajustan a una cinética de orden cero, de primero o de segundo.

80. Para la reacción

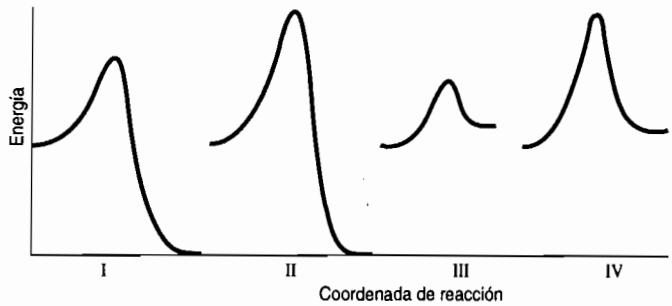
$$2\ N_2O_5(g) \rightleftharpoons 4\ NO_2(g) + O_2(g)$$

la energía de activación de la reacción directa es de 200 kJ/mol$_{reac}$. Use datos de entalpías de combinación de átomos, en el apéndice B, tabla B.14, para contestar lo siguiente:

a) ¿Cuál es la energía de activación de la reacción inversa?
b) Si se agrega catalizador y se reduce la energía de activación de la reacción directa a 150 kJ/mol$_{reac}$, ¿cuál será la energía de activación de la reacción inversa?

81. A partir de los siguientes diagramas de coordenada de reacción, y suponiendo temperatura y $Z$ constantes para todos ellos, seleccione el diagrama de conversión de reactivos en productos que tenga la propiedad que se indica:
    a) la mínima constante de velocidad para una reacción endotérmica.
    b) la máxima constante de velocidad para una reacción exotérmica.
    c) la máxima constante de velocidad para una reacción inversa.
    d) el establecimiento más rápido del equilibrio.

    De los diagramas II y IV, ¿cuál es más probable que tenga una constante de equilibrio mayor que 1? ¿Puede usted deducir cuál de las dos reacciones se efectúa con más rapidez?




82. Las enzimas actúan como catalizadores en reacciones bioquímicas. No se consumen en la reacción, y por tanto no aparecen como reactivo en la ecuación química. Su función es proporcionar un sitio donde se puedan encontrar los reactivos, con orientación adecuada, para efectuar la reacción. Determine el orden de una reacción bioquímica a la que se agregó una cantidad muy pequeña de la enzima adecuada. Explique su deducción.

CAPÍTULO

# 14

# TEMAS ESPECIALES

14A.1 Deducción de las leyes integradas de velocidad

## 14A.1 DEDUCCIÓN DE LAS LEYES INTEGRADAS DE VELOCIDAD

Para deducir la forma integrada de la ley de velocidad de primer orden, comenzaremos con la ecuación que la describe:

$$-\frac{d(X)}{dt} = k(X)$$

A continuación se reordena la ecuación:

$$\frac{1}{(X)}\, d(X) = -\,k\, dt$$

Se trata de integrar ambos lados de la ecuación. Esto equivale, matemáticamente, a determinar el área bajo la curva, que se obtendría si se graficara la función. Este proceso se indica como sigue, con signos de integral:

$$\int \frac{1}{(X)}\, d(X) = \int -\,k\, dt$$

Nos interesa el área de la curva entre los tiempos desde que se inicia la reacción ($t = 0$) y algún tiempo después ($t$).

$$\int_{X_0}^{X} \frac{1}{(X)}\, d(X) = \int_{0}^{t} -\,k\, dt$$

La integral de $(X)^{-1}d(X)$ es igual al logaritmo natural de $(X)$. Así, la forma integrada de la ley de velocidad de primer orden se puede escribir como sigue:

**Forma integrada de la ley de velocidad de primer orden**

$$\ln\left[\frac{(X)}{(X)_0}\right] = -\,kt$$

Al usar esta ecuación se debe recordar que $(X)$ es la concentración del reactivo en cualquier momento, $(X)_0$ es la concentración inicial del reactivo, $k$ es la constante de velocidad de la reacción y $t$ es el tiempo contado desde que se inició la reacción.

La deducción de la forma integrada de la ley de velocidad de segundo orden también se inicia con la ecuación que define esa ley:

$$-\frac{d(X)}{dt} = k(X)^2$$

El primer paso es reordenar la ecuación como sigue:

$$-\frac{1}{(X)^2}\,d(X) = k\,dt$$

A continuación se integran ambos lados de la ecuación:

$$\int_{X_0}^{X} -\frac{1}{(X)^2}\,d(X) = \int_0^t k\,dt$$

La integral de $(X)^{-2}d(X)$ es $-(X)^{-1}$. Entonces, la forma integrada de la ley de velocidad de segundo orden se escribe así:

**Forma integrada de la ley de velocidad de segundo orden**

$$\frac{1}{(X)} - \frac{1}{(X)_0} = kt$$

De nuevo, el término $(X)$ es la concentración de $X$ en cualquier momento, $(X)_0$ es la concentración inicial de $X$, $k$ es la constante de velocidad de la reacción y $t$ es el tiempo contado desde que se inició la reacción.

CAPÍTULO

# 15

# ANÁLISIS QUÍMICO

15.1 Métodos de análisis
15.2 Separación de mezclas
15.3 El caso del aceite de oliva
15.4 El gran miedo a las manzanas de 1989
15.5 Combate al crimen con la química
15.6 Interacción de la radiación electromagnética con la materia: espectroscopia
15.7 El misterio del Río Fox
15.8 Un alcohol graso descolorido
15.9 La búsqueda de nuevos compuestos
15.10 La búsqueda del Paso del Noroeste, la Expedición Franklin
15.11 Los gatos muertos

¿Cómo se sabe qué contienen los alimentos que se ingieren o el agua que se toma? ¿Cómo se determina la estructura de las moléculas? ¿Cómo coadyuva la química en el esclarecimiento de los crímenes? Este capítulo es sobre algunas clases de preguntas que pueden contestar los químicos, las estrategias para resolver problemas y las herramientas para hacerlo. El enfoque de este capítulo se centra en las modernas técnicas instrumentales. Como ejemplos de la gran variedad de problemas que resuelve la química, se describen casos del mundo real. Hay muchas clases de instrumentos y métodos de análisis que se usan en el laboratorio de química. Comenzaremos describiendo varias formas de clasificación de instrumentos y métodos semejantes.

## 15.1 MÉTODOS DE ANÁLISIS

Una forma en que se pueden clasificar los métodos de análisis químico es de acuerdo con el tipo de información que suministran. Los métodos **cuantitativos** de análisis indican cuánto del **analito** que es la sustancia química específica que se analiza, hay en la muestra. Los métodos de análisis **cualitativo** indican qué sustancias hay en la muestra. Con el **análisis estructural** se determina la estructura química del analito.

También se clasifican los métodos de análisis químico como **vía húmeda** o **instrumentales**. Los de vía húmeda se basan en reacciones químicas; se dividen en métodos analíticos **volumétricos, gravimétricos** y **cualitativos**. Los métodos volumétricos son técnicas cuantitativas en las que se mide el volumen de una solución, como por ejemplo, en una titulación. Los métodos gravimétricos son cuantitativos, y se basan en medir la masa; implican la precipitación del analito, seguida del secado y el pesaje del precipitado. El análisis cualitativo se basa en reacciones observables específicas, como cambio de color, formación de precipitado o desprendimiento de un

gas, que suceden cuando se agrega un reactivo químico a una muestra que contiene el analito. Hasta mediados del siglo XIX, los métodos de análisis por vía húmeda fueron las principales técnicas de laboratorio de que disponían los químicos. La mayor parte de los experimentos tradicionales de laboratorio de química elemental usan esas técnicas.

Los métodos instrumentales de análisis implican el uso de instrumentos de medición, y con frecuencia se basan en las propiedades físicas, no químicas, del analito. Estos métodos han remplazado a muchos de los métodos por vía húmeda en el laboratorio moderno, porque son más rápidos, requieren menos mano de obra y con frecuencia son más sensibles. Sin embargo, los métodos de análisis por vía húmeda todavía se usan para preparar las muestras para el análisis.

## 15.2 SEPARACIÓN DE MEZCLAS

La mayor parte de las sustancias que manejamos en forma cotidiana no son puras, sino mezclas formadas por muchos compuestos químicos, como dijimos en el capítulo 1. Con frecuencia es necesario separar una mezcla en sus componentes puros, para poder identificarlos o medirlos.

El método que más se usa para separar los componentes de una mezcla es la **cromatografía**. En ella se incluyen varias técnicas de separación. Algunas de ellas no necesitan instrumentación, mientras que otras requieren instrumentos sofisticados y controlados por computadora. Todos los tipos de cromatografía tienen en común el uso de una **fase estacionaria** y una **fase móvil**. La primera es un sólido o líquido recubierto con otro sólido, que permanece estacionaria, como dice su nombre. La fase móvil es un gas o un líquido que pasa por, o a través, de la fase estacionaria. Una muestra de la mezcla por separar se hace pasar en la fase móvil, por la fase estacionaria. Los componentes de la mezcla interactúan con la fase estacionaria y la móvil, a la vez. Los componentes que interactúan fuertemente con la fase móvil se mueven con rapidez con el flujo de esa fase. Los que interactúan fuertemente con la fase estacionaria retardan su flujo. Esto produce el mecanismo de la separación de la mezcla en sus componentes. La diferencia principal entre los tipos de cromatografía es la estructura de las fases estacionaria y móvil.

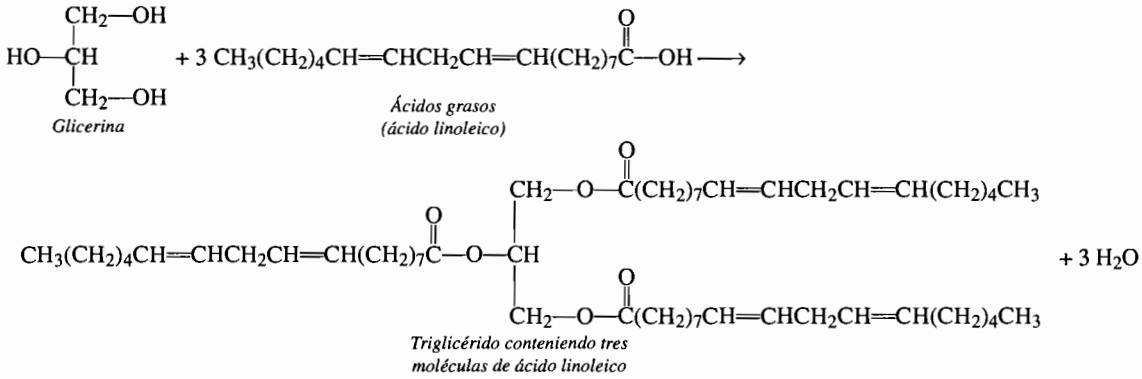
## 15.3 EL CASO DEL ACEITE DE OLIVA[1]

La mayoría de los cocineros consideran al aceite de oliva como el aceite vegetal más fino en lo que respecta a sabor y aroma. Desde el punto de vista dietético se le considera mejor que otros aceites vegetales, porque se cree que contribuye a disminuir la concentración de colesterol en la sangre, reduciendo así el riesgo de ataques cardiacos. En consecuencia, ese aceite suele ser más caro que los demás aceites vegetales comestibles. Se cree que algunas empresas, para aumentar las ganancias, mezclan aceites de maíz, cacahuate o soya, menos costosos, con su aceite de oliva. A fines de la década de 1980, Richard Flor recibió una muestra, en el laboratorio de Aduanas de Estados Unidos en Washington, D. C., que había sido tomada de un embarque recién importado de aceite de oliva. Esa muestra tenía el aspecto de aceite de oliva, pero su sabor no era el debido. Sin embargo, el gusto es subjetivo y no se admite como prueba en un juicio. Con ayuda de su colega, Le Tiet Hecking, Flor desarrolló una técnica para determinar si se había adulterado la muestra. Cualquier diferencia de sabor de los aceites debe ser causada por diferencias en la composición química de los mismos.

### El problema: ¿cómo determinar si el aceite de oliva es puro?

Los aceites son una mezcla compleja de triglicéridos, sustancias formadas por glicerina y tres ácidos grasos. La glicerina, o glicerol, es una molécula orgánica formada por una cadena de tres

[1] Robin Meadows: Making the grade, *Chem Matters*, **7**, 10-11 (diciembre de 1989). Condensado con autorización. Derecho de autor © 1989 American Chemical Society.

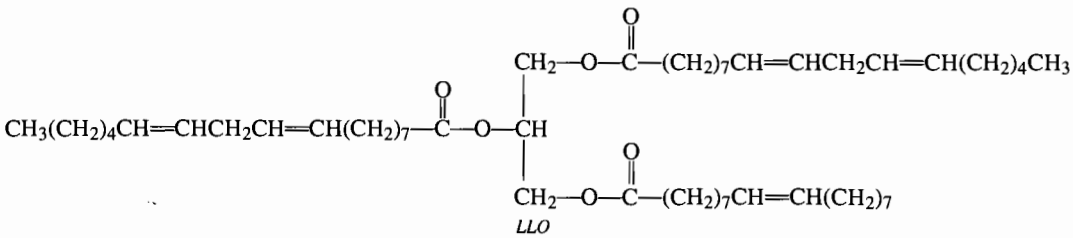


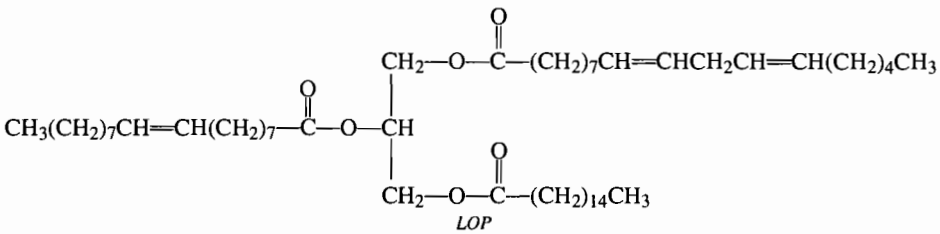

carbonos con un grupo funcional hidroxilo, OH, fijo a cada uno. Los ácidos grasos consisten en cadenas largas de carbonos con un grupo funcional ácido carboxílico, COOH, como se ve en la figura de arriba. Se distinguen entre sí por la cantidad de carbonos y la cantidad y lugar de dobles enlaces en la cadena de carbonos. En la tabla 15.1 se ven los ácidos grasos comunes que se encuentran en los triglicéridos.

**TABLA 15.1 Ácidos grasos comunes**

| *Ácido* | *Cantidad de carbonos* | *Cantidad de dobles dobles enlaces C–C* | *Fórmula* |
|---|---|---|---|
| Mirístico | 14 | 0 | $CH_3(CH_2)_{12}COOH$ |
| Palmítico | 16 | 0 | $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ |
| Esteárico | 18 | 0 | $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ |
| Oleico | 18 | 1 | $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$ |
| Linoleico | 18 | 2 | $CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$ |

Los triglicéridos se diferencian entre sí por los ácidos grasos en la molécula, y la ubicación de ellos en la base de la glicerina. Se pueden representar con una notación taquigráfica, que indica los tres ácidos grasos que forman un triglicérido. El primero de los que se ven abajo se forma con dos ácidos linoleicos (L) y uno oleico (O), y se representa por LLO. El segundo triglicérido se forma con los ácidos grasos linoleico (L), oleico (O) y palmítico (P), y se representa por LOP.



Los aceites para cocinar tienen diversos tipos y cantidades de triglicéridos. En la tabla 15.2 se ven los intervalos característicos de la composición de varios aceites comunes, en ácidos grasos. La identificación de un aceite a través de su composición de ácidos grasos se complica debido a los intervalos de composición que corresponden a determinada especie de planta y a las condiciones de su cultivo. Sin embargo, si se pueden separar entre sí los triglicéridos de una mezcla, para después identificarlos, deberían ser característicos de determinado tipo de aceite.

**TABLA 15.2 Composición porcentual en ácidos grasos de algunos aceites comunes[a]**

| *Aceite* | *Ácido mirístico* | *Ácido palmítico* | *Ácido esteárico* | *Ácido oleico* | *Ácido linoleico* |
|---|---|---|---|---|---|
| Oliva | 0–1 | 5–15 | 1–4 | 67–84 | 8–12 |
| Cacahuate | — | 7–12 | 2–6 | 30–60 | 20–38 |
| Maíz | 1–2 | 1–11 | 3–4 | 25–35 | 50–60 |
| Algodón | 0–2 | 6–10 | 2–4 | 20–30 | 50–58 |
| Soya | 1–2 | 6–10 | 2–4 | 20–30 | 50–58 |

[a]Adaptado de John R. Holum, *Fundamentals of General, Organic, and Biological Chemistry*, 5ª ed., John Wiley & Sons, Nueva York, 1978, Pág. 570.

## El método de análisis: cromatografía en fase líquida de alto rendimiento

Para separar una gran variedad de mezclas complejas se puede usar la **cromatografía (en fase) líquida de alto rendimiento**. Esa separación se efectúa en una **columna** cromatográfica empacada con un sólido inerte, finamente molido, cubierto con una fase estacionaria líquida. Una fase líquida móvil a gran presión se hace pasar a través de la columna. A medida que la fase móvil arrastra una mezcla por la columna, los componentes de la mezcla interactúan con la fase estacionaria. La interacción se puede basar en la solubilidad, la atracción electrostática (entre cargas eléctricas positivas y negativas), en la adsorción (fuerzas de atracción en la interfase entre dos fases inmiscibles) o en otros mecanismos. En el caso normal, las interacciones implican atracciones debidas a fuerzas intermoleculares. Los distintos compuestos de la mezcla interactúan con la fase estacionaria con diversas intensidades, y por ello unos componentes pasan más tiempo asociados a la fase estacionaria que otros. La interacción retarda el avance de los componentes a través de la columna. Los que tienen interacciones relativamente débiles con la fase estacionaria son arrastrados por la fase móvil con bastante rapidez por la columna. Los que interaccionan fuertemente con la fase estacionaria quedan mucho más tiempo en la columna. Esto da como resultado la separación de la mezcla en sus componentes, y los componentes salen de la columna en tiempos distintos, como se ve en la figura 15.1. El tiempo que tarda determinado componente en pasar por la columna se llama **tiempo de retención**, y es una propiedad característica de la sustancia química en particular, para determinado conjunto de condiciones experimentales. Por consiguiente, se pueden usar los tiempos de retención para el análisis cualitativo de los componentes de una mezcla.

En la figura 15.2 se muestra un esquema de una columna de cromatografía líquida de alto rendimiento. La fase móvil se bombea desde un recipiente con solvente, pasa por una conexión de en-

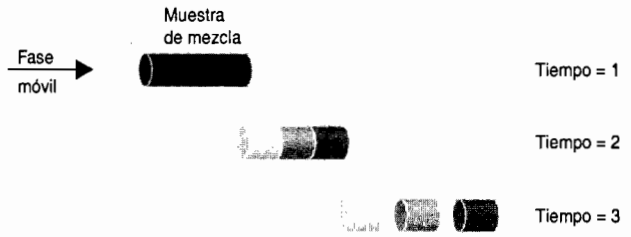



**FIGURA 15.1** Separación de una mezcla en una columna de cromatografía.

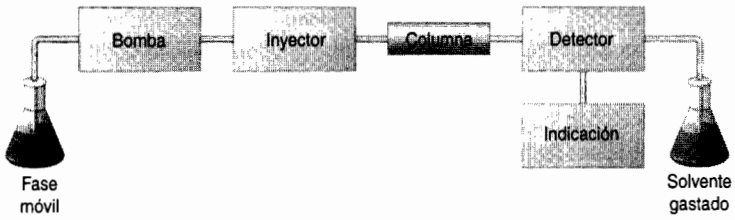



**FIGURA 15.2** Diagrama de un cromatógrafo líquido de alto rendimiento.

trada donde se introduce la muestra de la mezcla. Para impulsar la fase móvil y la muestra de mezcla por la columna se requieren grandes presiones. Cuando la fase móvil sale de la columna pasa por un detector, capaz de medir la presencia de los componentes de la mezcla. El detector produce una señal eléctrica que se observa en un lector. Los componentes de la fase móvil, el solvente y la mezcla, se recolectan para reciclarlos o desecharlos. Se debe comparar el tiempo de retención de un componente con el de soluciones conocidas puras, cuando la identificación del componente es cualitativa. La respuesta del detector, que es el área bajo la curva en un cromatograma, es proporcional a la cantidad presente de ese componente. Para un análisis cuantitativo se deben hacer pasar muestras de composición y concentración conocidas, llamadas patrones, de cada componente.

## La solución: análisis del aceite de oliva

Flor y Hecking analizaron las muestras de un embarque del aceite de oliva sospechoso, con cromatografía líquida de alto rendimiento. En la figura 15.3 se ven los cromatogramas de una muestra de aceite de oliva genuino y una del embarque sospechoso. El eje horizontal corresponde a tiempo, y el vertical representa la respuesta del detector, que en este caso es absorbencia o *densidad óptica* de radiación electromagnética. Cada pico separado representa a un componente de la mezcla. Los picos que corresponden a triglicéridos de la mezcla se identificaron mediante patrones conocidos, y se marcan de acuerdo con los ácidos grasos que los forman. El área bajo un pico se relaciona con la concentración del triglicérido en la mezcla. Como se puede ver al comparar los dos cromatogra-

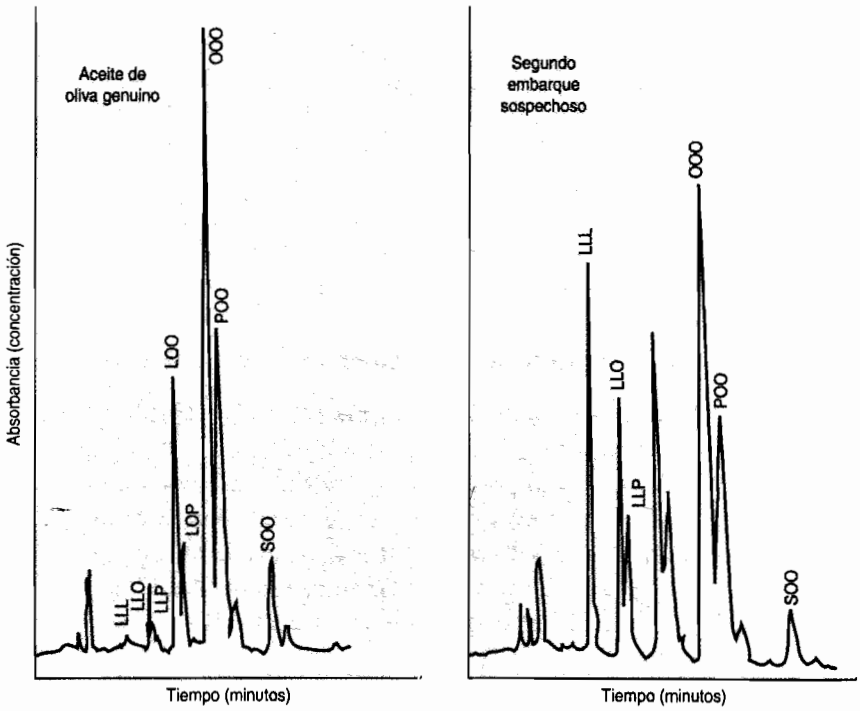



**FIGURA 15.3** Cromatograma de una muestra de aceite de oliva, a la izquierda, y de una muestra probablemente alterada a la derecha. Se identifica cada pico para indicar cuál es el triglicérido. Reimpreso con autorización de Robin Meadows *Chem Matters*, **7**, No. 4, 11, derecho de autor © 1989, American Chemical Society.

mas, parece que las dos mezclas contienen los mismos triglicéridos, pero en distintas concentraciones. A partir de los cromatogramas, Flor y Hecking estimaron que el aceite de oliva sospechoso había sido adulterado entre un 25 y un 30% de aceite de maíz, que tiene mayores concentraciones de los triglicéridos LLL, LLO y LLP que el aceite de oliva. Compararon lo anterior preparando mezclas de aceite de maíz y aceite de oliva en el laboratorio. Según ellos, una mezcla de 28% de aceite de maíz y 72% de aceite de oliva produce un cromatograma prácticamente idéntico al del aceite de oliva sospechoso. Estos resultados sí se admitieron como pruebas en la Corte.

**Pregunta de repaso**
Use la figura 15.3 para describir las diferencias en las cantidades relativas de LLL y OOO en el aceite de oliva genuino y en el de la muestra sospechosa.

## 15.4 EL GRAN MIEDO A LAS MANZANAS DE 1989

El 26 de febrero de 1989, el programa de investigaciones periodísticas de "60 minutos" presentó acusaciones de un informe del Consejo de Defensa de los Recursos Naturales (NRDC, en Estados Unidos) titulado "Riesgo intolerable: plaguicidas en el alimento de nuestros niños." El informe se enfocaba al Alar, o diaminozida, regulador del crecimiento que se usaba desde la década de 1960, principalmente en las manzanas, para mantener más tiempo la fruta en el árbol, para que así tuvieran mejor forma, fueran más rojas y firmes, y tuvieran mayor vida en almacenamiento. El NRDC, que es un grupo de activistas, dijo que el Alar constituye un riesgo intolerable de cáncer, en especial para los niños que comen manzanas o sus productos derivados. Además, atacaron a la Agencia de Protección Ambiental, o EPA (*Environmental Protection Agency*), por no haber prohibido el uso del Alar. La reacción del público al informe del NRDC y a las noticias ocasionó un 31% de disminución en las ventas de jugo de manzana, 25% en las de puré de manzanas y la eliminación de las manzanas y sus derivados de las cafeterías en las escuelas, durante la primavera de 1989.

En 1985, la EPA identificó por primera vez al Alar como factor de riesgo. Los procesadores de manzana comenzaron a analizar el Alar en sus productos, con un método que lo podía detectar en concentraciones de 1 a 2 ppm (1 ppm o 1 parte por millón representa una parte de analito en un millón de partes de la muestra, y equivale a 1 mg en 1 kg de muestra). La magnitud relativa de 1 ppm se puede poner en la perspectiva de unos 5 metros frente a la distancia entre las ciudades de Nueva York y Los Angeles. La concentración de 1 a 2 ppm era bastante menor que la máxima de 30 ppm permitida por el gobierno federal por esa época. Después de 1985, según la EPA, comenzó una disminución apreciable del uso de Alar por parte de los cultivadores de manzanas.

### El problema: ¿cuánto Alar hay en las manzanas y sus derivados?

El 14 de mayo de 1989, "60 minutos" amplió su informe sobre el Alar, describiendo análisis que habían detectado esa sustancia en los derivados de manzana hasta el nivel de 0.02 ppm. Al día siguiente, el Dr. C. Robert Binkley, vicepresidente de servicios técnicos de la empresa Knouse Foods, de Biglerville, Pennsylvania, se reunió con sus empleados para ver una grabación del programa. Binkley anunció que Knouse Foods renovaría sus instalaciones de análisis para igualar el nivel de detección mencionado por "60 minutos." Se comenzó de inmediato a diseñar dos nuevos laboratorios y un edificio para el laboratorio de servicios analíticos. Se pidió nuevo instrumental de análisis y Maurine Rickard, jefa de los servicios analíticos, fue a observar un laboratorio en California, donde se aplicaba el procedimiento nuevo. Con este procedimiento no sólo se permitía la determinación de Alar a menores concentraciones, sino también se reducían al mínimo las interferencias debidas a otras sustancias. Para julio de 1989 se terminó el edificio de los servicios analíticos, se instalaron nuevos cromatógrafos de gas con espectrómetros de ma-

sa, y Rickard estaba analizando todos los derivados de manzana a los nuevos niveles de detección. Knouse Foods pudo afirmar que sus productos no contenían Alar a nivel detectable.

El Alar o diaminozida es un ácido orgánico, que no se sabe que sea cancerígeno. Sin embargo, por hidrólisis produce dimetilhidrazina asimétrica (DMHA, vea la Fig. 15.4), que sí se había demostrado ser cancerígena para los animales, en algunas pruebas de laboratorio. También se sabe que penetra por la cáscara de la manzana, y por lo mismo no se puede quitar lavando las manzanas. El tratamiento con calor, durante el procesamiento de la manzana, puede causar que se descomponga hasta el 1% del Alar y forme dimetilhidrazina asimétrica. Además, se ha estimado que del 1 al 5% del Alar presente podría ser convertido en el subproducto cancerígeno bajo las condiciones fisiológicas en el organismo.

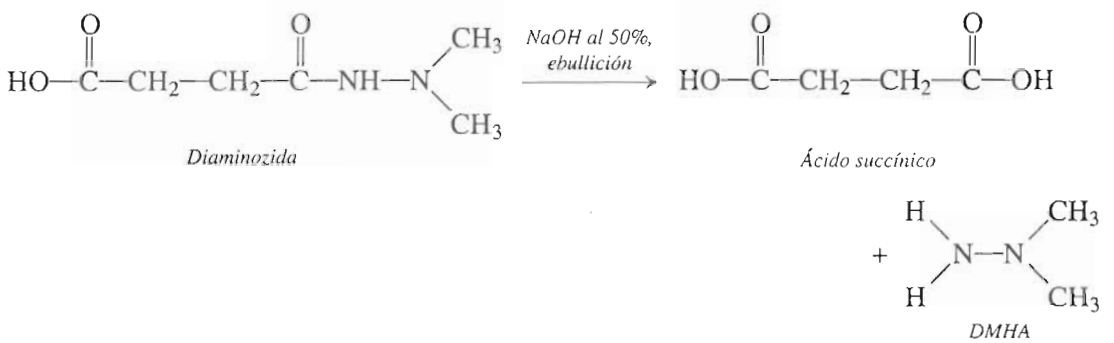



**FIGURA 15.4** Hidrólisis de Alar (diaminozida) en ácido succínico y dimetilhidrazina asimétrica.

## Método de análisis: cromatografía de gases y espectrometría de masas

Las técnicas en tándem son la combinación de dos o más clases de métodos analíticos. Con frecuencia, las posibilidades del instrumento que resulta son mayores que la simple suma de las de las dos técnicas individuales. Una de las técnicas tándem más poderosas y de uso más difundido es la **cromatografía de gases y espectrometría de masas**. Un cromatógrafo de gases, semejante al de líquidos que describimos antes, es un instrumento para separar una mezcla en sus componentes (Fig. 15.5). Se inyecta una muestra de la mezcla en el cromatógrafo de gases, y se separa en sus componentes en una columna. A medida que cada componente sale de la columna pasa al espectrómetro de masas, que sirve como detector. El espectrómetro de masas no sólo produce una señal de respuesta a cada componente que sale de la columna, sino que también puede producir un espectro que permita la identificación cualitativa del componente.

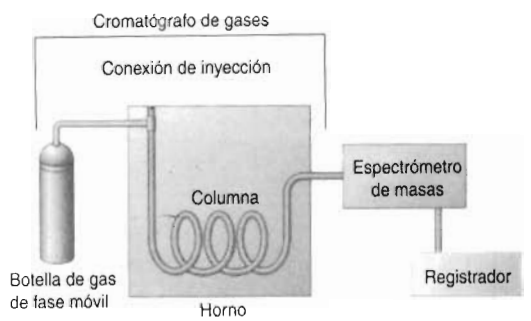



**FIGURA 15.5** Diagrama de un cromatógrafo de gases.

La principal limitación de la cromatografía de gases es que la muestra por analizar debe ser volátil y termoestable, para poder ser arrastrada por la fase gaseosa móvil. Como el Alar no es termoestable, se debe *derivatizar*, o convertir en otras sustancias, las muestras que pueden contenerlo antes de analizarlo. El Alar se hidroliza y forma la DMHA según la reacción de la figura 15.4. A continuación, la DMHA reacciona con salicilaldehído para producir la sustancia estable de la figura 15.6.

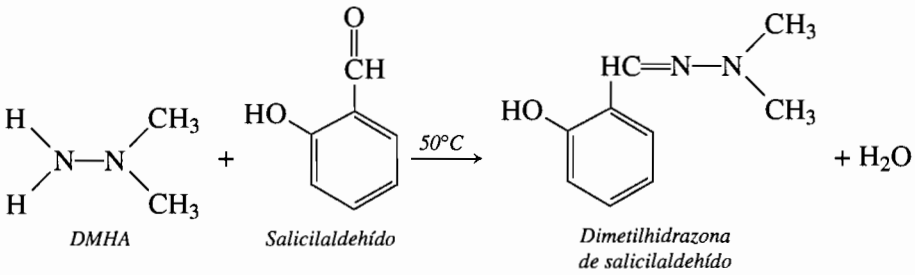



**FIGURA 15.6** Formación de derivado de la dimetilhidrazina asimétrica.

En la cromatografía de gases se usa una fase gaseosa móvil, como He o $N_2$, y una fase estacionaria líquida. Esta última se deposita sobre partículas inertes en un tubo metálico o de vidrio en espiral, llamado **columna empacada**, o bien se deposita en forma directa sobre la pared interna de un tubo de diámetro pequeño, llamado **columna capilar**. La columna está dentro de un horno que mantiene una temperatura adecuada para que todos los componentes permanezcan en su fase vapor. A medida que sale de la columna la fase móvil, pasa por un detector capaz de medir la presencia de los componentes de la mezcla. En este caso, el espectrómetro de masas es el que sirve como detector. El espectro de masas que se obtiene, y el tiempo de retención de los componentes que van saliendo por la columna, se pueden usar para un análisis cualitativo, y la respuesta del detector a cada componente puede usarse para su análisis cuantitativo, de la misma manera que en la cromatografía de líquidos.

La figura 15.7 muestra un cromatograma de una muestra de jugo de manzana. Como en el caso de la mayor parte de las muestras biológicas, la muestra de una mezcla contiene muchos componentes, por lo que el cromatograma que se obtiene es muy complicado y con muchos picos. Cuando hay muchos picos con tiempos de retención semejantes, es difícil una identificación cualitativa exacta. Si se acopla el cromatógrafo de gases con un espectrómetro de masas se simplifica el análisis.

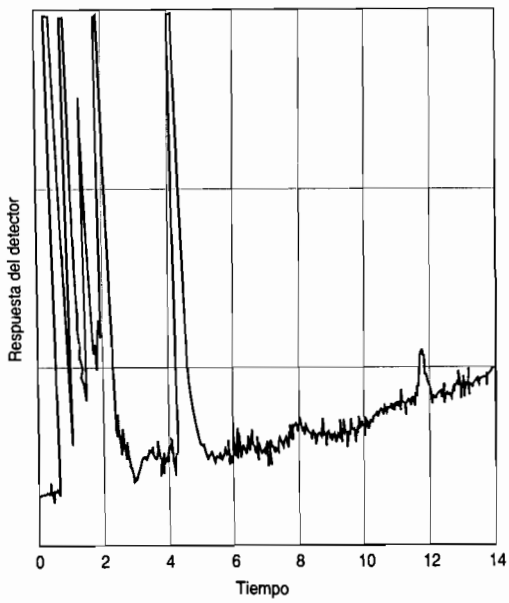



**FIGURA 15.7** Cromatograma de gases del jugo de manzana.

En la sección 2.2 se describió el uso de un espectrómetro de masas para determinar las masas atómicas de los elementos. Cuando está acoplado con un cromatógrafo de gases, puede usarse para identificar a la sustancia química causante de cada pico del cromatograma. Por bombardeo de una molécula del componente por electrones de alta energía se produce un **ion precursor**, eliminando un electrón de la molécula. Con frecuencia, el ion precursor es inestable y tiende a fragmentarse en iones más pequeños. El patrón de fragmentación es único y caracte-

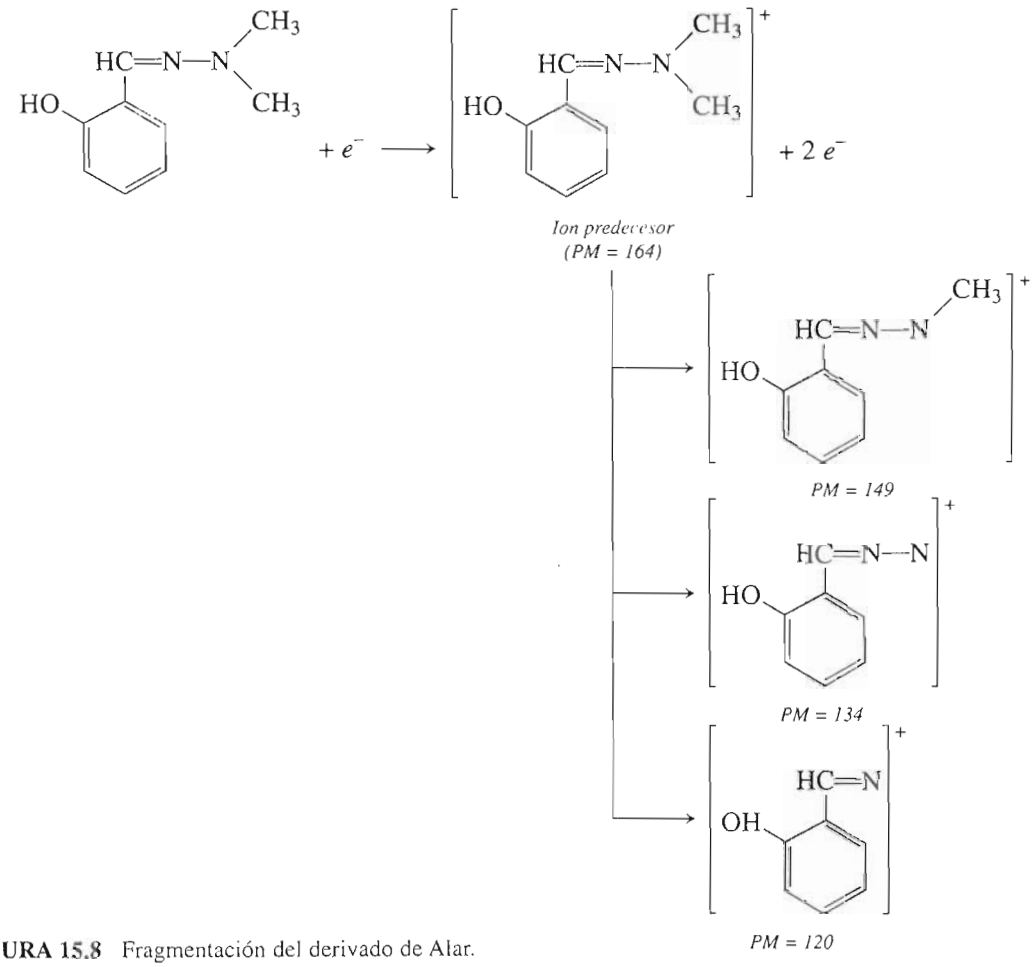



**FIGURA 15.8** Fragmentación del derivado de Alar.

rístico de cada compuesto, y por tanto es útil en los análisis cualitativos. Los enlaces más débiles de la sustancia tienden a romperse con más facilidad y formar fragmentos. Como un compuesto tiene una estructura constante, siempre se romperán los mismos enlaces y se producirá el mismo patrón de fragmentación. En la figura 15.8 se muestra la formación del ion precursor y algunos de los iones fragmentados del derivado de Alar. La mezcla resultante de ion precursor e iones fragmentados se puede separar de acuerdo con su relación de *masa a carga*. Como la mayor parte de los iones tienen carga +1, de hecho se separan por su masa.

Los iones precursores y fragmentados se aceleran a través de un tubo al vacío. El método para separarlos varía de acuerdo con el tipo de espectrómetro de masa; en el que se ve en la figu-

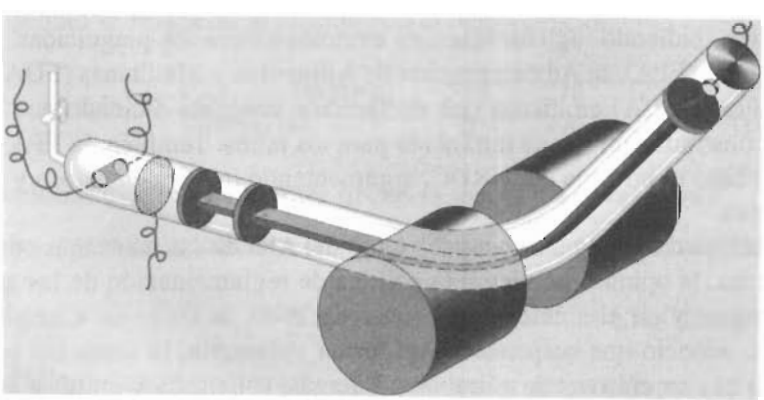


**FIGURA 15.9** Diagrama de un espectrómetro de masas.

ra 15.9 se usa un campo magnético para la separación de los iones. La interacción entre el campo magnético y la carga de los iones en movimiento hace desviar la trayectoria de los iones. Mientras mayor es la masa del ion, el ángulo de desviación de la trayectoria es menor. Como el ion precursor y sus fragmentos tienen distintas masas, se separan antes de llegar al detector.

El espectro de masas que resulta es una gráfica de intensidad relativa (cantidad relativa de iones de determinado tipo que llegan al detector) en el eje vertical, en función de la relación de masa a carga en el eje horizontal. La figura 15.10 muestra el espectro de masas del derivado de Alar. De ese espectro se pueden obtener varios datos importantes, para ayudar a identificar el compuesto. Con los espectros de masa se puede determinar la masa de un ion precursor a partir del pico o grupo de picos que tienen la mayor masa asignada, que corresponde a la derecha, en el eje *x*. En la figura 15.10, la masa que representa este pico es, en forma aproximada, de 164 g/mol, que corresponde a la masa molecular del derivado de Alar. Los iones fragmentados de la figura 15.8 tienen pesos moleculares que corresponden a las masas asignadas a los picos del espectro de masas de la figura 15.10. Como el patrón de fragmentación no varía cuando las condiciones experimentales son constantes, el espectro de masas de un componente probable en la cromatografía de gases se puede comparar con el de un patrón, que es un compuesto conocido, para comprobar la identificación del componente.

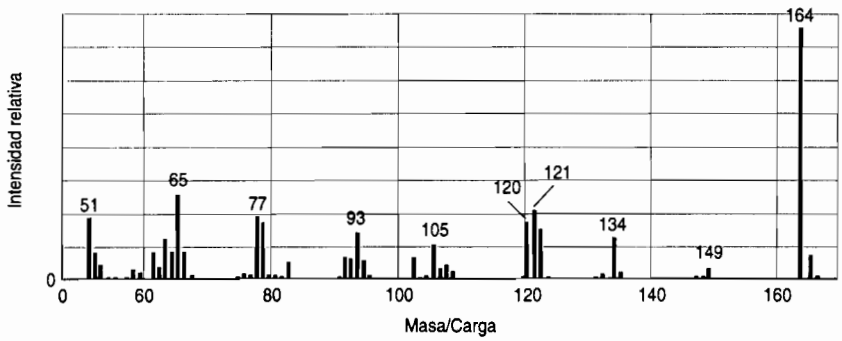



**FIGURA 15.10** Espectro de masas del derivado de Alar.

**Pregunta de repaso**

Sugiera una estructura del ion fragmento que deba producir el pico cuya masa es 93, en la figura 15.10.

## La solución: evaluación de riesgos, el gobierno, los medios publicitarios y el público

Como respuesta a los informes en "60 minutos", el Instituto Internacional de la Manzana contrató planas completas de anuncios en los diarios del país, donde se describieron los beneficios a la salud humana debidos a las manzanas. El NRDC lanzó una campaña entre los medios, con la actriz Meryl Streep como locutora, pidiendo reglamentos más estrictos contra los plaguicidas. La Agencia de Protección Ambiental (EPA), la Administración de Alimentos y Medicinas (FDA) y el Departamento de Agricultura (USDA) emitieron una declaración conjunta diciendo que las manzanas eran seguras y no constituían un riesgo inminente para los niños. También, la EPA refutó el estudio sobre el que se basó el informe del NRDC, argumentando que era engañoso y estaba basado en datos deficientes.

El Gran Miedo a las Manzanas de 1989 no se ocupaba tanto del Alar en las manzanas como de la interrelación entre ciencias, la opinión pública y la política de reglamentación de las sustancias químicas en los alimentos y en el ambiente. En junio de 1989, la Uniroyal Chemical Company, productora de Alar, anunció que suspendería, en forma voluntaria, la venta del producto en Estados Unidos para uso en cultivos de alimentos. Además, solicitaría y emitiría fon-

dos para regresar el dinero en las compras de Alar para agregar a los alimentos. Un factor importante en la controversia fue el escepticismo del público, que creía que no eran de fiar la industria ni las agencias gubernamentales en la reglamentación de las concentraciones de probables cancerígenos en el ambiente, para proteger a las personas. Esta desconfianza se vio avivada por el proceso inexacto de evaluación de riesgos.

La evaluación de riesgos y el establecimiento de límites aceptables de sustancias potencialmente peligrosas en el ambiente se basa en muchas hipótesis. El estimado del riesgo por parte del NRDC era 25 veces mayor que el de la EPA. Cada grupo acusó al otro por usar datos inexactos, anticuados o mal interpretados. Surgieron dos preguntas importantes: en su evaluación del riesgo de exposición del público al Alar, ¿por qué la EPA y otras autoridades no toman en cuenta el estudio sobre el que se basó el informe del NRDC? La segunda: ¿por qué es tan difícil medir el riesgo debido a la exposición a los plaguicidas y sus residuos?

La clave para contestar la primera es la diferencia entre los avances efectuados en las mediciones (detección) de exposición a sustancias potencialmente peligrosas, y la medición de su efecto biológico (el riesgo). Los progresos de la tecnología nos permiten detectar sustancias a concentraciones tan bajas como de algunos picogramos ($10^{-12}$ g). Desafortunadamente, las pruebas biológicas con las que se determina si las sustancias son peligrosas son insensibles, y están sujetas a grandes errores experimentales. En consecuencia, no se pueden hacer estudios del efecto de las bajas dosis que se presentan en la exposición normal a las sustancias. Se usan entonces dosis altas, y a continuación los datos se extrapolan a casos de bajas dosis.

Por regla, los toxicólogos tratan de limitar la dosis en los ensayos biológicos a la dosis máxima tolerada que no cause más de un 10% de pérdida de peso y unas pocas muertes prematuras entre una población de animales de prueba. En el estudio que usó el NRDC, la dosis máxima de dimetilhidrazina asimétrica fue de 29 mg/kg de masa corporal por día. Por ser tan alta la dosis, muchos animales murieron en forma prematura, y la EPA decidió que no es válido estimar el riesgo de exposición de humanos a la dimetilhidrazina asimétrica. Hicieron notar que la exposición promedio de un ciudadano sólo es de 0.000047 mg/kg, y que otros estudios no mostraron aumento significativo de tumores a niveles de exposición hasta de 3 mg/kg.

La reglamentación gubernamental de aditivos y contaminantes en los alimentos se complica más por la cláusula Delaney, vigente desde 1958, que dice que ningún aditivo que se demuestre induce cáncer en los humanos o en los animales se puede considerar como seguro. Antes de 1985, los productores de manzanas empleaban métodos menos sensibles para asegurar que sus productos no contenían Alar arriba del nivel de tolerancia aceptado. En 1989, unas técnicas más complicadas remplazaron esos métodos, para permitir la detección de menores concentraciones de Alar. A medida que las técnicas de análisis químico se volvieron más sensibles y los límites de detección bajaron a menos de una parte por mil millones (*parte por billón, ppb*), aumentó la importancia de establecer reglamentación de límites aceptables de probables cancerígenos.

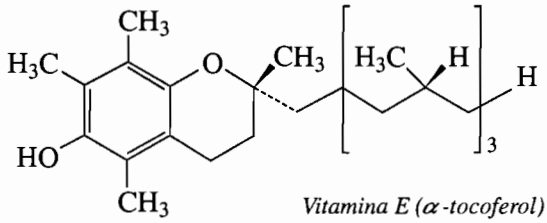
Un tema principal de investigación en el siglo XXI será el mejoramiento de nuestra capacidad de evaluar los riesgos de exposición a sustancias potencialmente peligrosas. En su libro *In Search of Safety: Chemicals and Cancer Risk* (Harvard University Press, 1988), John Graham, Laura Green y Marc Roberts escriben: "a medida que los investigadores descubran más acerca de los mecanismos causales de los efectos de las sustancias químicas sobre la salud . . . podrán hacer evaluaciones cuantitativas de riesgo, con la fiabilidad que el sistema legal y político cree que es posible alcanzar hoy."

## Ejercicio 15.1

Seleccione el mejor método cromatográfico (de gases o de líquidos) que se adaptaría mejor para separar cada una de las siguientes sustancias en una mezcla:

a) pentano, $C_5H_{12}$

b) vitamina E




*Vitamina E (α-tocoferol)*

**Solución**

a) El pentano tiene una molécula de baja masa molecular, no polar, que se volatiliza con facilidad, y por consiguiente se separa de una mezcla con cromatografía de gases.

b) La vitamina E tiene una gran masa molecular, y por lo mismo no sería fácil volatilizarla. Sin embargo, cabe esperar que sea soluble en un solvente no polar y así se pueda separar de una mezcla mediante cromatografía de líquidos de alto rendimiento.

## Ejercicio 15.2

Una mezcla de octano ($C_8H_{18}$), ácido acético ($CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH$) y cloruro de metilo ($CH_3Cl$) se separa con cromatografía de líquido de alto rendimiento, con una fase estacionaria no polar y un amortiguador polar acuoso como fase móvil. ¿Cuál componente saldrá primero de la columna, y cuál al último?

**Solución**

Como la fase móvil es una solución acuosa polar, y la fase estacionaria es no polar, las fuerzas intermoleculares principales son los puentes de hidrógeno en la fase móvil y las fuerzas de dispersión en la fase estacionaria. El ácido acético pasará por la columna con mayor rapidez con la fase móvil, porque será el más soluble en agua debido a su polaridad y a la formación de puentes de hidrógeno. En la columna permanecerá el octano durante el tiempo máximo, porque es el único componente no polar, y en consecuencia interactuará más con la fase estacionaria.

## 15.5 COMBATE AL CRIMEN CON LA QUÍMICA

En 1987 se usaron los resultados de análisis forenses de ADN de semen tomado de una víctima de ultraje como parte de las pruebas presentadas en la corte para enjuiciar a Tommi Lee Andrews por violación, violencia sexual, violencia agravada y robo armado. Fue uno de los primeros casos, en Estados Unidos, donde se usaron análisis de ADN para ayudar a obtener una sentencia. En 1993, Kirk Bloodsworth fue liberado de la Correccional Maryland House después de que su sentencia por violación y homicidio fue anulada con base en las pruebas de ADN. Los fiscales del estado de Maryland dijeron que si los análisis de ADN hubieran estado disponibles en 1985, ni siquiera se hubiera acusado a Bloodsworth. Los análisis de ADN son una herramienta importante en la química forense para resolver crímenes.

### El problema: ¿cómo se puede usar el ADN para relacionar a un sospechoso con la escena del crimen?

El **ácido desoxirribonucleico, ADN**, es la molécula más fundamental de todos los organismos vivos. Se encuentra en las células de todos ellos, y es la que debe almacenar la información genética. Esta información genética es la que hace que los descendientes de un organismo tengan características comunes con sus padres.

El ADN es un polímero formado por unidades repetitivas llamadas nucleótidos, que consisten en un fosfato, un azúcar y una base nitrogenada. El azúcar que contiene el ADN es la deso-

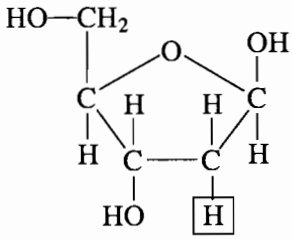


**FIGURA 15.11**
$\beta$-D-Desoxirribofuranosa, azúcar con la que se forma el ADN.

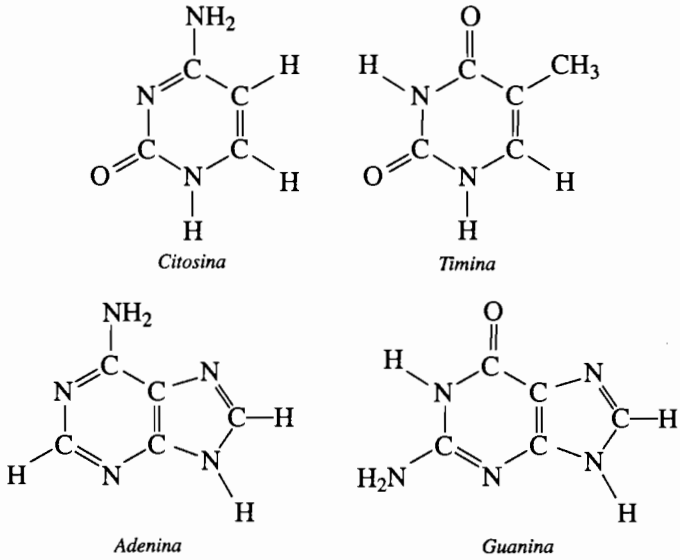



**FIGURA 15.12** Las bases nitrogenadas del ADN.

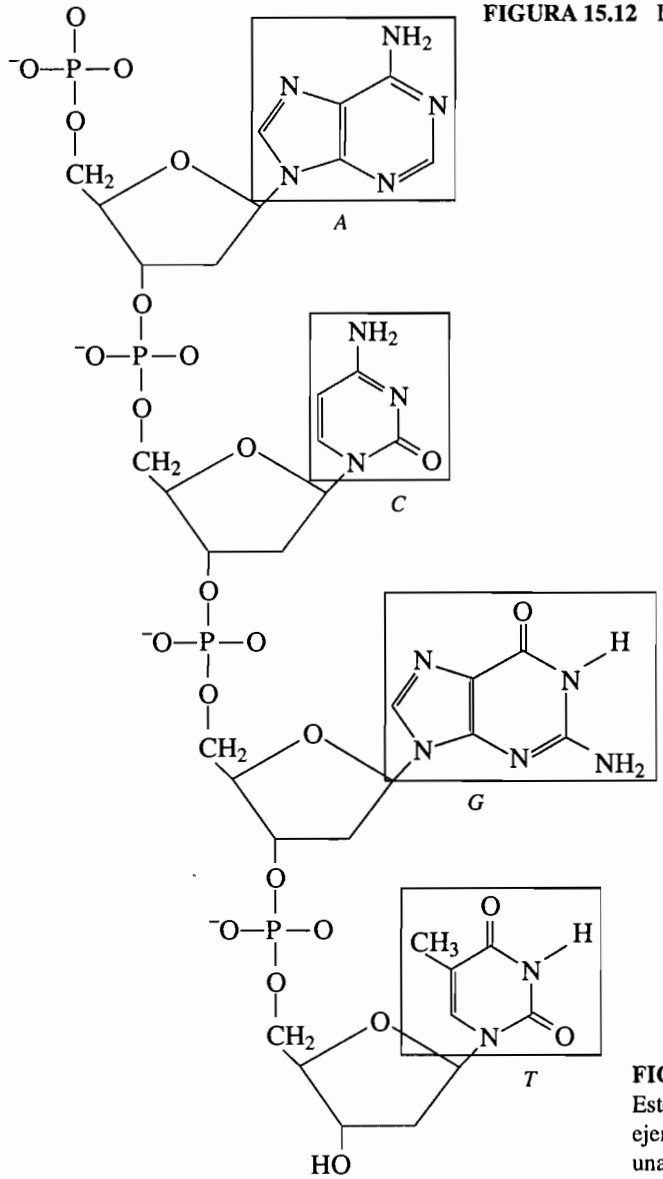



**FIGURA 15.13**
Este tetranucleótido sirve como ejemplo de un segmento corto de una hebra de ADN.

xirribosa (Fig. 15.11). Hay cuatro bases nitrogenadas en el ADN: la adenina, A, la guanina, G, la citosina, C y la timina, T (Fig. 15.12). El fosfato y el azúcar forman la columna vertebral de la hebra de polímeros de ADN, con una ramificación de base nitrogenada desde cada azúcar (Fig. 15.13). Es la secuencia de los nucleótidos a lo largo de la hebra de ADN lo que determina el código genético de este material. Una hebra de ADN humano contiene varios miles de millones de nucleótidos. El segmento de una molécula de ADN que contiene una secuencia de nucleótidos que a su vez codifica determinada característica se llama **gen** o **gene**.

Las moléculas de ADN están formadas por dos hebras de polímero entrelazadas y unidas por puentes de hidrógeno entre las bases nitrogenadas. Estos puentes de hidrógeno siempre están entre bases específicas. La timina siempre se enlaza con la adenina y la citosina hace lo propio con la guanina (Fig. 15.14). La estructura que resulta de ADN de doble hebra se llama hélice (Fig. 15.15). La mayor parte de las secuencias de nucleótidos dentro de los miembros de determinada especie de plantas o animales son idénticas. Pero siempre hay zonas en cada individuo donde difiere la secuencia, y esto es lo que hace único a cada miembro de una especie. A excepción de los gemelos biológicos, cada ser humano tiene una secuencia única de nucleótidos, y en consecuencia un ADN único.

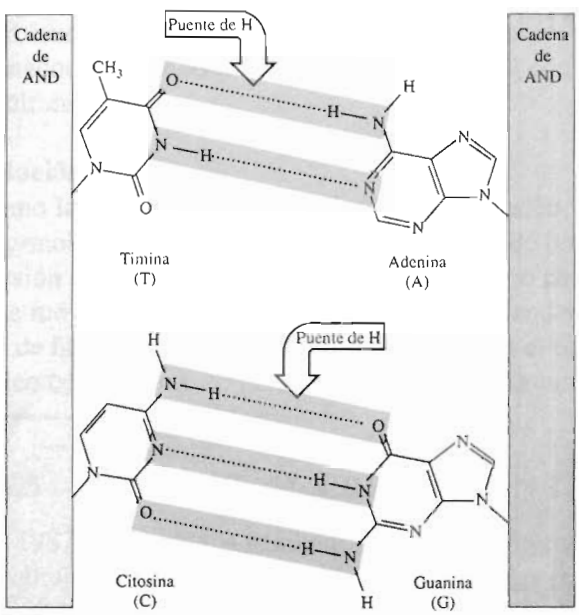



**FIGURA 15.14** Dos hebras de ADN se mantienen unidas por puentes de hidrógeno entre pares específicos de bases nitrogenadas. En esta figura se ven los puentes de hidrógeno entre A y T y entre G y C.

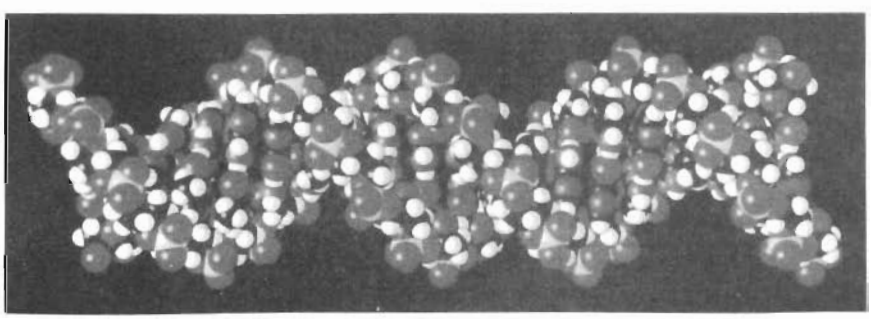


**FIGURA 15.15** Modelo de la estructura helicoidal del ADN de doble hebra, generado por computadora.

Los científicos forenses comparan el ADN de un sospechoso con el que se encuentra en el semen, sangre, raíces capilares u otras células del organismo que se hayan encontrado en la escena de un crimen. El ADN de un individuo se puede considerar como su huella digital. Como sería una tarea abrumadora el tratar de comparar la secuencia de todos los miles de millones de nucleótidos en las muestras de ADN, en la ciencia forense se analizan sólo aquellas porciones de la hebra de ADN que varían en forma apreciable entre dos individuos.

El método más potente de identificación de ADN se llama **polimorfismo de restricción de longitud de fragmento (PRLF)**. En él, se usan enzimas de restricción para fragmentar el ADN en el lugar de determinada secuencia de nucleótidos. Como la secuencia podría existir en lugares distintos del ADN en individuos distintos, los fragmentos que resultan difieren en tamaño de uno a otro individuo. Los fragmentos (Fig. 15.16*a*) se separan a continuación por su masa molecular y carga eléctrica mediante **electroforesis**. Se agrega una banda corta de ADN sintético, llamada sensor o prueba, con una secuencia conocida de bases nitrogenadas y que contiene isótopos radiactivos, a los fragmentos separados. Ese sensor se enlaza con fragmentos de ADN que tengan la serie complementaria de bases nitrogenadas: A con T y G con C, como se ve en la figura 15.16*b*. El objeto del sensor es tener un medio de detectar las secciones complementarias de ADN. Los isótopos radiactivos en el sensor dejan, por su radiactividad, huellas en una película fotográfica, que corresponden a la figura de los fragmentos separados de ADN fijos a los sensores. En la figura 15.17 se muestran los pasos del método PRLF.

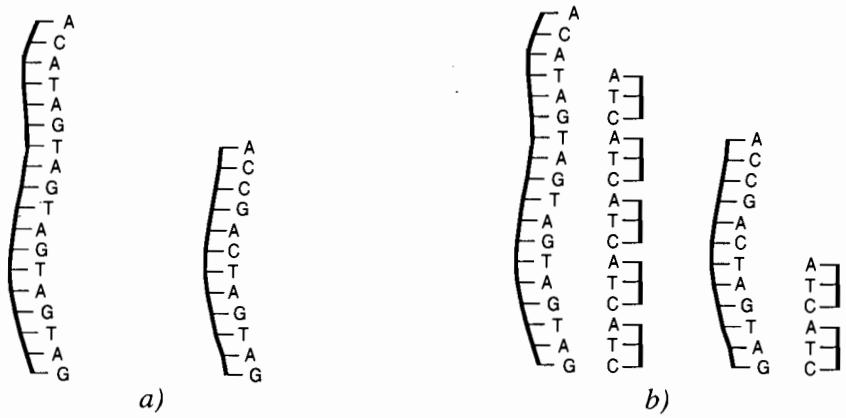



**FIGURA 15.16** *a)* Los dos fragmentos de ADN que se ven se pueden separar entre sí por electroforesis. Si tienen la misma carga eléctrica, el fragmento menor de la derecha se moverá con más rapidez a través de un gel de electroforesis que el mayor de la izquierda, lo que permite separarlos entre sí. *b)* Fragmentos de ADN separado, que contienen una secuencia específica de bases (como por ejemplo, TAG que se ve en el diagrama); se pueden detectar con un sensor radiactivo (que se indica en gris). Las moléculas sensoras contienen una secuencia específica de bases, en este ejemplo, ATC, que les permite enlazarse con secuencias de bases complementarias (TAG) en los fragmentos de ADN. Esta ilustración se ha simplificado mostrando secuencias repetitivas de sólo 3 bases. En los fragmentos reales de ADN hay secuencias de 200 a 300 bases; las moléculas sensoras contienen de 20 a 100 bases. Reimpreso con autorización de Richard Saferstein *Chem Matters*, **9**, No. 3. Derecho de autor © 1991 American Chemical Society.

En la figura 15.18 se ve la figura de una electroforesis en gel, perteneciente a una investigación criminal en Minnesota. La figura de la izquierda, con la identificación D, corresponde al ADN de la sangre del sospechoso. Los espectros identificados de los pantalones de mezclilla y camiseta corresponden a ADN de manchas de sangre encontradas en dichas prendas del sospechoso. El espectro V muestra los resultados para el ADN de la sangre de la víctima. Las dos figuras restantes son patrones de composición conocida. En el gel se ve una buena coincidencia entre la sangre de la víctima y las manchas de sangre en las prendas del sospechoso. Éste acabó confesando su crimen.

**Pregunta de repaso**

Describa la secuencia de bases en una molécula sensora que tenga por objeto ligarse a una hebra de ADN con la siguiente secuencia de bases: TTCG.

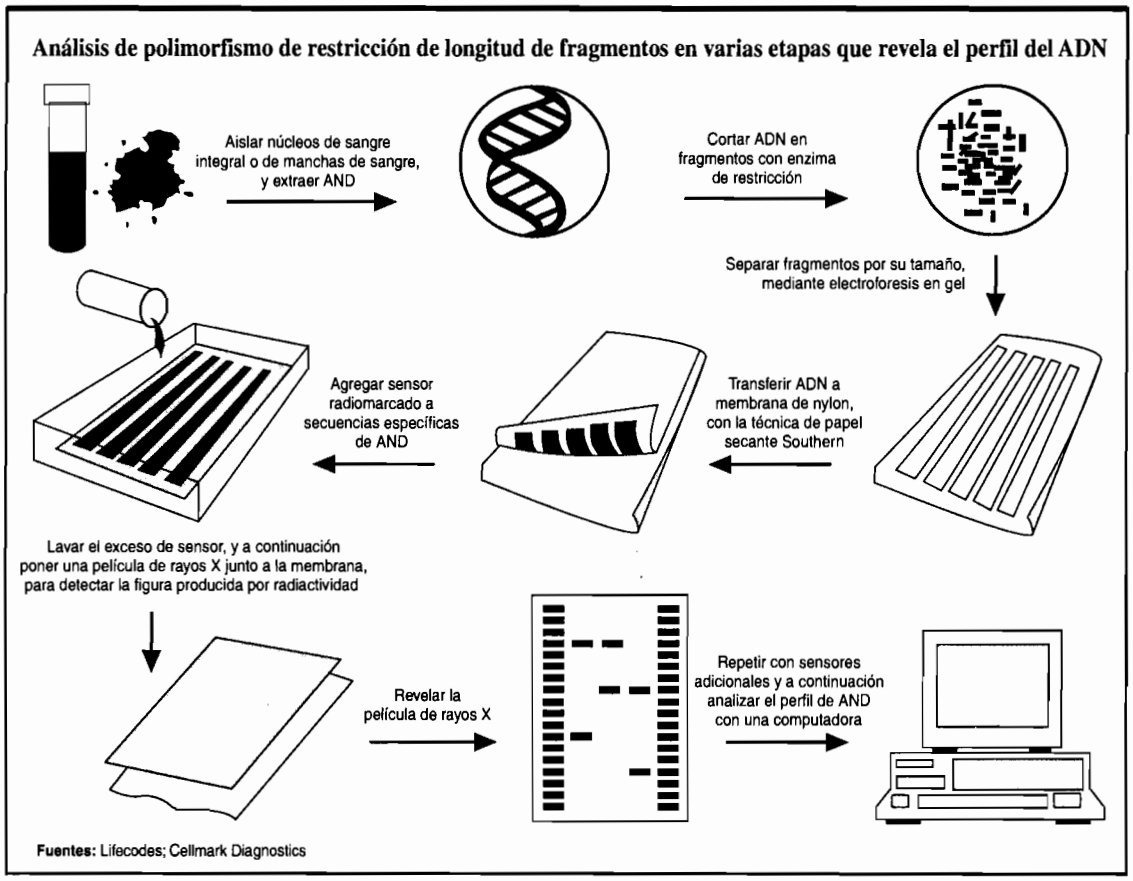



**FIGURA 15.17** Pasos en análisis de polimorfismo por restricción de longitud de fragmentos. Reimpreso con autorización de P. Zurer: DNA profiling fast becoming an accepted tool for identification?, *C & E News* **72**, 11 (1994). Derecho de autor 1994 American Chemical Society.

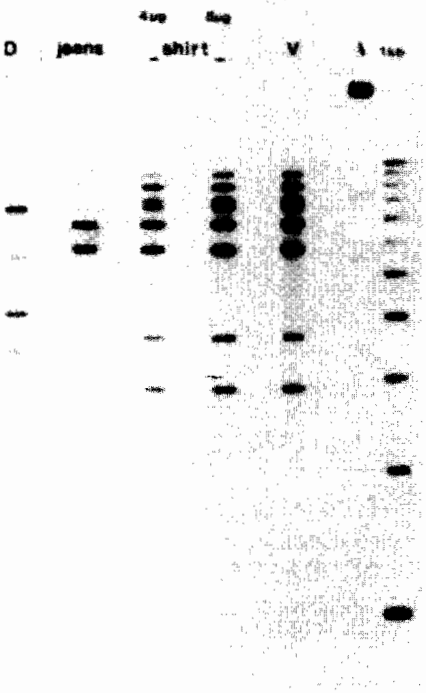



**FIGURA 15.18** Dactiloscopía de ADN de un caso de asesinato en Minnesota. Este gel se usó para comparar el ADN de la sangre tomada de los pantalones y la camisa del sospechoso, con muestras de sangre tomadas del sospechoso (D) y de la víctima (V). La muestra de los pantalones y las dos muestras de la camisa coinciden con la muestra de la víctima. Tomado de R. Saferstein, DNA Fingerprinting, *Chem Matters,* **9**, 12 (1991).

### Método de análisis: electroforesis

La electroforesis es una técnica muy difundida en la bioquímica y en la biología molecular para separar componentes en muestras biológicas. Los componentes que se van a separar deben tener una carga eléctrica en una solución acuosa. Por esta técnica se pueden separar aminoácidos, proteínas y fragmentos de ADN, por ejemplo. La muestra se coloca en un sustrato sólido, como papel, acetato de celulosa o gel de poliacrilamida. A continuación se aplica un campo eléctrico a través del sustrato sólido, mediante un electrodo positivo y uno negativo, que están en los extremos opuestos del sustrato. Los componentes con cargas positivas son atraídos y se mueven hacia el electrodo negativo. De la misma manera, los componentes con carga negativa se mueven hacia el electrodo positivo. La velocidad de migración de los componentes a lo largo, o a través del sustrato depende de la magnitud de la carga y del tamaño de los componentes de la muestra. De este modo se pueden separar esos componentes. Si con la mezcla se usan en forma simultánea patrones (muestras de composición conocida), se pueden identificar los componentes, comparando sus distancias de migración con las de los patrones.

### La solución: identificación fuera de toda duda

Si se compararan todos los más de 3,000 millones de nucleótidos en el ADN en un análisis, no habría duda de la coincidencia entre dos muestras, y por tanto se identificaría el individuo del que provino la muestra problema. Sin embargo, en realidad sólo se usa una pequeña parte de la hebra de ADN. Aun cuando las secciones que se usan son las que muestran la máxima variación entre individuos, hay cierta probabilidad de una coincidencia incorrecta. Esa probabilidad es tema de gran controversia, en particular en los juzgados. Algunos expertos dicen que una vez en cada 10 millones podría ocurrir una mala coincidencia, mientras que otros la estiman en una vez en varios miles. En la actualidad se hace gran cantidad de investigación para establecer bases de datos confiables para el cálculo de buenos datos probabilísticos, y para la normalización de las técnicas de análisis de ADN en los laboratorios forenses.

## 15.6 INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA CON LA MATERIA: ESPECTROSCOPIA

La **espectroscopia** es un método de análisis que se basa en la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Dos interacciones comunes entre ellas son la **reflexión** y la **refracción.** Cuando la luz visible llega a un espejo, se refleja. Cuando la luz visible pasa a través de un prisma se refracta (se desvía) y se descompone en sus longitudes de onda (colores) componentes. Las distintas interacciones de la radiación electromagnética con la materia permiten medir muchas propiedades de la materia. Esta sección se ocupa principalmente de un tercer tipo de interacción, la **absorción** de la radiación electromagnética. En el capítulo 3 se describió cómo absorbe radiación electromagnética un átomo para que un electrón pase de un nivel de energía a uno más alto. La energía de la radiación absorbida corresponde al cambio de energía del electrón. Se dijo, en la sección 3.3, que la energía E de los fotones de radiación electromagnética que produce esta transición se relaciona con la longitud de onda $\lambda$ y con la frecuencia $\nu$ mediante la siguiente ecuación:

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

**Pregunta de repaso**

¿Cuál de las siguientes configuraciones electrónicas podría corresponder a un átomo de cinc que ha absorbido radiación electromagnética?

Zn [Ar] $4s^2\,3d^{10}$ Zn [Ar] $4s^2\,3d^9\,4p^1$ Zn [Ar] $4s^2\,3d^9\,5s^1$

La radiación electromagnética que pasa a través de una muestra se puede representar, a escala macroscópica, con la figura 15.19, donde se ve que la intensidad de la radiación $I_T$ que sale de la muestra es menor que la intensidad inicial $I_0$ que le llega. Sólo se absorbe la radiación electromagnética cuya energía corresponde a la diferencia de energías de dos niveles en las moléculas de la muestra, $I_A$.

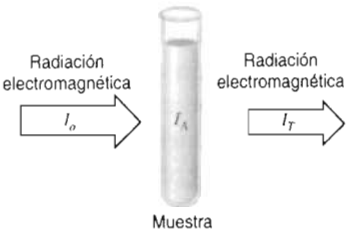



**FIGURA 15.19** Absorción de la luz por una muestra.

La relación entre estas variables es:

$$I_0 = I_T + I_A$$

La transmitancia $T$, y el porcentaje de transmitancia, $\%T$, se definen como sigue:

$$T = I_T/I_0 \qquad \%T = (I_T/I_0) \times 100$$

La radiación absorbida se llama absorbancia $A$, que se define como sigue:

$$A = \log(I_0/I_T)$$

Como $(I_0/I_T)$ es igual a $1/T$, la absorbancia y la transmitancia están relacionadas por

$$A = \log(1/T) \qquad \text{y} \qquad A = \log(100/\%T)$$

Con frecuencia, se reordena algebraicamente la segunda ecuación para permitir un método cómodo de conversión entre absorbancia y porcentaje de transmitancia:

$$A = \log 100 - \%T$$
$$A = 2 - \log \%T$$

La figura 15.20 muestra un diagrama simplificado de un espectrómetro de absorción. La fuente luminosa emite radiación electromagnética, que un elemento selector dispersa en sus longitudes de onda componentes. Una longitud de onda seleccionada se dirige hacia la muestra. La cantidad de radiación que pase por ella se mide con el detector. Una respuesta eléctrica del detector, que es proporcional a la cantidad de luz que le llega, se registra mediante un dispositivo de salida.

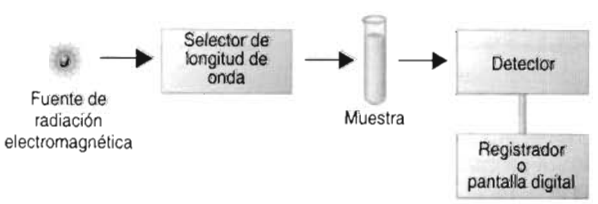



**FIGURA 15.20** Diagrama de un espectrómetro.

Los métodos espectrofotométricos de análisis se suelen clasificar según la región del espectro electromagnético que usan (véase Fig. 3.3). Al igual que otros métodos de análisis, los espectrofotométricos se pueden usar para análisis cuantitativos, cualitativos y estructurales. También, estas técnicas se pueden clasificar como análisis **elementales** o **moleculares**. En el análisis elemental se analiza la muestra sin tomar en cuenta la molécula o el compuesto en que se encuentra el elemento. No sucede así con el análisis molecular, que consiste en analizar las moléculas que hay en una muestra. Es importante seleccionar la técnica que dé como resultado la clase de información que se necesita, al escoger una técnica espectroscópica.

## 15.7 EL MISTERIO DEL RÍO FOX[2]

La extinción de peces, cuando de repente mueren grandes cantidades de ellos, sucede a veces en muchos cuerpos de agua. Pueden deberse a fenómenos naturales, como por ejemplo la tensión del desove o una falta de oxígeno disuelto. Sin embargo, la cantidad y grado de mortandad de peces en una sección del Río Fox, en Oshkosh, Wisconsin en 1986, fueron tan graves que el Departamento de Recursos Naturales de Wisconsin comenzó a analizar el oxígeno disuelto en el agua. En la primavera de 1988 sucedió la mayor mortandad, de más de 30,000 peces. Se vio que las mediciones de concentración de oxígeno disuelto fueron normales. Joe Ball, especialista de recursos hidráulicos del Departamento comenzó a investigar la causa de las muertes.

### El problema: ¿qué causa la mortandad de los peces?

Las causas normales de grandes mortandades de peces son los plaguicidas, herbicidas y sustancias tóxicas que descargan las industrias. Ball comenzó una investigación sistemática revisando cada planta a lo largo de la sección del río donde sucedieron las muertes. Se analizaron herbicidas y plaguicidas de un campo de golf, analizó concentraciones de cloro en el agua descargada por una planta de tratamiento de efluentes municipales y analizó sustancias tóxicas y metales pesados en el agua cerca de las industrias de la zona. Todos los análisis dieron resultados negativos. Ball no pudo encontrar la fuente de contaminación que causaba la mortandad de los peces. A continuación se investigó una instalación de pruebas de una empresa fabricante de motores fuera de borda; no se encontraron fugas de combustible. Se examinaron las publicaciones científicas para determinar los compuestos característicos que se encuentran en el escape de estos motores. Entre ellos están las materias orgánicas volátiles, dióxido de carbono y monóxido de carbono. Se determinó que la concentración de las sustancias orgánicas en el agua, en las instalaciones de pruebas, estaba dentro de los límites aceptables. El dióxido de carbono y el agua del escape no perjudican a los peces. El monóxido de carbono, aunque es un gas letal, no es muy soluble en el agua y se dispersa con rapidez hacia el aire. Sin embargo, Ball decidió investigar con más detalle al monóxido de carbono.

El monóxido de carbono se puede enlazar con la hemoglobina de la sangre. La hemoglobina transporta al oxígeno de los pulmones a los tejidos del organismo, y después regresa al dióxido de carbono a los pulmones, donde se exhala. El monóxido de carbono se enlaza con tanta fuerza a la hemoglobina, que ésta ya no es capaz de absorber oxígeno, y por consiguiente se produce la sofocación. La figura 15.21 muestra el grupo heme de una molécula de hemoglobina. El grupo heme de la izquierda está ligado a oxígeno, y el de la derecha está ligado a monóxido de carbono.

Como es difícil analizar el monóxido de carbono en el agua, Ball optó por examinar la sangre de algunos de los peces muertos, y compararla con la de peces saludables. Pidió a Tom Ecker, químico del Laboratorio Estatal de Higiene de Wisconsin, que hiciera el análisis, lo cual hizo usando espectroscopia visible.

---

[2] Harvey Black, Fox River fish kill, *Chem. Matters*, **8**, 6-9 (octubre de 1990). Condensado con autorización. Derecho de autor © 1990 American Chemical Society.

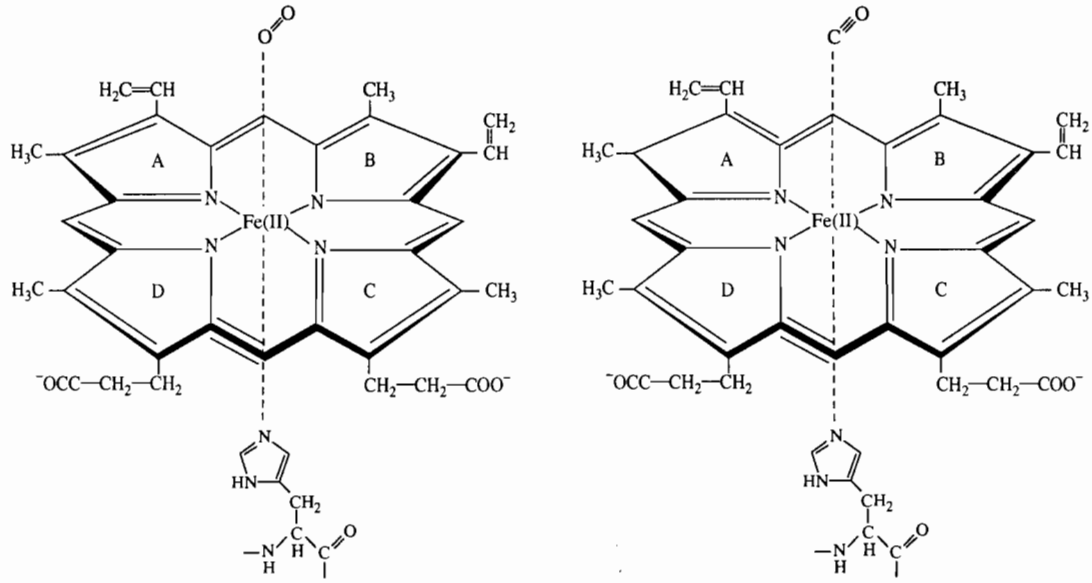



**FIGURA 15.21** Grupo heme de una molécula de hemoglobina. El átomo de hierro del grupo de la izquierda está enlazado a una molécula de oxígeno. El del heme de la derecha está ligado a monóxido de carbono.

## Método de análisis: espectroscopia en ultravioleta y visible

La **espectroscopia en ultravioleta y visible (UV/Vis)** es un método de absorción para el análisis de moléculas e iones. Se obtiene un espectro de absorción midiendo la absorbancia de una muestra a distintas longitudes de onda. La figura 15.22 muestra espectros de absorbancia de muestras de sangre procedentes de peces muertos y saludables. A longitudes de onda de 500 a 580 nm, se absorbe una gran parte de la radiación incidente, y muy poco en las longitudes de onda mayores que 620 nm. Los picos del espectro representan longitudes de onda de radiación electromagnética cuya energía corresponde a la de posibles transiciones electrónicas en una molécula de la muestra, que de esta manera se absorben. La muestra transmite otras longitudes de onda. Una molécula normal de hemoglobina tiene un conjunto único de transiciones electrónicas posibles, que da como resultado la absorción de longitudes de onda específicas. El enlazamiento de monóxido de carbono con la hemoglobina causa cambios pequeños en la estructura de ella, y en consecuencia cambios pequeños en sus transiciones electrónicas y en su espectro. Como se puede ver en los espectros de la figura 15.22, los picos de la hemoglobina enlazada con monóxido de carbono están un poco desplazados respecto a los de la hemoglobina normal. Los espectros obtenidos de la sangre de los peces muertos demostraron que algo de la hemoglobina en ellos estaba ligada a monóxido de carbono.

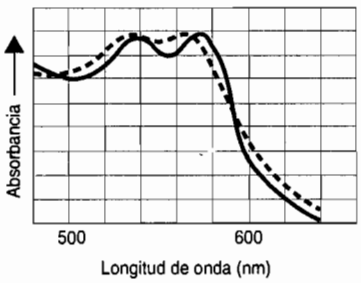



**FIGURA 15.22** Espectros UV/visible de hemoglobina en dos muestras de sangre. La línea llena es el espectro de la hemoglobina enlazada a oxígeno. El de línea punteada es de hemoglobina enlazada a monóxido de carbono. Reimpreso con autorización de Harvey Black *Chem Matters*, **8**, No. 3, 9, derecho de autor © 1990 American Chemical Society.

La espectroscopia UV/Vis se usa principalmente en análisis cuantitativos, para determinar la concentración de un analito en la muestra. La relación entre la concentración y la absorbancia se describe con la ley de Beer,

$$A = \epsilon bc$$

siendo $A$ la absorbancia, $\epsilon$ la absortividad molar, $b$ la longitud de la trayectoria del rayo en la muestra y $c$ la concentración de la sustancia. En la ecuación se ven las tres variables que pueden influir sobre la absorbancia.

La longitud de trayectoria es la distancia que debe pasar la radiación electromagnética a través de la muestra. Si aumenta, la radiación encontrará más moléculas de muestra al atravesarla, y por tanto se absorberá más radiación. Por lo general, la unidad de la longitud de trayectoria es el centímetro.

Con las medidas de absorbancia se puede determinar la concentración de una muestra, por la relación directa entre absorbancia y concentración, definida por la ley de Beer. A medida que aumenta la concentración de una muestra, la radiación que pasa por ella encontrará más moléculas de la sustancia absorbente, y se absorberá más radiación. Las concentraciones se miden en molaridad. Por consiguiente, la absorbancia es directamente proporcional a la longitud de la trayectoria, $b$ y a la concentración, $c$. La ley de Beer es una igualdad, donde se usa la constante de proporcionalidad que es la absortividad molar, $\epsilon$. Esta absortividad depende de la sustancia que se mide y de la longitud de onda de la radiación electromagnética con que se mide. La dependencia entre la absortividad molar de la hemoglobina y la longitud de onda se ve en el espectro de la figura 15.22, donde se ve que cambia para una muestra de concentración constante de hemoglobina y longitud constante de trayectoria. Las unidades de la absortividad molar son molaridad$^{-1}$cm$^{-1}$, es decir, $M^{-1}$cm$^{-1}$.

Los datos de absorbancia se usan normalmente para mediciones cuantitativas, donde se traza una curva estándar. Se miden las absorbancias de varias soluciones valoradas que contienen concentraciones conocidas de analito, a determinada longitud de onda. La figura 15.23 muestra una gráfica (**gráfica normal de la ley de Beer**) de absorbancia en función de la

concentración, para las soluciones de hemoglobina. La recta de la gráfica indica que se obedece la ley de Beer. Una recta tiene una pendiente constante igual a $\Delta y/\Delta x$. Para la gráfica de la ley de Beer, la pendiente es igual a $\Delta A/\Delta c$. Como se hacen las mediciones a una longitud de onda fija y con una longitud de trayectoria constante, $\epsilon b$ es una constante. Así, la pendiente es $\Delta A/\Delta c = \epsilon b$. Con lo anterior ya se puede medir la absorbancia de una muestra desconocida y determinar su concentración mediante la gráfica normal de la ley de Beer.

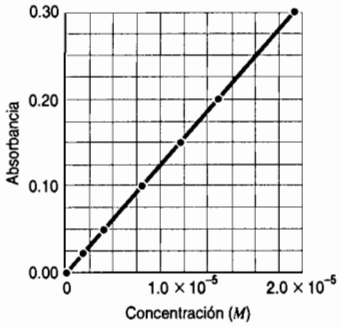



**FIGURA 15.23** Curva patrón de la ley de Beer, de absorbancia en función de concentración, para una serie de soluciones valoradas de hemoglobina, medidas a 576 nm.

**Pregunta de repaso**

El espectro UV/Vis de la hemoglobina ligada al oxígeno es la línea gruesa de la figura 15.22, y se obtuvo con una sola muestra de hemoglobina con concentración constante, y se midió en un contenedor de muestra de longitud constante de trayectoria. En esa figura, el cambio de absorbancia debe estar causado por cambios en la absortividad molar de la hemoglobina, de una longitud de onda a la siguiente. ¿A cuál de las siguientes longitudes de onda de la hemoglobina ligada al oxígeno tiene la máxima absortividad molar?

500 nm 540 nm 590 nm

### La solución: identificar al culpable

Los resultados de los análisis de Ecker indicaron que entre el 60 y el 70% de las moléculas de hemoglobina en los peces muertos estaban unidas a monóxido de carbono. Con otras pruebas más se comprobaron los resultados. La prueba final consistió en que Ball colocó una jaula de peces en el río, cerca de las instalaciones de prueba de motores fuera de borda; se colocó una segunda jaula con peces en un sitio testigo. Después de sólo 8 horas, los peces en la planta de pruebas murieron, mientras que los del sitio testigo estaban saludables. Se analizó la sangre de los peces muertos y se encontró que contenía de 50 a 80% de su hemoglobina enlazada a monóxido de carbono. Esto confirmó al monóxido de carbono de la planta de pruebas como la causa de las mortandades de peces. La instalación de pruebas tendió tuberías para conducir el escape de los motores por una chimenea, y no en el agua. Además, la empresa pagó 40,000 de dólares al estado de Wisconsin por la mortandad de peces, y otros 20,000 de dólares para financiar más estudios en el río.

### Ejercicio 15.3

Se mide la absorbancia de una solución de hemoglobina en un espectrómetro UV/Vis, con una cubeta de 1.00 cm de longitud de trayectoria. Se ve que a 576 nm, la absorbancia es 0.175. Use la curva estándar de la figura 15.23 para determinar la concentración de la hemoglobina y también su absortividad molar.

**Solución**

Se localiza la absorbancia de 0.175 en el eje *y* del espectro, en la figura 15.23. Desde esa absorbancia se traza una recta horizontal hasta que corta a la gráfica de la ley de Beer (véase Fig. 15.24). En ese punto de cruce se baja una vertical hasta el eje *x* para determinar la concentración de hemoglobina que corresponde a la absorbancia de 0.175. Se ve que esa concentración es de $1.13 \times 10^{-5}\ M$. La pendiente de la gráfica de la ley de Beer, $\Delta y/\Delta x$ es igual a $\Delta A/\Delta c = \epsilon b$. Como la longitud de trayectoria, *b*, es 1.00 cm en esta medición, la absortividad molar es igual a la pendiente de la recta. De esta manera la absortividad molar es de $15.5 \times 10^3\ M^{-1}\ \text{cm}^{-1}$.

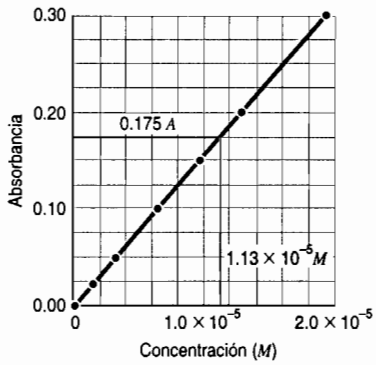



**FIGURA 15.24** Determinación de una concentración desconocida con una curva patrón de la ley de Beer.

## 15.8 UN ALCOHOL GRASO DESCOLORIDO[3]

### El problema: ¿cuál es la causa de la decoloración del alcohol graso?

Una empresa que vende alcoholes grasos a la industria hulera recibió una queja de uno de sus clientes: el alcohol estearílico, $C_{18}H_{37}OH$, que recibió estaba desteñido. El cliente remitió una muestra de ese producto, y con ella se trató de identificar los contaminantes del alcohol graso

[3] "Químicos analistas profesionales en la industria: un curso corto sobre solución de problemas para alumnos de licenciatura", Procter & Gamble.

causantes de la decoloración. Primero se usó cromatografía para separar los contaminantes del alcohol graso. A continuación se examinaron los contaminantes con espectroscopia infrarroja.

## Método de análisis: espectroscopia infrarroja

La **espectroscopia infrarroja** es un método de absorbancia molecular que se usa principalmente para análisis cuantitativos y determinación de estructuras. En el capítulo 6 dijimos que toda la materia, al nivel atómico, está en movimiento constante. Los enlaces covalentes en las moléculas se pueden imaginar como resortes que mantienen unidos a los átomos, y no como los palillos rígidos que con frecuencia se usan en los juegos de modelos moleculares. Dos átomos unidos por un enlace covalente pueden vibrar como dos pelotas unidas por un resorte. La energía asociada a la vibración dependerá de la masa de los dos átomos, y de la fuerza del enlace que los une, como se ve en la figura 15.25. En esta forma, dos átomos enlazados tendrán su frecuencia de vibración característica. La energía asociada con esta vibración queda en la porción del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. La radiación infrarroja cuya frecuencia coincide con la de vibración de una molécula será absorbida por esa molécula. La absorción de la radiación infrarroja se puede manejar en unidades de la longitud de onda que se relaciona con la frecuencia con la ecuación $\lambda = c/\nu$. En ella, $c$ es la velocidad de la radiación electromagnética en el vacío. En la tabla 15.3 se ve una lista del intervalo esperado de longitud de onda en la absorción de varios átomos comunes con enlaces covalentes.

**TABLA 15.3 Longitudes de onda y números de onda característicos para absorciones en infrarrojo**

| *Tipo de enlace* | *Intervalo de longitudes de onda (μm)* | *Intervalos de números de onda ($cm^{-1}$)* |
|---|---|---|
| —C—H | 3.38–3.51 | 2960–2850 |
| =C—H | 3.23–3.33 | 3100–3000 |
| ≡C—H | 3.03 | 3300 |
| C=C | 5.95–6.17 | 1680–1620 |
| C≡C | 4.49–4.76 | 2230–2100 |
| O—H | 2.74–4.00 (ancha) | 3650–2500 (ancha) |
| N—H | 2.94–3.13 | 3400–3200 |
| C=O | 5.56–6.13 | 1800–1630 |
| C—O | 7.69–10.00 | 1300–1000 |
| C—N | 7.35–9.80 | 1360–1020 |

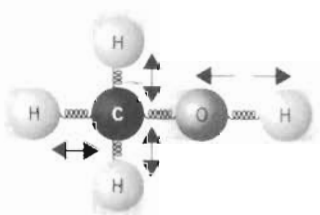



**FIGURA 15.25** Vibración de los átomos en una molécula de metanol.

La espectroscopia infrarroja encuentra su mayor utilidad en la determinación de estructuras de moléculas orgánicas. Con frecuencia, las sustancias orgánicas se clasifican por sus **grupos funcionales**, formados por uno o varios átomos que les comunican sus propiedades característi-

cas. El grupo funcional de los alcoholes orgánicos es el hidroxilo, mientras que el de las cetonas es el grupo carbonilo, C=O, como se ve en la figura 15.26. Se puede demostrar la aplicación de la radiación infrarroja como sensor de la estructura de una molécula mediante el espectro infrarrojo de los alcoholes. Como todos los alcoholes orgánicos contienen al grupo funcional hidroxilo, todos tienen un enlace O—H y, de acuerdo con la tabla 15.3, tendrán en consecuencia un máximo de absorción en el intervalo de 2.74 a 4.0 $\mu$m.

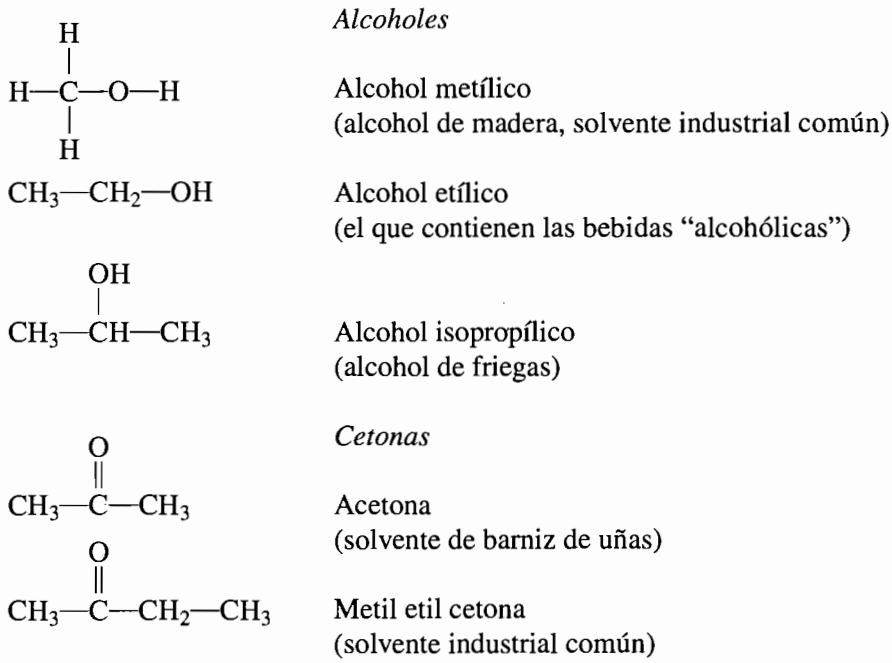



**FIGURA 15.26** Alcoholes y cetonas comunes.

En la figura 15.22 vemos espectros UV/Vis graficados en forma de absorbancia en función de longitud de onda. Sin embargo, los espectros infrarrojos se grafican como transmitancia porcentual, en el eje $y$, y no absorbancia. Como la absorbancia y la transmitancia porcentual tienen una relación inversa (mientras más radiación se absorbe, menos radiación se transmite a través de la muestra), los espectros infrarrojos tienen una línea de base que corre por el borde superior de los espectros, y los picos de absorción apuntan hacia abajo. Se puede graficar, en el eje $x$, la longitud de onda expresada en micrómetros (micras, $10^{-6}$ m), o en **número de onda**, $\overline{\nu}$, expresados en $cm^{-1}$. Los números de onda son recíprocos de longitudes de onda expresadas en cm, y son directamente proporcionales a la frecuencia de la radiación infrarroja, como se ve en la siguiente ecuación:

$$\overline{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$$

**Pregunta de repaso**
Se examinan NO y $NO_2$ por espectroscopia infrarroja. ¿Es mayor la fuerza del enlace N–O en el NO que en el $NO_2$? ¿Cuál molécula cree usted que absorba radiación infrarroja con mayor frecuencia? ¿Con mayor longitud de onda? ¿Con mayor número de onda?

En la tabla 15.3 se muestran los intervalos de números de onda, para varios átomos comunes con enlace covalente, junto con los intervalos de longitud de onda. Con frecuencia, los es-

pectros infrarrojos se grafican indicando los dos: longitud de onda y número de onda, en el eje $x$. En los espectros de la figura 15.27, las longitudes de onda se indican en la parte superior y los números de onda en la parte inferior. La figura 15.27 muestra los espectros infrarrojos de dos alcoholes, el etílico y el isopropílico. Observe la banda de absorción del grupo hidroxilo, entre 2.7 y 3.0 $\mu$m (3700-3330 $cm^{-1}$). En vista de que ambas moléculas tienen el mismo grupo funcional, ambas absorben radiación infrarroja de más o menos la misma frecuencia o longitud de onda. Es posible, usando tablas de longitudes de onda características de absorbancia, identificar los grupos funcionales que hay en una molécula orgánica.

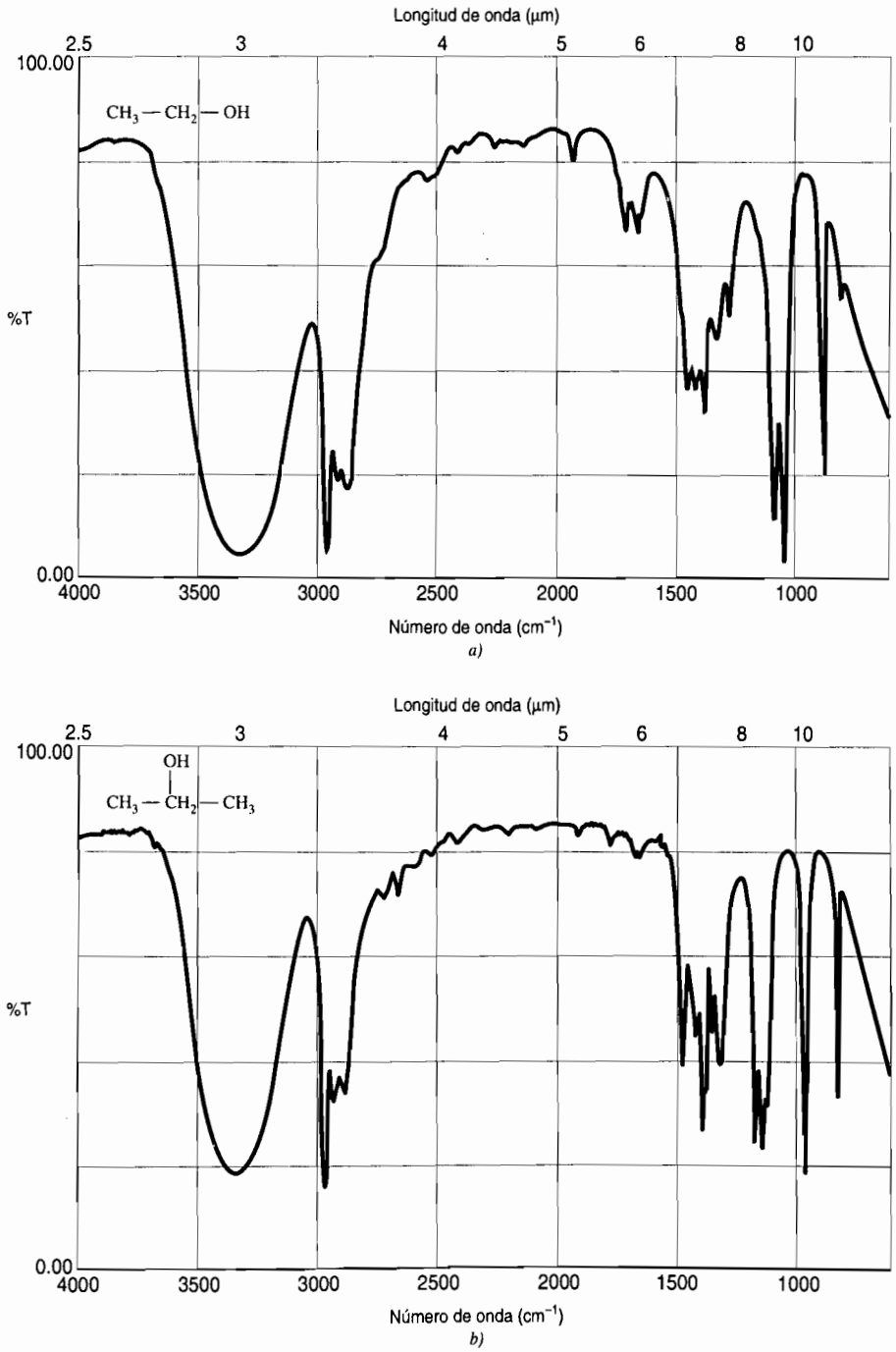
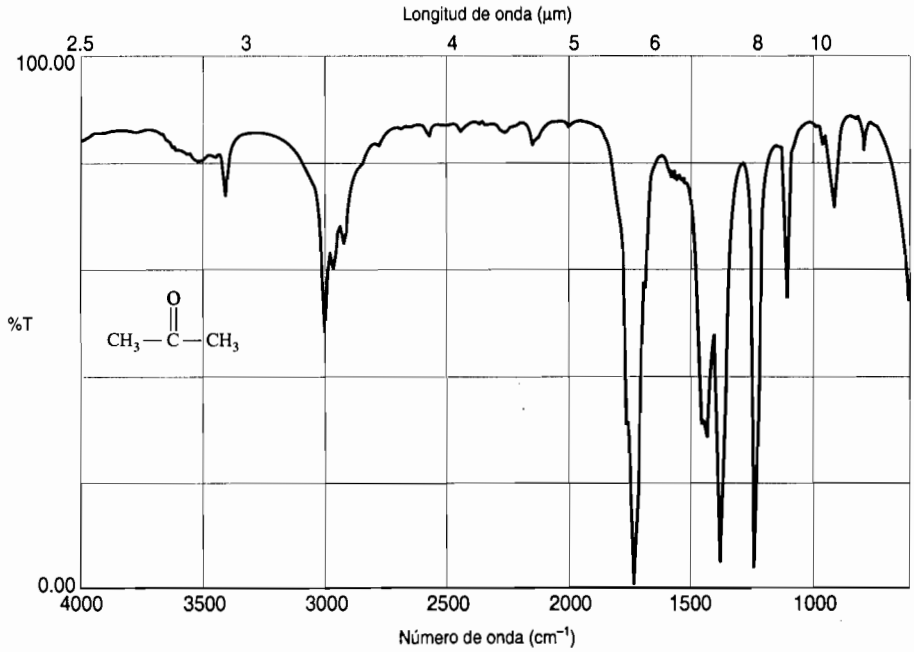



**FIGURA 15.27** Espectros IR de (*a*) alcohol etílico y (*b*) alcohol isopropílico.

## Ejercicio 15.4

El espectro infrarrojo de abajo es de acetona. Con la tabla 15.3 identifique el pico que causa el grupo carbonilo, C═O.



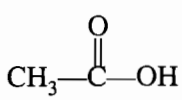

EJERCICIO 15.4

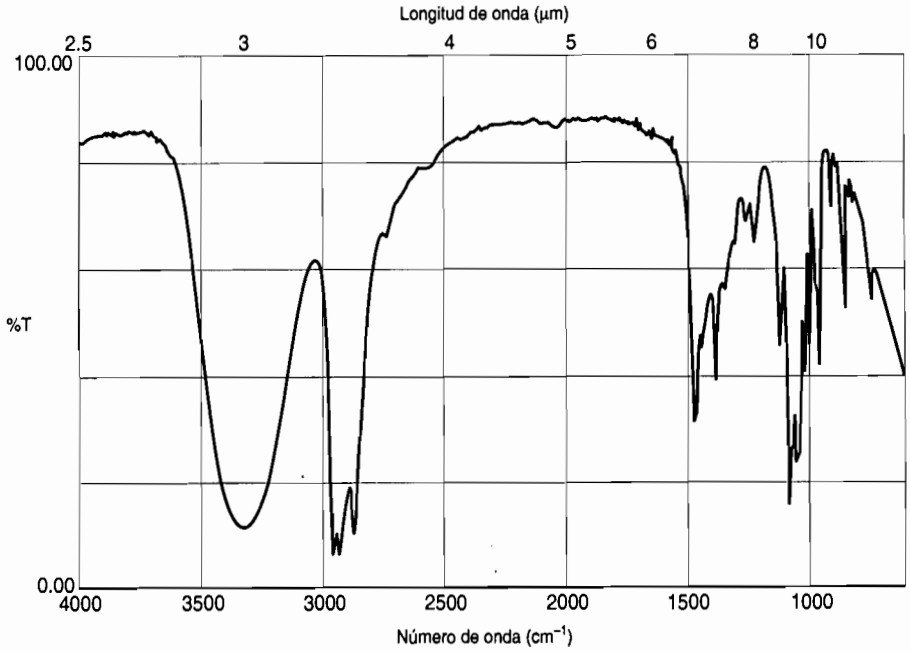
**Solución**

En la tabla 15.3 se ve el intervalo de longitudes de onda de absorción del grupo carbonilo, que es de 5.56 a 6.13 $\mu$m (de 1800 a 1630 $cm^{-1}$). El pico que hay en 5.85 $\mu$m (1710 $cm^{-1}$) en el espectro de la acetona corresponde a la absorbancia del grupo carbonilo.

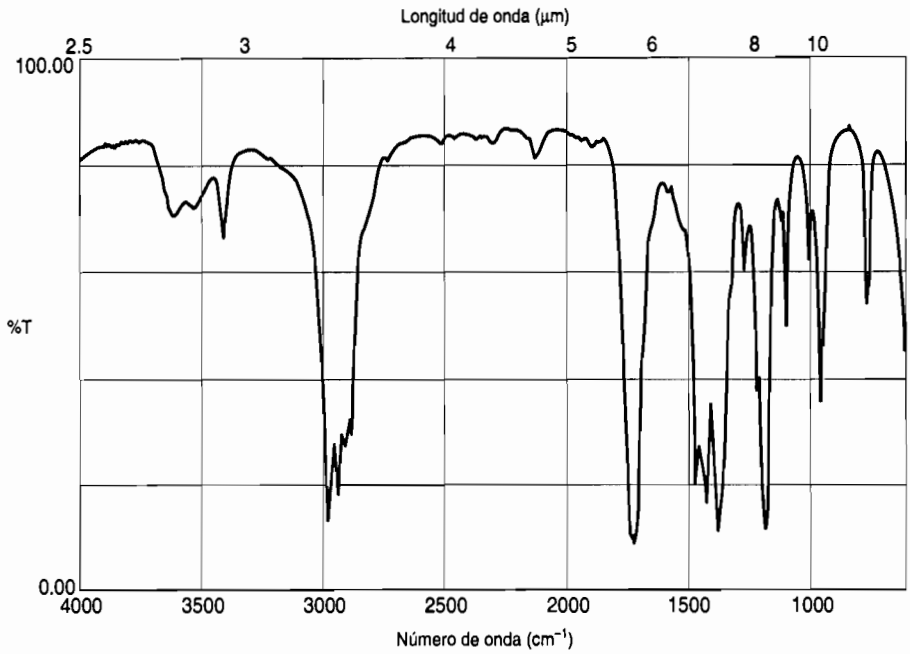
## Ejercicio 15.5

Un grupo carboxilo contiene, a la vez, un grupo carbonilo y un grupo hidroxilo. ¿Cuál de los espectros siguientes cree usted que se deba al ácido acético, que es un ácido carboxílico?



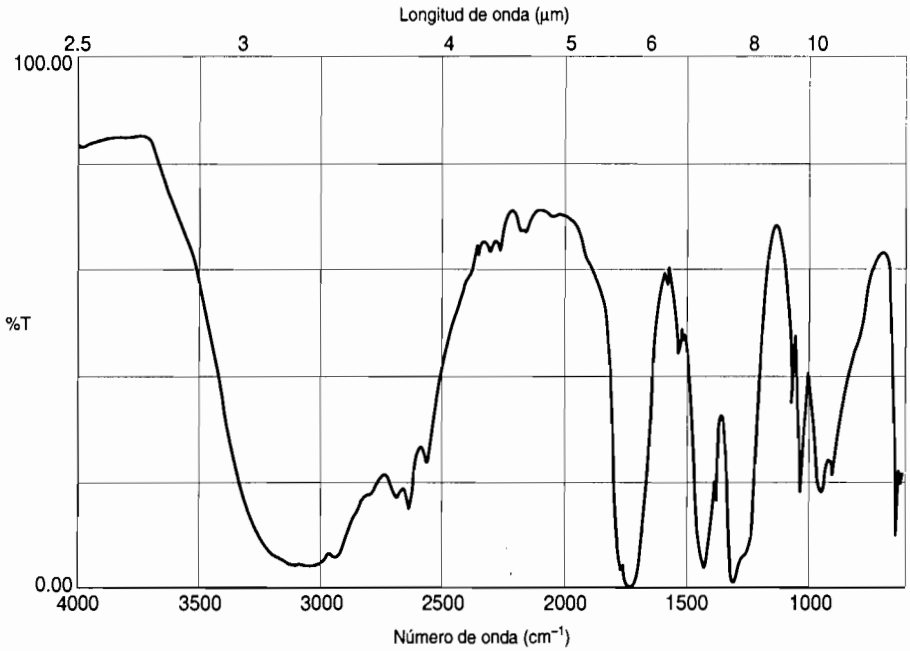



*a)*




*b)*

**EJERCICIO 15.5 (continúa)**




*c)*

**EJERCICIO 15.5 (continuación)**

**Solución**

El espectro *a* es de butanol, que es un alcohol. Muestra la absorción amplia característica de un grupo hidroxilo a 3.00 $\mu$m (3330 $cm^{-1}$), pero no tiene el pico que corresponde a un grupo carbonilo. El espectro *b* es de la metil etil cetona. Tiene un pico típico del carbonilo a 5.82 $\mu$m (1720 $cm^{-1}$), pero no tiene pico de hidroxilo. El espectro *c* contiene un máximo amplio a 3.25 $\mu$m (3080 $cm^{-1}$) que corresponde a un grupo OH, y uno a 5.85 $\mu$m (1710 $cm^{-1}$) que corresponde a un grupo carbonilo. En consecuencia, el espectro *c* es el del ácido acético.

## La solución: identificación del contaminante

Como cada compuesto tiene un espectro característico, se puede aplicar la espectroscopia infrarroja para un análisis cualitativo. Con esta técnica se pueden identificar las *moléculas* que hay en una muestra. Así, se pueden comparar los espectros de los compuestos desconocidos con otros, obtenidos antes, de compuestos conocidos. Esto se hace con mucha facilidad en los casos en que se sospecha que el compuesto desconocido es una de unas pocas alternativas, o cuando se puede buscar, con una computadora, en una base de datos de espectros conocidos. La figura 15.28 muestra el espectro obtenido para uno de los contaminantes en la muestra de alcohol graso. Este espectro se comparó con espectros estándares, y se identificó como un alquídico largo de aceite de soya, componente común en las pinturas. El cliente que había recibido el alcohol graso descolorido se comunicó con el fabricante y le confirmó que habían estado trabajando pintores en su planta después de recibir el alcohol graso, y antes de haber notado la falta de color. La decoloración se debía a compuestos orgánicos volátiles que se habían evaporado de la pintura y se habían absorbido en el alcohol graso.

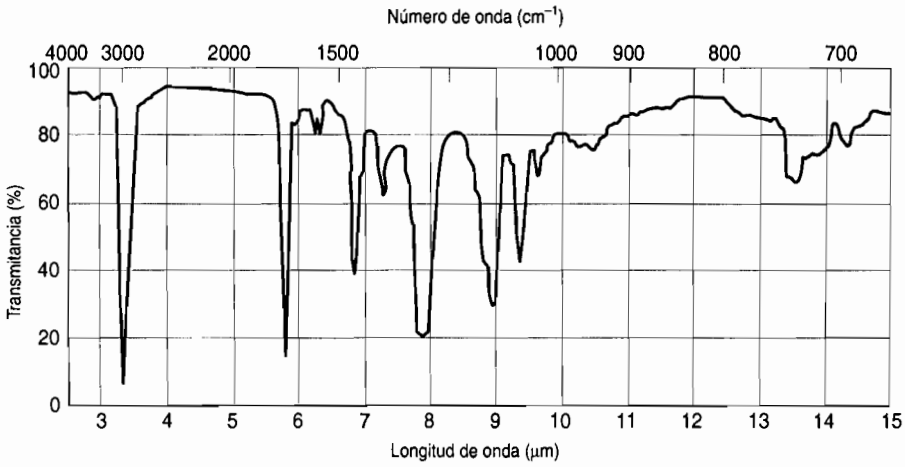



**FIGURA 15.28** Espectro infrarrojo de contaminantes de la muestra de alcohol graso. Este espectro coincide con el de un componente común de las pinturas. Tomado de "Professional Analytical Chemists in Industry: A Short Course for Undergraduate Students in Problem Solving," Procter & Gamble.

## 15.9 LA BÚSQUEDA DE NUEVOS COMPUESTOS

Cada año se descubren miles de sustancias químicas naturales desconocidas. Esas nuevas sustancias tienen, con frecuencia, propiedades interesantes, con muchas aplicaciones potenciales. Un campo reciente de investigación ha sido la búsqueda de nuevos compuestos que sean medicinas potenciales. Los investigadores han enfocado gran parte de su investigación a las fuentes que las culturas nativas tradicionales han usado con fines medicinales. Esas fuentes tan variadas y a veces exóticas de nuevas sustancias comprenden algas, plantas, esponjas marinas y secreciones cutáneas de sapos y ranas. Las medicinas nativas suelen contener compuestos bioactivos, y en consecuencia pueden proporcionar ventajas medicinales. Los investigadores esperan desarrollar nuevas medicinas aislando e identificando los compuestos bioactivos.

### El problema: ¿cuáles son las estructuras de los compuestos bioactivos en la *Cryptolepis sanguinolenta*?

Un equipo de investigadores de Ghana, de la Universidad de Pittsburgh y de la empresa Burroughs Wellcome (compañía farmacéutica) estudió la *Cryptolepis sanguinolenta*, hierba que crece en África Occidental[4]. Los curanderos tradicionales ganeses han usado desde hace mucho tiempo esta hierba para curar fiebres. Además, en el Centro de Investigación Científica de Medicina Vegetal de Ghana, se ha usado un extracto de las raíces para el tratamiento de la malaria y las infecciones de las vías urinarias y respiratorias superiores. La investigación de la planta consistió en aislar y purificar los componentes bioactivos en ella, y después la identificación y determinación de la estructura. Un método principal para determinar las estructuras de las sustancias químicas es la espectrometría de resonancia magnética nuclear.

### Método de análisis: espectroscopia de resonancia magnética nuclear

La **espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)** es uno de los métodos más poderosos de que se dispone para la determinación de estructuras de moléculas orgánicas. En ella se miden los cambios de energía en los núcleos de los átomos. Los dos núcleos más importantes en la determinación de las moléculas orgánicas son el $^{1}H$ y el $^{13}C$.

[4] A. N. Tackie, et al., *Journal of Natural Products*, **56**, 653-670 (1993).

Debido a sus protones, los núcleos tienen carga eléctrica. En vista de que una carga eléctrica en movimiento forma un campo magnético, un núcleo giratorio tiene asociado un campo magnético. Un núcleo giratorio se parece a un imán recto diminuto: tiene un polo norte y un polo sur. Cuando ese imán se acerca a otro, se alineará de modo que su polo sur apunte hacia el polo norte del otro imán. Este sería el estado más estable (de mínima energía) de ese imán. Se podría girar hasta que los dos polos norte estuvieran alineados entre sí. Sería un estado inestable, de alta energía, y cuando se soltara, el imán regresaría a su alineación original norte-sur, de baja energía, como se ve en la figura 15.29*a*. De forma parecida, un núcleo giratorio puesto en un campo magnético externo se puede alinear a su favor (estado de baja energía) o en su contra (estado de alta energía), como muestra la figura 15.29*b*. La diferencia de energías entre los dos estados es bastante pequeña, y corresponde a la de una onda en la región del radio, en el espectro electromagnético.

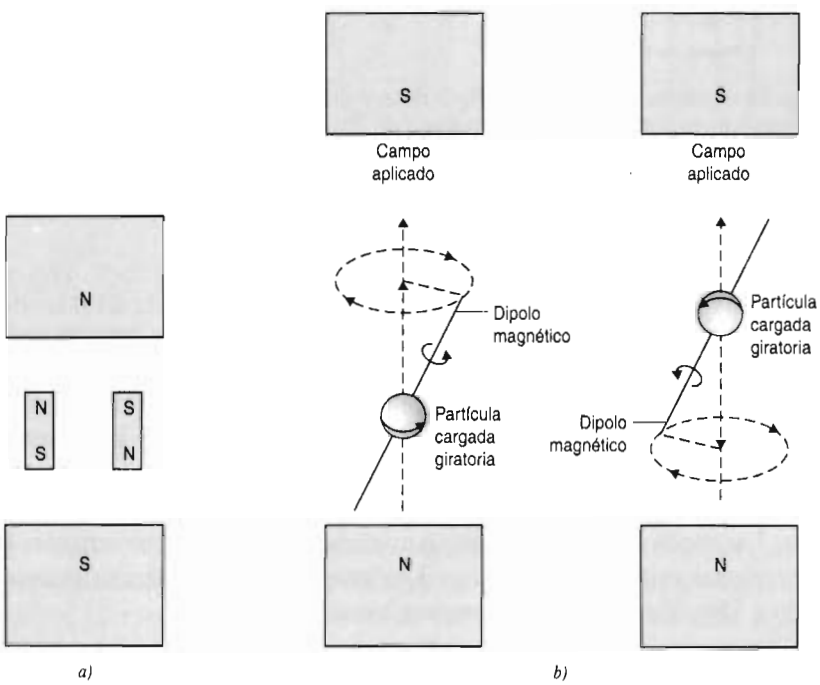



**FIGURA 15.29** *a*) Dos imanes rectos pequeños en un campo magnético. Uno está alineado con el campo, y el otro está alineado contra el campo. (*b*) Dos núcleos giratorios en un campo magnético externo. Un núcleo está alineado con el campo y el otro contra el campo.

En la espectroscopia RMN se pone la muestra en un campo magnético externo intenso, y se irradia con ondas de radio. Las ondas tienen la energía suficiente para causar la excitación de los núcleos, que pasan a mayores niveles de energía. Los espectros RMN que resultan se grafican con forma de absorbancia en función de ppm, siendo ppm el desplazamiento de frecuencia, en partes por millón, respecto a una frecuencia de referencia.

Podría pensarse que los espectros de RMN produjeran información útil relativamente escasa, es decir, un pico para los núcleos de $^{1}H$ y otro para los de $^{13}C$ presentes. Sin embargo, cada tipo de núcleo es capaz de emitir señales distintas, que dependen del entorno magnético donde se encuentra el núcleo dentro de la molécula. La magnitud del campo magnético externo que siente el núcleo no sólo depende del campo magnético externo del espectrómetro, sino también de los campos magnéticos que se generan en el interior de la estructura de la molécula. Como las cargas eléctricas en movimiento generan campos magnéticos, tanto los electrones en movimiento como los núcleos giratorios generarán campos magnéticos locales dentro de la molécula. De esta forma, el espectro RMN que resulta muestra información sobre los ambientes en los que se encuentran diversos núcleos. La figura 15.30 muestra los espectros de resonancia magnética nuclear de $^{1}H$ (protones) y de $^{13}C$ del etanol. Cada grupo de picos en el espectro de $^{1}H$ corresponde a núcleos de hidrógeno (protones) en un ambiente magnético un poco distinto. Con frecuencia, se toman los espectros RMN del $^{1}H$ y del $^{13}C$, ambos, para una molécula, para obtener tantos datos como sea posible en la determinación de una estructura.

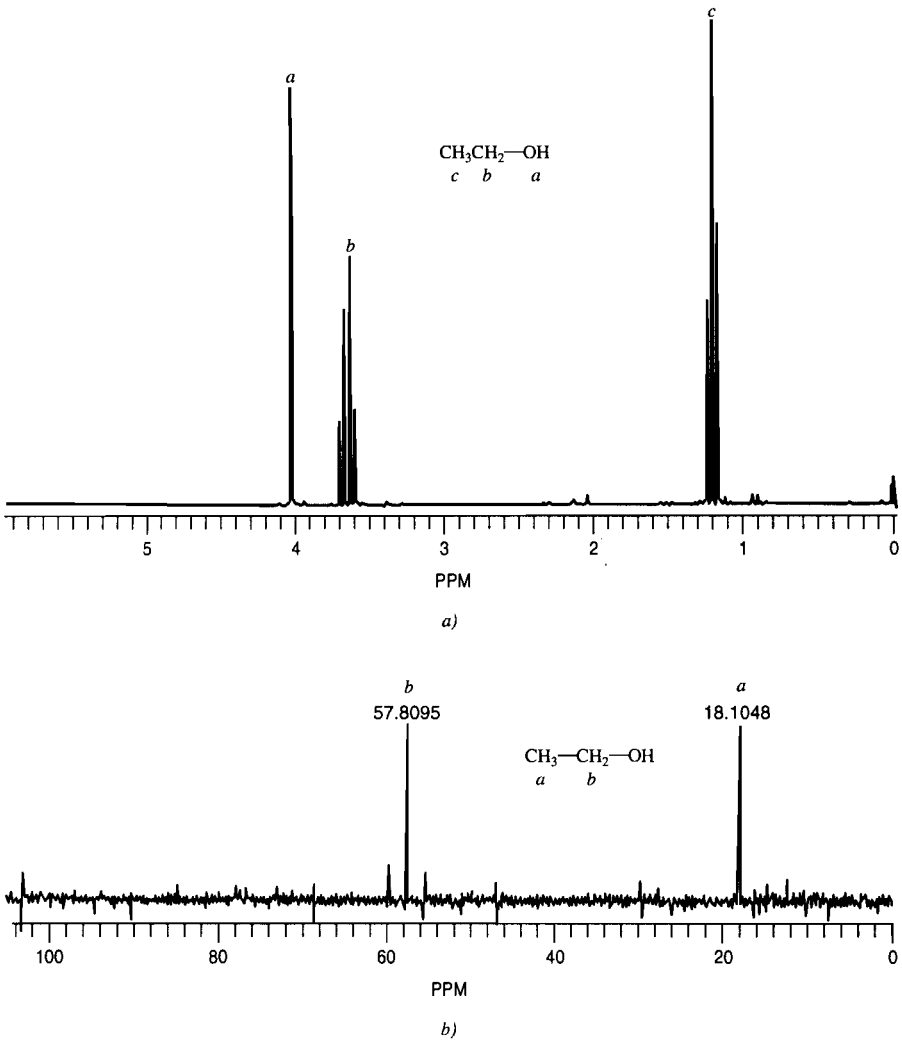
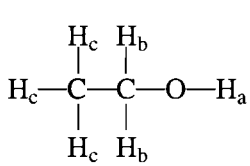



**FIGURA 15.30** (*a*) Espectro de RMN de $^{1}H$ del etanol, y (*b*) espectro de RMN de $^{13}C$ del etanol.

En los espectros de RMN se obtienen tres clases principales de información:

1. La ubicación de un conjunto de picos a lo largo del eje de la frecuencia (el eje *x*), que se llama desplazamiento químico, y que depende del ambiente electrónico de los núcleos. En la figura 15.30*a*, hay tres grupos de picos, identificados como a, b y c. Esos picos corresponden a los hidrógenos identificados por a, b y c en la fórmula de abajo. En el espectro de RMN de $^{13}C$ que se ve en la figura 15.30*b*, hay dos picos, que corresponden a los dos átomos de carbono.

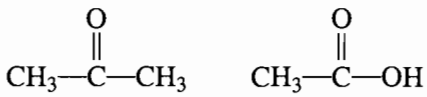



2. El área bajo un grupo de picos corresponde a la cantidad relativa de núcleos en cada ambiente. Por tanto, el área del conjunto de picos identificado con b, en la figura 15.30*a*, es el doble del área que la del pico a, porque sólo hay un hidrógeno en la posición marcada a en la estructura, pero hay dos en la posición b en esa estructura.

3. La figura de picos, para determinado ambiente magnético, se relaciona con la cantidad de núcleos vecinos. En la figura 15.30*a* hay un solo pico en la posición a, hay 4 en la posición b y 3 en la posición c.

**Pregunta de repaso**

Determine la cantidad de conjuntos (o grupos) de picos en los espectros de resonancia magnética nuclear de protones para la acetona y el ácido acético.




*Acetona* *Ácido acético*

## La solución: se identificó un compuesto nuevo

La investigación de la *Cryptolepis sanguinolenta* dio como resultado el aislamiento de una nueva sustancia bioactiva, a la que se dio el nombre de criptospirolepina. La figura 15.31 muestra uno de los espectros de resonancia magnética nuclear que se usaron en la determinación de la estructura, y en la figura 15.32 se ve la estructura deducida de la criptospirolepina.

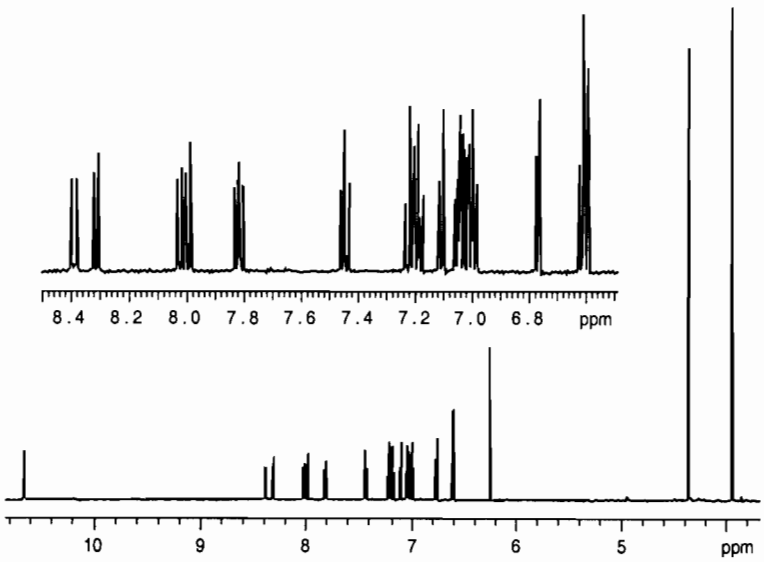



**FIGURA 15.31** Espectro de RMN de $^1H$ de la criptospirolepina. La parte del espectro entre 6.6 y 8.4 ppm se ha ampliado y se ve en el inserto. Tomado de A. N. Tackie, et al., *Journal of Natural Products*, **56**, 657 (1993).

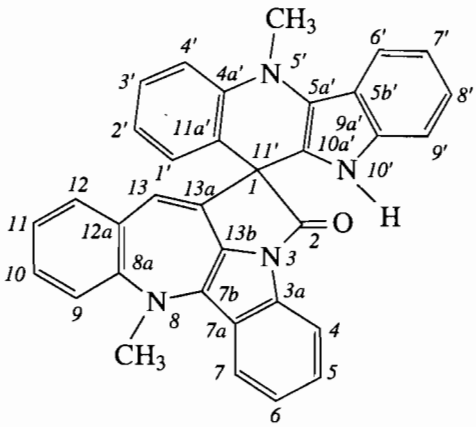



**FIGURA 15.32** Estructura de la criptospirolepina. Adaptado de A. N. Tackie, et al., *Journal of Natural Products*, **56**, 654 (1993).

## 15.10 LA BÚSQUEDA DEL PASO DEL NOROESTE, LA EXPEDICIÓN FRANKLIN[5]

El 19 de mayo de 1845, Sir John Franklin zarpó de Inglaterra, al mando de dos barcos: el H.M.S *Terror* y el H.M.S. *Erebus*. La tripulación en ellos era de 134 oficiales y hombres, con bastimentos suficientes: 61,987 kg de harina, 16,749 litros de licor, 8000 latas de 1 a 8 libras de capacidad, de carnes, sopas y verduras, y 4200 kg de jugo de limón, para prevenir el escorbuto. La misión de esa expedición, que duraría 3 años, era encontrar el Paso del Noroeste, una ruta marítima navegable sobre América del Norte, que llegara al océano Pacífico. Esos barcos nunca regresaron. Durante los 10 años siguientes se mandaron expediciones de rescate, pero nunca se encontraron sobrevivientes. Las expediciones de rescate volvieron con historias terroríficas de inanición y canibalismo de los indios Inuit, en la isla Rey Guillermo, arriba del Círculo Ártico. Expediciones posteriores encontraron restos de esqueletos y de campamentos abandonados. Una expedición descubrió restos de esqueletos en uno de los salvavidas del barco, montado sobre un trineo de madera, para su arrastre a través de la isla. Entre otras cosas, el bote salvavidas contenía pañuelos de seda, jabones de olor, esponjas, pantuflas y peines. Eran artículos que no tenían que ver con hombres desesperados tirando de un pesado bote.

### El problema: ¿por qué pereció la expedición Franklin?

Aunque nunca se dudó del destino de la expedición Franklin, quedaron muchas incógnitas. ¿Por qué no pudieron sobrevivir los exploradores bien entrenados y bien equipados donde los indios Inuit habían vivido durante siglos? ¿Por qué la tripulación había cargado provisiones tan inútiles en el bote salvavidas que trataban de arrastrar por la isla? El Dr. Owen Beattie, antropólogo forense en la Universidad de Alberta, comenzó a determinar, en 1981, lo que había sucedido a la expedición Franklin. Encontró huesos en la isla del Rey Guillermo, que creyó serían los restos de esa expedición. También coleccionó huesos de indios Inuit y de caribú, de la misma zona geográfica y época que las de la expedición Franklin. Esas muestras se sometieron a varios análisis, incluyendo los de metales pesados, usando un espectrómetro de absorción atómica.

### Método de análisis: espectrometría de absorción atómica

La **espectrometría de absorción atómica (AA)** se usa principalmente en análisis cuantitativos elementales de metales. A diferencia de los métodos espectroscópicos que describimos antes, la espectrometría de AA no hace diferencias entre un metal en forma de átomo libre, de ion acuoso o de un ion o átomo metálico en un compuesto. En su lugar, mide cuánto hay presente del elemento, independientemente de la o las formas en las que se encuentran en la muestra.

En la espectrometría de AA se usa una llama o un horno para desintegrar las sustancias en sus átomos individuales. En la llama o el horno se evapora el solvente, se rompen todos los enlaces, y se producen átomos individuales que se suspenden en forma momentánea en la trayectoria de la radiación electromagnética. El haz de radiación electromagnética pasa por la llama y es absorbido en los átomos, como se ve en la figura 15.33. Sólo se absorben las longitudes de onda cuya energía corresponde a cambios de nivel de energía en el interior del átomo.

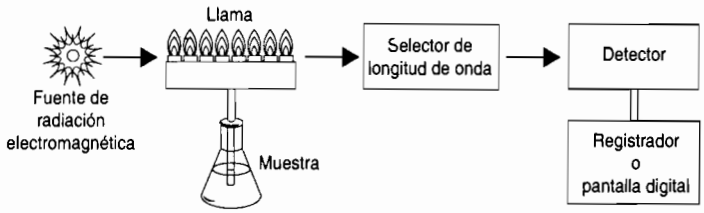



**FIGURA 15.33** Diagrama de un espectrómetro de absorción atómica.

[5] Owen Beattie y John Greiger, *Frozen in time, Unlocking the Secrets of the Franklin Expedition*, E. P. Dutton, Nueva York, 1987.

La absorbancia de la radiación se relaciona con la concentración mediante la ley de Beer, $A = \epsilon bc$. Se miden y se comparan las absorbancias de patrones con la del mismo elemento en la muestra, para determinar su concentración.

## La solución: resultados sorprendentes

Los resultados del análisis para determinar la concentración de plomo fueron inesperados; se ven en la tabla 15.4. Las concentraciones de plomo en las muestras de huesos de la expedición Franklin fueron mucho mayores que las de los indios Inuit contemporáneos, los caribús o los humanos modernos. Se sabe que la intoxicación con plomo produce anorexia, debilidad, fatiga, irritabilidad, estupor, paranoia, anemia y dolores abdominales. En consecuencia, el envenenamiento con plomo pudo causar el quebrantamiento en la salud de la tripulación, y pudo haber sido un factor importante sobre la capacidad de los oficiales de tomar decisiones adecuadas, como en el caso de las provisiones de los botes salvavidas. Sin embargo, las concentraciones de plomo sólo indican la exposición al plomo en cualquier tiempo durante la vida de la persona. Para establecer si durante la expedición sucedió el envenenamiento con plomo, sería necesario contar con muestras de tejidos para analizarlas.

**TABLA 15.4 Concentración de plomo en muestras de hueso[a]**

| *Muestra* | *Concentración promedio de Pb (ppm)* |
|---|---|
| Expedición Franklin | 138.1 |
| Indios Inuit | 5.1 |
| Caribú | 2.0 |
| Humano moderno | 29.8 |

[a] W. A. Kowal, P. M. Krahn y O. B. Beattie, Lead levels in human tissues from the Franklin forensic project, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **35**, 119-126 (1989).

En los veranos de 1984 y 1986, Beattie guió expediciones a la isla Beechey, donde la expedición Franklin pasó el invierno de 1845. Se sabía que tres tripulantes, John Hartnell, William Braine y John Torrington murieron durante el primer invierno, y habían sido enterrados en dicha isla. Como el lugar estaba al norte del Círculo Ártico, las tumbas deberían estar cavadas a gran profundidad, y podría ser que los cuerpos se conservaran todavía. Beattie recibió permiso para exhumar los cuerpos y tomó muestras de los tejidos. En la tabla 15.5 se ven los resultados del análisis de concentración de plomo en muestras de cabello. Esos resultados indican que los tres tripulantes habían estado expuestos a grandes concentraciones de plomo durante los días de la expedición. Con seguridad, concentraciones tan grandes de plomo tendrían efectos nocivos sobre la salud.

**TABLA 15.5 Análisis de plomo en muestras de cabello[a]**

| *Muestra* | *Concentración promedio de plomo (ppm)* |
|---|---|
| Torrington | 565 |
| Hartnell | 326 |
| Braine | 225 |
| Humano moderno | 4 |

[a] W. A. Kowal, P. M. Krahn y O. B. Beattie, Lead levels in human tissues from the Franklin forensic project, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **35**, 119-126 (1989).

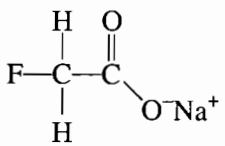
Quedaba una duda final: ¿cuál fue la fuente del envenenamiento con plomo? Cerca del campamento de la expedición Franklin en la isla Beechey había un tiradero de basura donde, entre otras cosas, los miembros de la tripulación habían tirado las latas vacías que usaron para guardar carne y verduras. En la época de la expedición Franklin, en 1845, el enlatado de alimentos en hojalata era algo relativamente nuevo. Beattie encontró que las latas se habían sellado con soldadura de plomo. Parece muy probable que la soldadura fuera la fuente del plomo que causó el envenenamiento de la tripulación, y contribuyó al desastre de la expedición Franklin.

## 15.11 LOS GATOS MUERTOS[6]

En el rumbo de Glen Oaks se morían los gatos. Primero, se encontraron muertos todos los gatos vagabundos, pero después comenzaron a morir también las mascotas. Se mandaron muestras de tejidos de los animales muertos a Michael McClure, químico del laboratorio veterinario estatal de diagnóstico. Pudieron existir varias causas de las muertes: bacterias, un virus o un veneno. Podría ser muy difícil identificar la causa específica dentro de cualquiera de las tres categorías. Tanto las pruebas virológicas como bacteriológicas tuvieron resultados negativos. Así se enfocó la investigación hacia algún tipo de veneno. Las muestras de tejido se analizaron para determinar metales pesados, como por ejemplo plomo, con espectroscopia de absorción atómica. Para analizar alcaloides (venenos orgánicos que se encuentran en muchas plantas) e insecticidas comunes se usaron métodos cromatográficos. Sin embargo, ninguno de los análisis dio alguna pista de la causa de las muertes.

### El problema: ¿qué era lo que mataba a los gatos?

Un veterinario local llamó a McClure y le pidió ir a Glen Oaks, para ver otro gato muerto que se había encontrado. En un lote vacío estaba el cuerpo de otro gato muerto, y cerca de él, un cuervo muerto. Por las condiciones del gato, era obvio que el cuervo había comido de su cuerpo. Esto pareció indicar que sea lo que fuere que haya matado al gato, había pasado al cuervo. Era evidente que el veneno había actuado con rapidez, porque el cuervo estaba junto al cuerpo del gato. Hay muy pocos venenos que pasen de esta forma y que actúen con esa rapidez. Comenzó a deducirse el campo de las causas. McClure sospechó del "1080", un raticida que contenía monofluoroacetato de sodio.




### Método de análisis: potenciometría

La **potenciometría** se basa en la relación entre el potencial eléctrico desarrollado por electrodos en una solución, y la concentración de analito en ella. En el capítulo 12 explicamos el empleo de electrodos para medir el potencial de una reacción de oxidación-reducción, y dijimos que el potencial es una medida de la fuerza impulsora de una reacción redox. En la sección 12.8 se describió la dependencia entre el potencial eléctrico y la concentración de los productos y los reactivos. La relación entre potencial y concentración permite usar electrodos para analizar en forma cuantitativa analitos que sean capaces de participar en una reacción redox. La medida potenciométrica más co-

[6] M. W. McClure, The crow's warning, *Chem Matters*, **8**, 7-9 (abril de 1990). Condensado con autorización. Derecho de autor © 1990 American Chemical Society.

mún es la del pH, con un pehachímetro. En ella, se relaciona el potencial de un electrodo de vidrio, para pH, con el logaritmo negativo de la concentración de $H_3O^+$ en solución.

Las mediciones potenciométricas no se limitan al pH, sino también se pueden usar para determinar las concentraciones de diversos iones. Un **electrodo selectivo de iones** produce un potencial proporcional a la concentración de determinado ion. Estos electrodos se consiguen para medir varios iones, como $Na^+$, $K^+$, $NH_4^+$, $Ca^{2+}$, $S^{2-}$, $F^-$ y $NO_3^-$. Para una medición potenciométrica se necesita usar dos electrodos (aunque con frecuencia, los dos se combinan en un solo sensor físico), conectado a un medidor de pH y pIon. El electrodo selectivo desarrolla un potencial que depende de la concentración del analito. El electrodo selectivo de iones fluoruro contiene un cristal de $LaF_3$. En la superficie del cristal se desarrolla un potencial que es proporcional al logaritmo negativo de la concentración de $F^-$ en contacto con el cristal. El segundo electrodo es para mantener un potencial constante de referencia para el electrodo sensible a los iones. Si se usan patrones de concentraciones conocidas de $F^-$, se calibra el potenciómetro para mostrar una indicación directa del pF:

$$pF = -\log[F^-]$$

### La solución: la concentración de fluoruro es alta

Se procesó una muestra de tejido de tal modo que cualquier cantidad de "1080" presente se descompusiera y produjera iones fluoruro. A continuación se usó un electrodo selectivo a iones fluoruro, para medir la concentración de $F^-$ en la muestra. Las muestras de tejido normalmente tienen sólo una cantidad traza de ion floruro, menor a 5 ppm. La muestra procedente del gato muerto tuvo una concentración de 35 ppm de ion fluoruro, que parece indicar que en realidad el "1080" fue la causa de las muertes.

## TÉRMINOS IMPORTANTES

Absorbancia
Absorción
Absortividad molar
Ácido desoxirribonucleico (ADN)
Ácidos grasos
Columna cromatográfica
Cromatografía
Cromatografía de gases (CG)
Cromatografía de gases y espectrometría de masas
Cromatografía líquida de alto rendimiento
Electrodo selectivo de iones
Electroforesis
Espectrometría de masas
Espectrometría infrarroja
Espectroscopía
Espectroscopia de absorción atómica (AA)
Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)
Espectroscopia en ultravioleta /visible (UV/Vis)
Evaluación de riesgo
Fase estacionaria
Fase móvil
Frecuencia
Gráfica normal de la ley de Beer
Grasas
Gravimétrico
Grupo funcional
Ion predecesor
Ley de Beer
Longitud de onda
Longitud de trayectoria
Métodos cualitativos
Métodos cuantitativos
Número de onda
Patrones
Potenciometría
Tiempo de retención
Transmitancia
Transmitancia porcentual
Volumétrico

## PROBLEMAS

1. Describa la diferencia entre los métodos *cuantitativos, cualitativos* y *estructurales*, de análisis químicos.
2. Describa la diferencia entre los métodos *volumétricos* y *gravimétricos* de análisis.

### Cromatografía

3. Describa cómo se usa la cromatografía para separar una mezcla. ¿Qué funciones tienen las fases estacionaria y móvil en la separación?
4. Describa las semejanzas y diferencias entre la cromatografía de gases y la de líquido de alto rendimiento. (¿Cuáles son las semejanzas y las diferencias de estas dos técnicas?)
5. ¿Por qué son importantes las fuerzas intermoleculares que se describieron en el capítulo 8 en la separación de componentes en una columna de cromatografía?
6. Se ha visto que el hexano, $CH_3(CH_2)_4CH_3$, tiene un tiempo de retención largo cuando se separa de una mezcla. Para la separación se usa una columna con fase estacionaria $C_{18}$ (una cadena con 18 carbonos) y una fase móvil de metanol y agua. Explique por qué el hexano tiene un largo tiempo de retención.
7. Se desea separar cromatográficamente una mezcla de los compuestos mencionados abajo. ¿Cuáles dos de ellos serán los más difíciles de separar entre sí? ¿Por qué?

a) $CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—OH$

b) $CH_3\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}HCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2—OH$

c) $CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}HCH_2CH_2CH_2CH_3$

d) $CH_3CH_2—O—CH_2CH_2CH_2CH_3$

e) $CH_3\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}HCH_2CH_2CH_2\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}HCH_2CH_3$

8. Se separa la mezcla de las sustancias siguientes, por cromatografía líquida de alto rendimiento con una fase estacionaria de octadecilsiloxano (no polar) y fase móvil de metanol y agua $CH_3OH$. ¿En qué orden saldrán de la columna los componentes?

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$
*Heptano*

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2—OH$
*Heptanol*

$CH_3CH_2CH_2—O—CH_2CH_2CH_2CH_3$
*Éter butil propílico*

¿Qué le podría pasar al orden de salida de los compuestos en una columna polar, si se usara pentano, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$, como fase móvil?

### Espectrometría de masas

9. ¿Qué es un espectro de masas? ¿Qué información se puede obtener de un espectro de masas?
10. ¿Cuáles son las funciones principales del cromatógrafo de gases y el espectrómetro de masas en un sistema de ambos componentes?
11. ¿Cuál de los siguientes compuestos causa el espectro de la figura 15.34? Explique su deducción
    a) Octanol, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2—OH$
    b) Heptano, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$
    c) Ácido acético, $CH_3COOH$

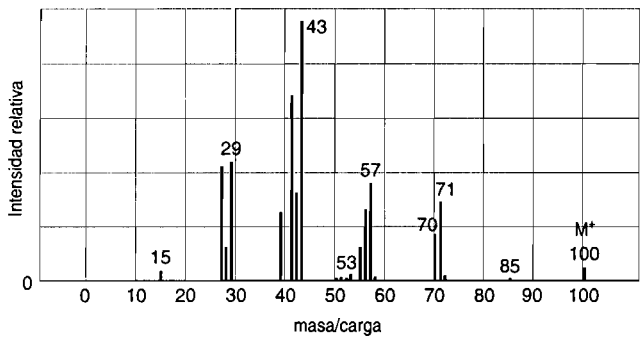



**FIGURA 15.34** Espectro de masas para el problema 15.11.

## Espectroscopia

12. Describa las semejanzas y las diferencias entre la espectroscopia UV/Vis y la espectroscopia de absorción atómica.
13. Escriba la ecuación de la ley de Beer y defina todos sus términos.
14. ¿Cuáles de los siguientes métodos espectrofotométricos se usan principalmente para análisis cuantitativos y cuáles para análisis cualitativos o para determinación de estructura?
    a) infrarroja b) RMN
    c) UV/Vis d) absorción atómica
15. Las espectroscopias UV/Vis, infrarrojo y de RMN implican pasar radiación electromagnética a través de una muestra y medir la absorbancia o transmitancia que resultan. ¿Qué diferencia hay entre los tres métodos, que les permite suministrar distinta información acerca de una molécula?
16. Explique por qué se separan en componentes puros las muestras que se van a analizar con técnicas espectroscópicas en IR o de RMN, antes del análisis, y no se analizan mezcladas.
17. Se mide la absorbancia de una solución de nitrato de cobre con espectrofotometría UV/Vis. ¿Qué sucederá con ella en cada una de las condiciones siguientes?
    a) Se usa una cubeta con mayor longitud de trayectoria.
    b) Disminuye la concentración del nitrato de cobre.
    c) Cambia la longitud de onda del espectrómetro, a un valor en el que es menor la absortividad molar.
18. Defina la correspondencia entre los siguientes compuestos y los espectros IR de la figura 15.35. Explique su deducción.

    a) octano, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

    b) 3-pentanol, $CH_3CH_2\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}HCH_2CH_2$

    c) ácido isobutírico, $CH_3\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—OH$

    d) butiraldehído, $CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}H$

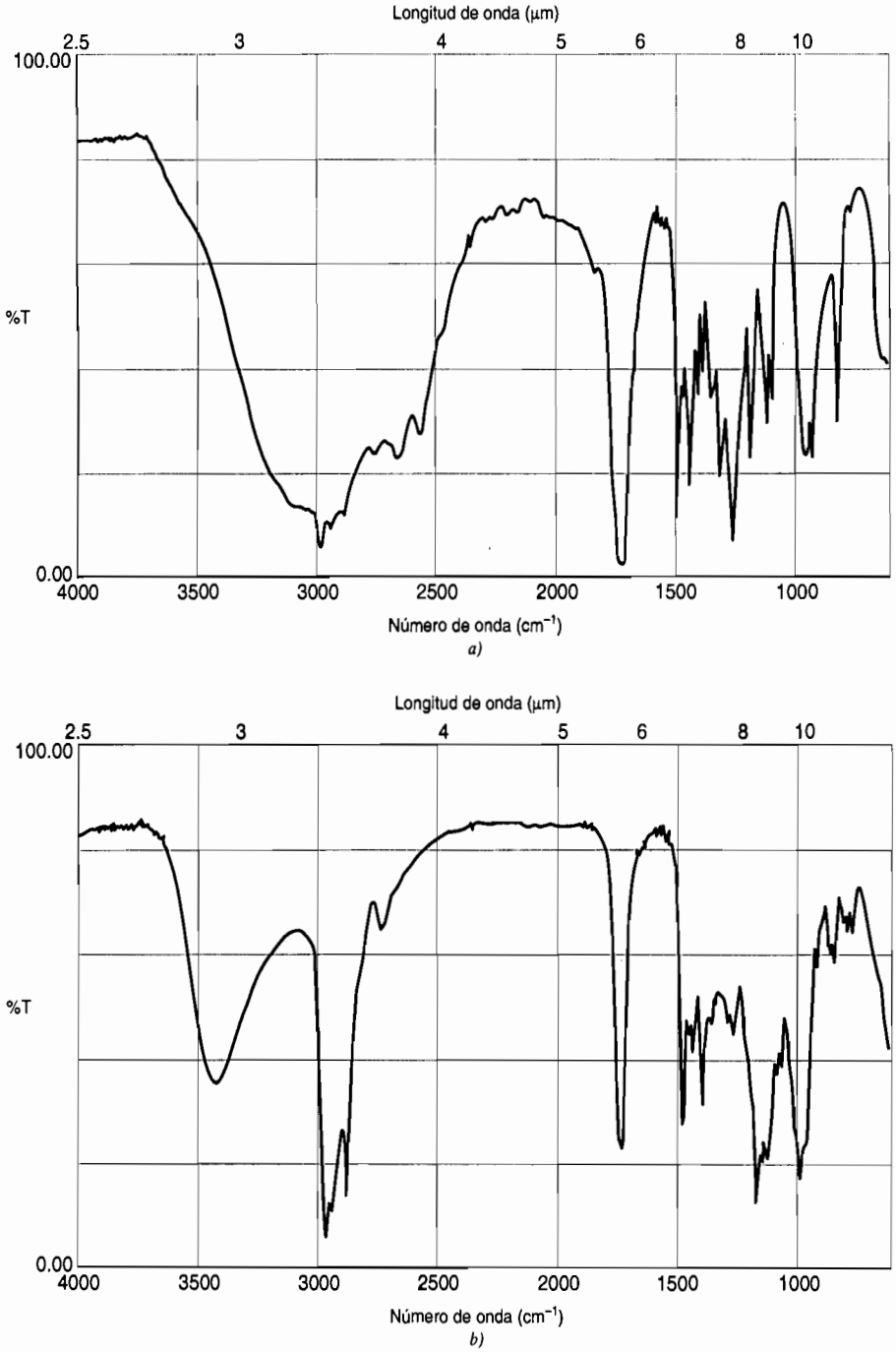
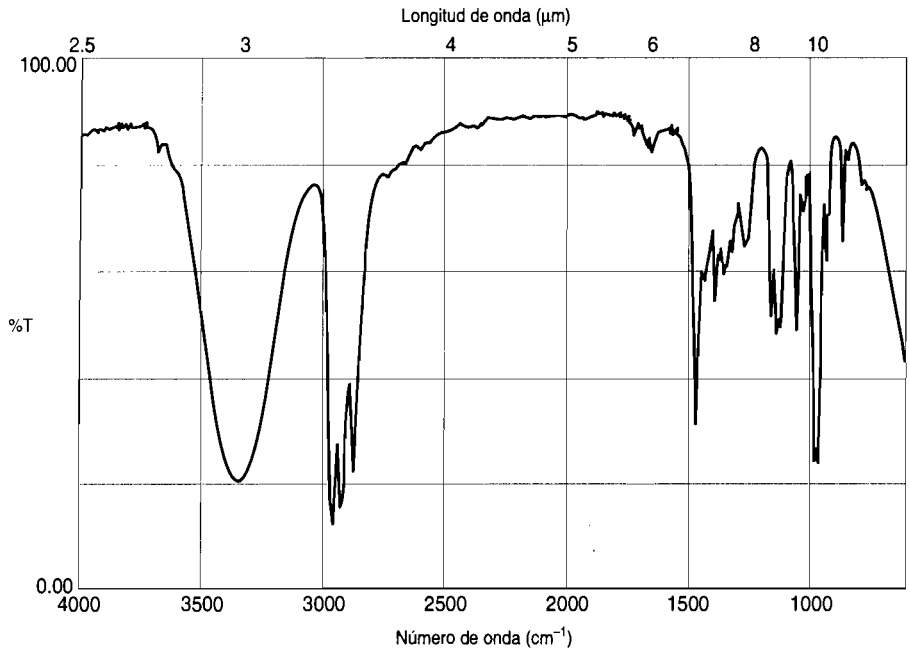
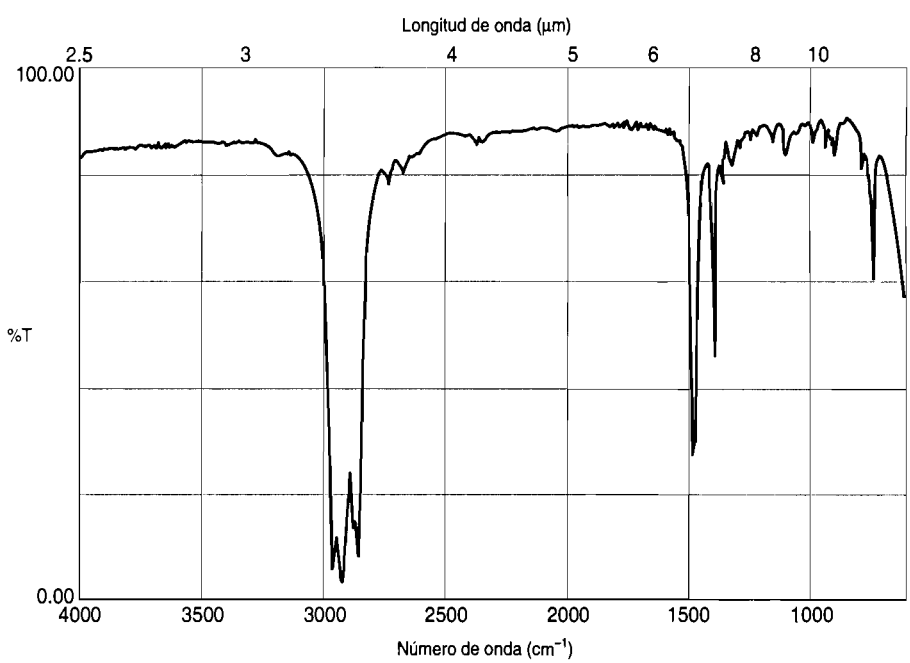



**FIGURA 15.35** Espectros infrarrojos para el problema 15.18.




*c)*




*d)*

**FIGURA 15.35** (continuación)

19. ¿Cuál de los siguientes compuestos es el que causa el espectro de RMN que se ve en la figura 15.36? Explique su deducción.

a) butiraldehído, $CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}H$

b) octano, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

c) ácido fórmico, $HC(=O)—OH$

d) metanol, $CH_3OH$

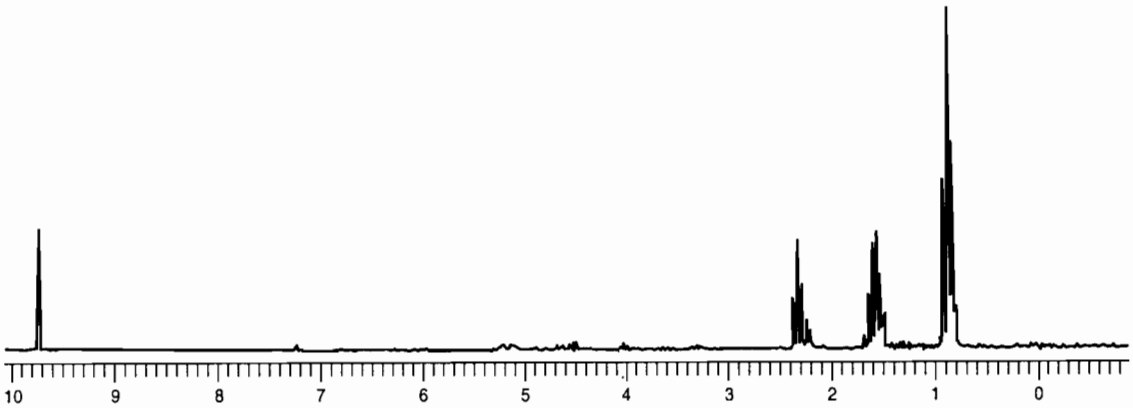
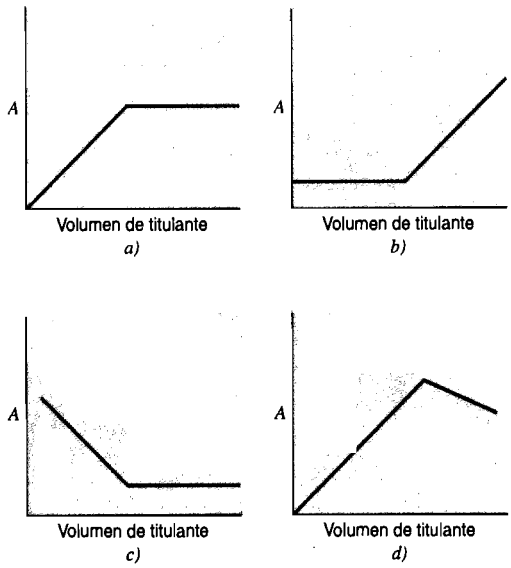



**FIGURA 15.36** Espectro de RMN de $^1H$ para el problema 15.19.

20. Sugiera las estructuras adecuadas de lo siguiente:
    a) Un compuesto con fórmula molecular $C_4H_8O_2$ que tiene tres conjuntos de picos en su espectro de RMN de $^1H$, con intensidades relativas de 2:3:3, y dos fuertes picos de absorbancia en el IR a 5.65 $\mu$m (1770 $cm^{-1}$) y 8.05 $\mu$m (1240 $cm^{-1}$).
    b) Una sustancia cuya fórmula es $C_3H_6O_2$, que tiene 3 conjuntos de picos en su espectro de RMN de $^1H$, con intensidades relativas de 3:2:1 y dos picos fuertes de absorción IR: uno es amplio, en 3.4 $\mu$m (2940 $cm^{-1}$) y el otro es más agudo, a 5.8 $\mu$m (1720 $cm^{-1}$).
21. Las titulaciones son un método volumétrico de análisis cuantitativo en el que se mide el volumen de titulante necesario para reaccionar por completo con una muestra, hasta el punto de equivalencia. A veces, para vigilar el avance de una titulación y determinar el punto de equivalencia, se hacen mediciones de absorbancia. Una gráfica de absorbancia en función del volumen agregado de titulante a la muestra tendrá un punto de inflexión que corresponde al punto de equivalencia. Se puede escribir una ecuación química generalizada de la titulación como sigue:

$$\text{Titulante} + \text{muestra} \longrightarrow \text{productos}$$

¿Cuál de las siguientes gráficas de absorbancia en función de volumen de titulante describe la titulación, cuando el espectrómetro se ajusta a la longitud de onda en la que la muestra absorbe, pero el titulante y los productos no absorben? Explique su deducción. ¿Cuál de las gráficas describe una titulación en la que se ajusta el espectrómetro a una longitud de onda a la que absorben los productos, pero no la muestra ni el titulante? Explique su deducción.




22. Cuando se hacen determinaciones cuantitativas de soluciones de hemoglobina con espectrofotometría en UV/Vis, se usa con frecuencia una longitud de onda de 576 nm. Explique por qué se usa, y no alguna otra, como por ejemplo la de 620 nm (véase Fig. 15.22).
23. Calcule la absorbancia de una solución $5.2 \times 10^{-4}\,M$ de tolbutamina, una medicina, cuando se mide a 262 nm en una celda de 1.00 cm. La absortividad molar de la tolbutamina, a 262 nm, es de 703 $M^{-1}\,cm^{-1}$.
24. Se puede determinar la concentración de hierro con espectrofotometría UV/Vis, haciéndolo reaccionar con 1,10-fenantrolina, con objeto de formar un compuesto coloreado. Se obtuvieron los siguientes datos en una serie de soluciones valoradas de complejo de hierro/1,10-fenantrolina, medidas en una celda de 1.00 cm.

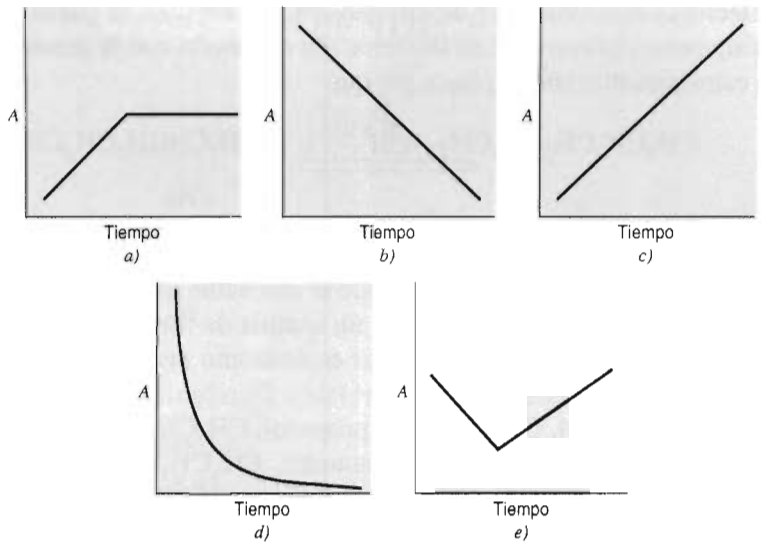
| *Concentración de hierro (M)* | *Absorbancia* |
|---|---|
| $0.50 \times 10^{-4}$ | 0.109 |
| $1.0 \times 10^{-4}$ | 0.218 |
| $2.0 \times 10^{-4}$ | 0.436 |
| $3.0 \times 10^{-4}$ | 0.656 |
| $4.0 \times 10^{-4}$ | 0.872 |

a) Trace una gráfica de la ley de Beer, con los datos anteriores.
b) Calcule la concentración de una solución de complejo de hierro/1,10-fenantrolina, cuya absorbancia es de 0.317.
c) Calcule la absortividad molar del complejo de hierro/1,10-fenantrolina.

25. Las mediciones espectroscópicas se pueden usar en estudios cinéticos, para vigilar la absorbancia de un reactivo con respecto al tiempo. En una reacción se ve que se apega a la siguiente ley de velocidad con respecto al reactivo $X$:

$$\text{Velocidad} = k[X]$$

¿Cuál de las siguientes gráficas de absorbancia de $X$ en función del tiempo corresponde a la ley de velocidad anterior? Explique por qué. ¿Cuál de las gráficas corresponde a la ley de Velocidad = $k[X]^0$? Explique por qué.




## Potenciometría

27. Los electrodos de enzima se usan para analizar cuantitativamente muestras de líquidos biológicos. Los electrodos se fabrican colocando una membrana con enzima inmovilizada directamente sobre un electrodo selectivo de ion. Un electrodo de enzima sensible a la concentración de urea se fabrica inmovilizando la enzima ureasa en una membrana colocada sobre un electrodo selectivo al ion amonio. La ureasa cataliza la siguiente reacción:

$$\underset{Urea}{NH_2CONH_2(ac)} + 2\ H_2O(l) + H^+(ac) \xrightarrow{ureasa} 2\ \underset{Ion\ amonio}{NH_4^+(ac)} + HCO_3^-(ac)$$

Explique cómo puede responder este electrodo a la presencia de urea. Con base en la descripción de las enzimas en el capítulo 14, ¿por qué podría no dar una respuesta a la urea ese electrodo, sin la presencia de la enzima?

## Problemas integrados

27. Explique por qué una reglamentación que pida concentración cero de plaguicidas en los alimentos no sería realista.
28. Indique cuáles de los siguientes métodos de análisis son elementales y cuáles son moleculares.
    a) espectrometría de masas
    b) cromatografía de gases
    c) espectroscopia UV/Vis
    d) espectrometría de absorción atómica
    e) espectrometría de RMN
29. Sugiera qué pasos se deben dar para determinar la causa de un sabor residual extraño en un embarque de una bebida gaseosa.
30. Sugiera el método adecuado de análisis para resolver cada uno de los siguientes problemas, y describa por qué es el método adecuado.
    a) Separar los componentes de una muestra de perfume.
    b) Determinar la concentración de calcio en una muestra de agua potable.
    c) Determinar si está escurriendo mercurio al suelo, en un relleno sanitario.
    d) Identificar un compuesto orgánico aislado de una muestra de leche.
    e) Determinar la estructura de una enzima aislada del corazón de res.
    f) Analizar los humos de escape de un coche.

31. ¿Cuál de las técnicas de análisis que describimos en este capítulo se puede usar para diferenciar entre los siguientes isómeros? Los isómeros son sustancias con la misma fórmula molecular, pero con estructura distinta. Explique por qué.

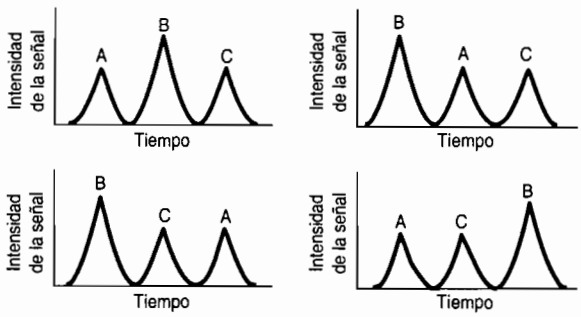
$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2{-}OH \qquad CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_2CH_2CH_3$$

32. Un auxiliar de laboratorio, por error, lavó y borró todas las etiquetas de un grupo de botellas que todavía contienen sustancias. Usted conoce lo que había en ellas, pero no sabe qué contiene cada una. Describa cómo se puede usar un análisis de RMN, de IR o una combinación de ambos para diferenciar entre las sustancias en cada uno de los siguientes puntos. Explique sus deducciones.
   a) metanol, $CH_3OH$; etanol, $CH_3CH_2OH$ y propanol, $CH_3CH_2CH_2OH$.
   b) propanol, $CH_3CH_2CH_2OH$; ácido propanoico, $CH_3CH_2COOH$ y éter metil-etílico, $CH_3CH_2{-}O{-}CH_3$.

32. Se separó una mezcla de los siguientes compuestos con cromatografía líquida de alto rendimiento, con una fase estacionaria no polar y una fase móvil de $CH_3OH$ y agua.

$$\underset{A}{CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH} \qquad \underset{B}{CH_3CH_2CH_2CH_3} \qquad \underset{C}{CH_3CH_2{-}O{-}CH_2CH_3}$$

   a) ¿Cuál de los siguientes cromatogramas espera usted obtener? Explique por qué.




   b) Use el cromatograma correcto de los anteriores para estimar las cantidades *relativas* de *A*, *B* y *C* en la mezcla original. Explique su deducción.
   c) ¿Se podría usar la espectroscopia IR para identificar, en forma específica, a *A*, *B* y *C*? En caso afirmativo, ¿cuáles características de esos compuestos permitirían esa identificación? Explique por qué.

# APÉNDICE

# A

A.1 Sistemas de unidades
Sistema inglés
Sistema métrico
Unidades de medición SI (Sistema Internacional)
Unidades derivadas SI
Unidades ajenas al SI
A.2 Incertidumbre en la medición
Errores sistemáticos y aleatorios
Exactitud y precisión
A.3 Cifras significativas
Cifras significativas en suma y resta
Cifras significativas en multiplicación y división
Diferencia entre mediciones y definiciones
Redondeo
A.4 La notación científica
A.5 El tratamiento gráfico de los datos

## A.1 SISTEMAS DE UNIDADES

Todas las mediciones contienen un número que indica la magnitud de la cantidad que se mide, y un conjunto de unidades que indica una base de comparación de la cantidad con una referencia estándar. Hay varios sistemas de unidades, y cada uno contiene unidades para manejar propiedades como longitud, volumen, peso y tiempo.

### Sistema inglés

En el sistema de unidades inglesas, que se usa en Estados Unidos, entre otros países, se definen las unidades individuales en forma arbitraria. Hay 12 pulgadas en un pie, 3 pies en una yarda y 1760 yardas en una milla. Hay dos tazas en una pinta y 2 pintas en un cuarto; 4 cuartos equivalen a 1 galón. Hay 16 onzas en una libra, pero hay 32 onzas en un cuarto (de galón). En la tabla A.1 se muestran las relaciones entre algunas de las unidades comunes del sistema inglés.

**TABLA A.1 El sistema inglés de unidades**

| | |
|---|---|
| **Longitud: pulgada (pulg.), pie (pie), yarda (yd), milla (mi)** | |
| 12 pulg = 1 pie | 5280 pies = 1 mi |
| 3 pies = 1 yd | 1760 yd = 1 mi |
| **Volumen: onza fluida (oz), taza (t), pinta (pt), cuarto (qt), galón (gal)** | |
| 2 t = 1 pt | 32 oz = 1 qt |
| 2 pt = 1 qt | 4 qt = 1 gal |
| **Peso: onza (oz), libra (lb), ton corta** | |
| 16 oz = 1 lb | 2000 lb = 1 ton corta |
| **Tiempo: segundo (s), minuto (min), hora (h), día (d), año (a)** | |
| 60 s = 1 min | 24 h = 1 d |
| 60 min = 1 h | 3651/4 d = 1 a |

## El sistema métrico

Hace más de 300 años, la Real Sociedad en Londres consideró el remplazo del sistema de unidades inglesas, tan irregular, por otro basado en decimales. Sin embargo, no fue sino hasta la Revolución Francesa que se adoptó un sistema de unidades basado en decimales. Este **sistema métrico** se basa en las unidades fundamentales de medición de longitud, volumen y masa, que se ven en la tabla A.2.

**TABLA A.2 Unidades fundamentales del sistema métrico**

| | |
|---|---|
| **Longitud: metro (m)** | |
| 1 m 1.094 yd | 1 yd = 0.9144 m |
| **Volumen: litro (L)** | |
| 1 L = 1.057 qt | 1 qt = 0.9464 L |
| **Masa: gramo (g)** | |
| 1 g = 0.002205 lb | 1 lb = 453.6 g |

La ventaja principal del sistema métrico es la facilidad con la que se pueden convertir las unidades básicas en otras unidades más adecuadas para la cantidad que se mide. Esto se hace agregando un prefijo al nombre de la unidad básica. Por ejemplo, el prefijo *kilo-* (k), implica la multiplicación por un factor igual a 1000. Así, un kilómetro equivale a 1000 metros.

$$1 \text{ km} = 1000 \text{ m}$$

Por otra parte, el prefijo *mili-* indica una división entre un factor igual a 1000. Un mililitro (mL) es igual a 0.001 litro.

$$1 \text{ mL} = 0.001 \text{ L}$$

Los prefijos métricos comunes aparecen en la tabla A.3.

**TABLA A.3 Prefijos del sistema métrico**

| *Prefijo* | *Símbolo* | *Significado* |
|---|---|---|
| femto- | f | × 1/1,000,000,000,000,000 ($10^{-15}$) |
| pico- | p | × 1/1,000,000,000,000 ($10^{-12}$) |
| mano- | n | × 1/1,000,000,000 ($10^{-9}$) |
| micro- | $\mu$ | × 1/1,000,000 ($10^{-6}$) |
| mili- | m | × 1/1,000 ($10^{-3}$) |
| centi- | c | × 1/100 ($10^{-2}$) |
| deci- | d | × 1/10 ($10^{-1}$) |
| kilo- | k | × 1,000 ($10^{3}$) |
| mega- | M | × 1,000,000 ($10^{6}$) |
| giga- | G | × 1,000,000,000 ($10^{9}$) |
| tera- | T | × 1,000,000,000,000 ($10^{12}$) |

Una segunda ventaja del sistema métrico es el enlace entre las unidades básicas de longitud y volumen. Por definición, un litro es igual al volumen de un cubo que mide exactamente 10 cm de altura, 10 cm de longitud y 10 cm de ancho. Como el volumen de ese cubo es de 1000 centímetros cúbicos, y un litro contiene 1000 mililitros, 1 mililitro equivale a 1 centímetro cúbico.

$$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3$$

La tercera ventaja del sistema métrico es el enlace entre las unidades básicas de volumen y masa. El gramo se definió originalmente como la masa de 1 mL de agua a 4 °C. Es importante especificar la temperatura, porque el agua se dilata o se contrae cuando cambia la temperatura.

## Unidades de medición SI

Desde 1875 se ha efectuado una serie de conferencias internacionales sobre pesas y medidas, para refinar al sistema métrico. En la 11ª conferencia, en 1960, se propuso un nuevo sistema de unidades llamado **Sistema Internacional de Unidades** (que se abrevia **SI** en todos los idiomas) para remplazar al sistema métrico. En la tabla A.4 se muestran las 7 unidades básicas del sistema SI.

**TABLA A.4 Unidades básicas del SI**

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

## Unidades derivadas SI

Las unidades de todas las medidas en el sistema SI, sin importar lo simples o complicadas, deben derivarse de una o más de las 7 unidades básicas. Por ejemplo, la unidad preferida para el volumen es el metro cúbico, porque el volumen tiene unidades de longitud elevada al cubo, y la unidad SI de longitud es el metro. La unidad preferida para la velocidad es metros por segundo, porque velocidad es una distancia recorrida, dividida entre el tiempo necesario para recorrerla.

Unidad SI de volumen: $m^3$ Unidad SI de velocidad: m/s

En la tabla A.5 se ven algunas de las unidades derivadas SI comunes.

**TABLA A.5 Unidades derivadas SI, comunes en química**

| *Cantidad física* | *Nombre de la unidad* | *Símbolo* |
|---|---|---|
| Densidad | | kg/m3 |
| Carga eléctrica | coulomb | C (1 C = 1 A·s) |
| Potencial eléctrico | volt | V (1 V = 1 J/C) |
| Energía | joule | J (1 J = 1 $kg \cdot m^2/s^2$) |
| Fuerza | newton | N (1 N = 1 $kg \cdot m/s^2$) |
| Frecuencia | hertz | Hz (1 Hz = 1 $s^{-1}$) |
| Presión | pascal | Pa (1 Pa = 1 $N/m^2$) |
| Velocidad | metros por segundo | m/s |
| Volumen | metro cúbico | $m^2$ |

## Unidades ajenas al SI

Un estricto apego a las unidades SI requeriría cambiar instrucciones como "agregar 250 mL de agua a un vaso de 1 L" en "agregar 0.00025 metros cúbicos a un vaso de 0.001 $m^3$". En consecuencia, todavía se usan varias unidades que no son estrictamente aceptables de acuerdo con la convención del SI. En la tabla A.6 se muestran algunas de las unidades ajenas al SI.

**TABLA A.6, Unidades ajenas al SI de uso común**

| *Cantidad física* | *Nombre de la unidad* | *Símbolo* | |
|---|---|---|---|
| Volumen | litro | L | (1 L = $1 \times 10^{-3}$ $m^3$) |
| Longitud | angstrom | Å | (1 Å = 0.1 nm) |
| Presión | atmósfera | atm | (1 atm = 101.325 kPa) |
| | torr | mmHg | (1 mmHg = 133.32 Pa) |
| Energía | electrón volt | eV | (1 eV = $1.602 \times 10^{-19}$ J) |
| Temperatura | grado Celsius | °C | ($T_C = T_K - 273.15$) |
| Concentración | molaridad | *M* | (1 *M* = 1 mol/L) |

## A.2 INCERTIDUMBRE EN LA MEDICIÓN

Hay una diferencia fundamental cuando se afirma que hay 12 pulgadas en un pie y cuando se afirma que la circunferencia de la Tierra en el ecuador es de 24,903.01 millas. La primera afirmación se basa en una *definición*. Por convención, hay exactamente 12 pulgadas en 1 pie. La segunda afirmación se basa en una *medición*. El resultado es la circunferencia de la Tierra dentro de los límites del error experimental en una medición real.

Hay muchos factores unitarios que se basan en definiciones. Por ejemplo, hay exactamente 5280 pies en una milla, y 2.54 centímetros en una pulgada. Los factores unitarios que se basan en definiciones se conocen con certidumbre completa. No hay error ni incertidumbre asociada con los números. Sin embargo, las mediciones siempre se acompañan de una cantidad finita de error o incertidumbre, que refleja los límites de las técnicas empleadas para hacerlas.

Por ejemplo, la primera medición de la circunferencia de la Tierra, en el siglo III a. de C., dio como resultado un valor de 250,000 estadios, o 29,000 millas. A medida que mejoró la calidad de los instrumentos que se usaron en las mediciones, la cantidad de error disminuyó en forma gradual, pero nunca desapareció. A pesar de todo el cuidado que se tenga en las mediciones, siempre contienen un elemento de incertidumbre.

## Errores sistemáticos y aleatorios

Hay dos fuentes de error en una medición: (1) los límites en la sensibilidad de los instrumentos que se emplean, y (2) las imperfecciones de las técnicas empleadas para hacerla. Estos errores se pueden dividir en dos clases: sistemáticos y aleatorios.

Se puede comprender el concepto de **error sistemático** con una analogía de la diana, o tiro al blanco, que se ve en la figura A.1. Imagine el lector qué sucedería si apuntara a una diana con un rifle cuya alza (o mirilla) no estuviera bien ajustada. En lugar de dar en la diana, en forma sistemática se alcanzaría el blanco en otro punto. Los resultados estarían influidos por un error sistemático causado por una imperfección del equipo que se usa.

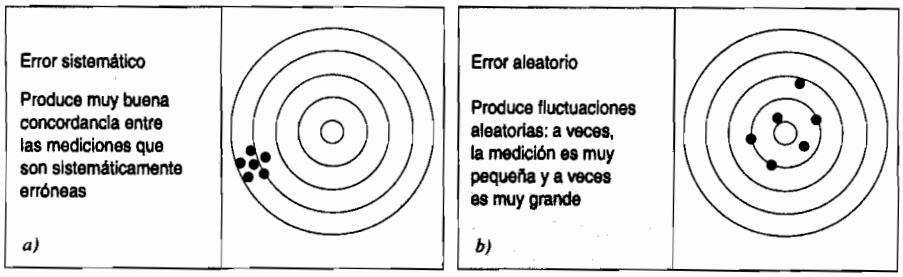



**FIGURA A.1** *a*) Los errores sistemáticos producen resultados que son demasiado pequeños o demasiado grandes, en forma sistemática. *b*) Los errores aleatorios producen resultados que fluctúan entre demasiado pequeños y demasiado grandes.

Los errores sistemáticos también se pueden deber a fallas del individuo al efectuar la medición. En la analogía del tiro al blanco, un error sistemático de este tipo se podría originar si la persona tirara del rifle hacia sí misma al momento de apretar el gatillo.

Para comprender el **error aleatorio**, imagine lo que sucedería si cerrara usted sus ojos durante un instante justo antes de disparar. Las balas llegarían al blanco más o menos al azar. Algunas pegarían demasiado alto y otras demasiado bajo. Algunas demasiado hacia la derecha y otras demasiado hacia la izquierda. En lugar de un error que produzca una desviación sistemática hacia un lado, en este caso se tiene un error aleatorio, con fluctuaciones aleatorias.

Con más frecuencia, los errores aleatorios son el resultado de limitaciones en el equipo o en las técnicas empleadas para hacer una medición. Por ejemplo, suponga el lector que debe coleccionar 25 mL de una solución. Podría usted usar un vaso, una probeta o una bureta. Las mediciones volumétricas con un vaso de 50 mL tienen ±5 mL de exactitud. En otras palabras, hay la misma probabilidad de obtener 20 mL de solución (faltante de 5 mL) que 30 mL (5 mL de exceso). Podría usted disminuir la cantidad de error si usara una probeta capaz de hacer mediciones con exactitud de ±1 mL. El error se puede reducir todavía más al usar una bureta, capaz de entregar un volumen con exactitud de 1 gota, o ±0.05 mL.

## Ejercicio A.1

En cuál de los casos siguientes se producirían errores sistemáticos y en cuál se producirían errores aleatorios?

a) Usar un cartón de leche de 1/4 de galón para medir muestras de leche de 1 L.
b) Usar una balanza de ±0.1 g de sensibilidad para obtener muestras de 250 mg de vitamina C.

**Solución**

El procedimiento (a) produciría un error sistemático. El volumen siempre sería mayor, porque un litro es un poco mayor que 1/4 de galón. El procedimiento (b) produciría un error aleatorio, porque el equipo con el que se hace la medición no tiene la sensibilidad suficiente.

## Exactitud y precisión

Para la mayoría de la gente, *exactitud* y *precisión* son sinónimos; son palabras que tienen el mismo significado, o casi el mismo. En las ciencias físicas hay una diferencia importante entre esos términos. Las mediciones son **exactas** cuando concuerdan con el valor verdadero de la cantidad que se mide. Son **precisas** cuando concuerdan las mediciones individuales de la misma cantidad.

La diferencia entre exactitud y precisión se parece a la que hay entre dos términos de la estadística: *validez* y *confiabilidad*. Exactitud quiere decir lo mismo que validez. Una medida es exacta, o válida, sólo si la respuesta es correcta. La precisión es lo mismo que confiabilidad. Una medición es precisa, o confiable, si se obtiene esencialmente el mismo resultado cada vez que se hace la medición. Por tanto, las mediciones son precisas cuando son reproducibles.

Para comprender cómo los errores sistemáticos y aleatorios afectan la exactitud y la precisión, regresemos a la analogía del tiro al blanco (véase Fig. A.2). Los errores sistemáticos afectan la exactitud, pero no la precisión de las mediciones. Es posible obtener mediciones que sean iguales en forma consistente, pero erróneas en forma sistemática. Los errores aleatorios influyen tanto sobre la exactitud como sobre la precisión de la medición.

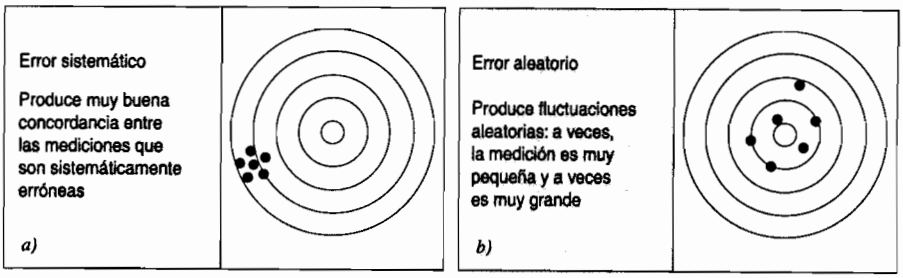



**FIGURA A.2** *a*) Los errores sistemáticos afectan la exactitud de una medición. Sin embargo, la medición puede seguir siendo precisa, pero los resultados son distintos, en forma sistemática, del resultado correcto. *b*) Los errores aleatorios pueden afectar tanto a la exactitud como a la precisión de una medida.

Se pueden reducir los errores sistemáticos aumentando el cuidado y la paciencia de quien hace la medición, o mejorando la exactitud del equipo que usa. Los errores aleatorios se pueden reducir tomando el promedio de muchas mediciones de la misma cantidad, porque la precisión de una serie de mediciones aumenta en función de la raíz cuadrada de la cantidad de mediciones.

## A.3 CIFRAS SIGNIFICATIVAS

Al informar un resultado, es importante ser honesto para que no parezca más exacto que lo que permite el equipo con que se obtuvo el resultado. Se puede ser honesto si se controla la cantidad de dígitos, o **cifras significativas**, con la que se anota el resultado de la medición.

Imagine el lector qué sucedería si determinara la masa de una moneda de cobre en una báscula pesacartas, y después en una balanza analítica. La pesacartas podría indicar una masa aproximada de 3 g, que quiere decir que la moneda se acerca más a 3 g que a 2 o a 4 g. La balanza analítica es más sensible en forma inherente; puede medir la masa de un objeto con precisión de ±0.001 g, en cuyo caso se diría que la moneda tiene una masa de 2.531 g.

| | |
|---|---|
| Báscula pesacartas | 3 ± 1 g |
| Balanza analítica | 2.531 ± 0.001 g |

Con la báscula pesacartas la medición sólo tenía un dígito confiable. Por consiguiente, se dice que esa medición es válida sólo con una cifra significativa. La balanza analítica dio un resultado de 4 cifras significativas (2.531). La cantidad de cifras significativas en una medición es la cantidad de dígitos que se conocen con cierto grado de confianza, como 2, 5 y 3, más el último, que en este caso es 1, que suele ser un estimado o aproximación. Al mejorar la sensibilidad del equipo con el que se hace una medición, aumenta la cantidad de cifras significativas.

A primera vista parecería que se puede determinar la cantidad de cifras significativas tan sólo contando los dígitos en la medición. Sin embargo, los ceros representan un problema. En un número pueden ser de tres tipos: ceros a la izquierda, ceros a la derecha y ceros entre dos cifras significativas.

- Los ceros a la izquierda nunca son significativos. Sólo son para establecer la posición del punto decimal. Examinemos los números 0.0045, 0.045, 0.45, 4.5 y 45. En cada caso, el error relativo es el mismo. Se conoce el número con una exactitud de ±1 parte en 45. De esta manera, hay dos cifras significativas en todos esos números.
- Los ceros entre dos cifras significativas siempre son significativos. En el número 3105, el cero está entre el 1 y el 5, y estos dos son cifras significativas. En consecuencia, el cero también es significativo, y el total es 4 cifras significativas. Los números 40.05, 0.0102 y 1706.2 tienen 4, 3 y 5 cifras significativas, respectivamente.
- Los ceros a la derecha que no se necesitan para definir el punto decimal son significativos. Por ejemplo, 4.00 tiene 3 cifras significativas, porque no se necesitan los ceros a la derecha para indicar la posición del punto decimal. Su función es indicar que se sabe que el número es 4.00 ± 0.01. Los ceros a la derecha, cuando no hay punto decimal, son un problema. Con frecuencia no queda claro cuántos ceros son significativos. Por ejemplo, el resultado de una medición expresado como 400 mL, ¿representa 400 ± 1 mL, o 400 ± 10 mL o 400 ± 100 mL? La única forma de mostrar con claridad la cantidad de cifras significativas en una medición como esa es expresar al número en notación científica. La medición 400 mL se puede escribir en la forma $4.00 \times 10^2$ (tres cifras significativas), $4.0 \times 10^2$ (dos cifras significativas) o $4 \times 10^2$ (una cifra significativa), según el grado de exactitud con el que se hizo la medición.

### Suma y resta con cifras significativas

¿Cuál es la masa de una solución preparada agregando 0.507 g de sal a 150.0 g de agua? Si resolviéramos el problema sin tomar en cuenta las cifras significativas, tan sólo sumaríamos las dos mediciones:

| | |
|---|---|
| 150.0 g de $H_2O$ | (sin emplear cifras significativas) |
| 0.507 g de sal | |
| 150.507 g de solución | |

Pero este resultado no tiene sentido. Sólo se conoce la masa del agua con precisión de un décimo de gramo, por lo que sólo podemos conocer la masa total de la solución dentro de ±0.1 g. Si se toman en cuenta las cifras significativas, se ve que al agregar 0.507 g de sal a 150.0 g de agua se obtiene una solución cuya masa es de 150.5 g.

$$\begin{array}{l} 150.0 \text{ g de } H_2O \\ \quad 0.507 \text{ g de sal} \\ \hline 150.5 \text{ g de solución} \end{array} \qquad \text{(tomando en cuenta las cifras significativas)}$$

En este libro, muchos de los cálculos se han hecho combinando mediciones con distintas exactitudes y precisiones. El lineamiento para efectuar sumas y restas se puede enunciar como sigue:

**Cuando se suman o se restan medidas, la cantidad de cifras significativas a la derecha del punto decimal en el resultado se determina con la medida que tiene la cantidad mínima de dígitos a la derecha del punto decimal.**

## Multiplicación y división con cifras significativas

Para la multiplicación y la división se cuenta la cantidad total de cifras significativas en cada medición, y no sólo la cantidad de decimales.

**Cuando se multiplican o dividen mediciones, el resultado no puede contener más cifras significativas que la cantidad mínima de ellas en los factores.**

Por ejemplo, calculemos el costo del cobre en una moneda. Supongamos que la moneda tiene una masa de 2.531 g; que la moneda es de cobre puro, y que el precio del cobre es de 67 centavos por libra. Podemos comenzar pasando de gramos a libras.

$$2.531\ \cancel{g} \times \frac{1.000 \text{ lb}}{453.6\ \cancel{g}} = 0.005580 \text{ lb}$$

A continuación, con el precio del cobre se calcula su costo:

$$0.005580\ \cancel{lb} \times \frac{67¢}{1.0\ \cancel{lb}} = 0.37¢$$

Hay cuatro cifras significativas, tanto en la masa de la moneda, 2.531 g, y la cantidad de gramos en una libra (453.6). Pero sólo hay dos cifras significativas en el precio del cobre, por lo que el resultado final sólo puede tener dos cifras significativas.

## Diferencia entre mediciones y definiciones

Suponga que se le pide calcular la longitud de una tabla de 1.245 pies de longitud, en pulgadas. Es fácil plantear este cálculo.

$$1.245\ \cancel{\text{pié}} \times \frac{12 \text{ pulg.}}{1\ \cancel{\text{pié}}} = 14.94 \text{ pulg.}$$

No es tan fácil decidir cuántas cifras significativas debe tener el resultado final. La medición original, 1.245 pies, tiene 4 cifras significativas, pero parece que sólo hay dos en la cantidad de pulgadas que tiene un pie. Por consiguiente, parecería que la respuesta sólo debería contener dos cifras significativas.

Se puede aclarar esta confusión si se recuerda que algunos factores unitarios se basan en definiciones. Por ejemplo, se define un pie como equivalente exactamente a 12 pulgadas. Los factores unitarios que se basan en definiciones tienen una cantidad infinita de cifras significativas. Por tanto, el resultado de este problema contiene 4 cifras significativas.

### Redondeo

Cuando el resultado de un cálculo contiene demasiadas cifras significativas, se debe redondear. Suponga el lector que el resultado de un cálculo es 1.247, y que la medición menos exacta sólo tiene 3 cifras significativas. La forma más simple de redondear esta cantidad sería eliminar el último dígito, y anotar los tres primeros: 1.24. Este método tiene la desventaja de introducir un error sistemático en los cálculos. Cada vez que se redondee, se subestimaría el valor del resultado final.

Hay 10 dígitos que pueden estar en el último decimal en un cálculo. Una forma de redondeo consiste en subestimar el resultado con 5 de los dígitos: 0, 1, 2, 3 y 4, y sobreestimarlo con los otros 5: 5, 6, 7, 8 y 9. Este método de redondeo se puede describir como sigue:

- Si el último dígito es menor que 5, quitarlo y dejar igual los números restantes. Así, 1.684 se vuelve 1.68 al redondear.
- Si el último dígito es 5 o mayor, quitarlo y sumar 1 al dígito anterior. Así, 1.247 se vuelve 1.25 al redondear.

## A.4 LA NOTACIÓN CIENTÍFICA

En química se suele trabajar con números extremadamente pequeños. Por ejemplo, la masa de un electrón es 0.000 000 000 000 000 000 000 000 000 911 g. También se trabaja con números extremadamente grandes. Por ejemplo, hay 10,300,000,000,000,000,000,000 átomos de carbono en un diamante de 1 quilate. No hay calculadora alguna que acepte esos números tal como están escritos. Antes de poder usarlos es necesario convertirlos a la **notación científica**, esto es, convertirlos a un número entre 1 y 10, multiplicado por 10 elevado a cierto exponente.

Antes de describir cómo se traducen los números a la notación científica será útil repasar algo de las matemáticas básicas de los exponentes.

- Un número elevado a la potencia cero es igual a 1.

$$10^0 = 1$$

- Un número elevado a la potencia 1 es igual a sí mismo.

$$10^1 = 10$$

- Un número elevado a la $n$-ésima potencia es igual al producto de ese número por sí mismo $n$ - 1 veces.

$$10^5 = 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 = 100{,}000$$

- Dividir un número elevado a algún exponente es lo mismo que multiplicarlo elevado a un exponente de igual valor, pero de signo contrario.

$$\frac{Z}{10^2} = Z \times 10^{-2} \qquad \frac{Z}{10^{-3}} = Z \times 10^3$$

Con la siguiente regla se pueden convertir números a la notación científica:

**El exponente en la notación científica es igual a la cantidad de lugares que se debe mover el punto decimal para obtener un número entre 1 y 10.**

Según el censo de 1990, la población de Chicago era de 6,070,000 ± 1000. Observe que sólo se conoce la población con 4 cifras significativas, porque el error en el censo es de ± 1000, en este caso. Para pasar este número a la notación científica hay que mover el punto decimal 6 lugares hacia la izquierda, y usar la cantidad correcta de cifras significativas.

$$6070000 \pm 1000 = 6.070 \pm 0.001 \times 10^6$$

Los átomos son muy pequeños, y por eso hay una cantidad enorme en una porción pequeña de sustancia. Se puede calcular que en 1.0 gramo de carbono hay 50,140,000,000,000,000,000,000 átomos. ¿Cómo anotar este número en notación científica, con la cantidad correcta de cifras significativas? Primero, se debe observar que 1.0 gramo sólo tiene 2 cifras significativas. Por consiguiente, la cantidad de átomos de carbono se puede expresar sólo con dos dígitos. El punto decimal se corre 22 lugares hacia la izquierda, así que

$$50{,}140{,}000{,}000{,}000{,}000{,}000{,}000 = 5.0 \times 10^{22}$$

Para escribir en notación científica cantidades menores que 1, hay que mover el punto decimal hacia la derecha. Por ejemplo, en 0.000985 hay que mover el punto decimal 4 lugares hacia la derecha. En este número sólo hay 3 cifras significativas, por lo que al expresarlo en notación científica debe contener sólo 3 dígitos:

$$0.000985 = 9.85 \times 10^{-4}$$

Al pasar 0.000 000 000 000 000 000 000 000 000 911 g por electrón a notación científica hay que mover el punto decimal 28 lugares hacia la derecha:

$$0.0000000000000000000000000911 = 9.11 \times 10^{-28}$$

Así es como la masa de un electrón se anotó en la tabla 1.3 como $9.11 \times 10^{-28}$ gramos.

La razón principal para pasar los números a la notación científica es hacer menos tediosos los cálculos con números muy grandes o muy pequeños. Pero la notación científica también tiene otra ventaja. Como ya no se usan los ceros para definir el punto decimal, todos los dígitos de un número expresado en notación científica son significativos, como se ve en los ejemplos siguientes:

| | |
|---|---|
| $1.03 \times 10^{22}$ | tres cifras significativas |
| $9.852 \times 10^{-5}$ | cuatro cifras significativas |
| $2.0 \times 10^{-23}$ | dos cifras significativas |

## Ejercicio A.2

Convierta los números siguientes a la notación científica:

a) 0.004694 b) 1.98 c) 4,679,000 ± 100

**Solución**

a) $4.694 \times 10^{-3}$ b) $1.98 \times 10^{0}$ c) $4.6790 \times 10^{6}$

## A.5 EL TRATAMIENTO GRÁFICO DE LOS DATOS

Si la base de la ciencia es una curiosidad natural por el mundo que nos rodea, algo importante para la ciencia es tratar de encontrar comportamientos, en las observaciones y mediciones producto de esa curiosidad.

Quienquiera que haya jugado con un prisma, o que haya visto un arco iris, se ha fijado en lo que sucede cuando la luz blanca se descompone y forma un espectro de distintos colores. La diferencia entre las luces azul y roja en el espectro es el resultado de diferencias en las frecuencias y longitudes de onda de la luz, que se ven en la tabla A.7.

**TABLA A.7, Longitudes de onda ($\lambda$) y frecuencias ($\nu$) características de luz de distintos colores**

| *Color* | *Longitud de onda (m)* | *Frecuencia ($s^{-1}$)* |
|---|---|---|
| Violeta | $4.100 \times 10^{-7}$ | $7.312 \times 10^{14}$ |
| Azul | $4.700 \times 10^{-7}$ | $6.379 \times 10^{14}$ |
| Verde | $5.200 \times 10^{-7}$ | $5.765 \times 10^{14}$ |
| Amarillo | $5.800 \times 10^{-7}$ | $5.169 \times 10^{14}$ |
| Naranja | $6.000 \times 10^{-7}$ | $4.997 \times 10^{14}$ |
| Rojo | $6.500 \times 10^{-7}$ | $4.612 \times 10^{14}$ |

En esos datos hay un comportamiento obvio: cuando aumenta la longitud de onda de la luz, la frecuencia es más pequeña. Pero no basta reconocer esta tendencia. Sería todavía más útil deducir una ecuación matemática que se ajuste a los datos. Así podríamos calcular la frecuencia de la luz de cualquier longitud de onda, como por ejemplo la luz azul verdosa, con longitud de onda de $5.00 \times 10^{-7}$ m. O bien, calcular la longitud de onda de la luz de una frecuencia conocida, como por ejemplo la luz azul violeta de $7.00 \times 10^{14}$ ciclos por segundo de frecuencia.

El primer paso en el planteo de una ecuación que se ajuste a los datos es graficar éstos en formas distintas, hasta obtener una recta. Por ejemplo, podríamos optar por graficar las longitudes de onda en el eje vertical, y las frecuencias en el eje horizontal, como se ve en la figura A.3. Cuando se traza una gráfica se deben tomar en cuenta los siguientes puntos:

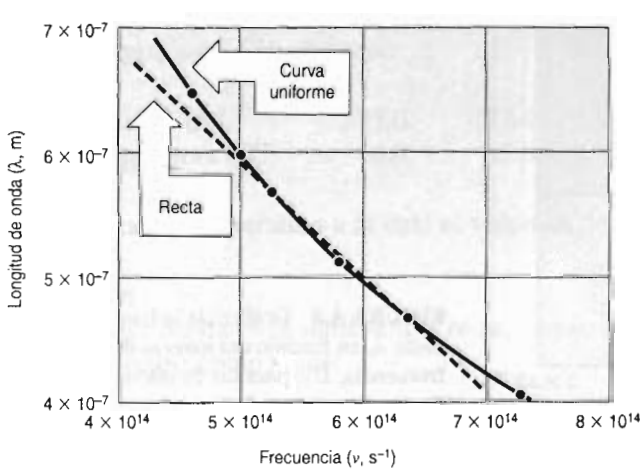



**FIGURA A.3** Gráfica de la longitud de onda, $\lambda$, en metros, en función de la frecuencia, $\nu$, en ciclos por segundo, para luz de distintos colores. Observe que la curva es casi, pero no totalmente, una línea recta.

- Se deben escoger sus escalas de tal manera que los datos llenen tanto como sea posible el espacio disponible.
- No es necesario incluir al origen (0,0) en la gráfica. De hecho, sería más eficiente dejarlo fuera para que los datos puedan llenar el espacio disponible.
- Una vez escogidas y anotadas las escalas, los datos se grafican punto por punto.
- A continuación se hace pasar una recta, o una curva uniforme, por tantos puntos como sea posible. Debido al error experimental, puede ser que la recta o la curva no pasen por todos los puntos graficados.

Si con este proceso se obtiene una recta, se puede decir que la cantidad graficada en el eje vertical, $\lambda$, es **directamente proporcional** a la graficada en el eje horizontal, $\nu$. Después, se podrá ajustar la gráfica a la ecuación de una recta: $y = mx + b$:

$$\lambda = m\nu + b$$

La gráfica de la figura A.3 no es precisamente una recta. Como se conocen los datos con 4 cifras significativas, la desviación de la recta no se debe al error experimental. Por tanto, se debe llegar a la conclusión que la longitud de onda y la frecuencia de la luz no son directamente proporcionales. Podríamos investigar entonces si los dos conjuntos de mediciones son **inversamente proporcionales**. En otras palabras, podríamos tratar de ajustar los datos a la siguiente ecuación:

$$\lambda = m\left(\frac{1}{\nu}\right) + b$$

Esta relación se puede probar graficando las longitudes de onda de la tabla A.7 en función de las inversas de las frecuencias, como se ve en la figura A.4.

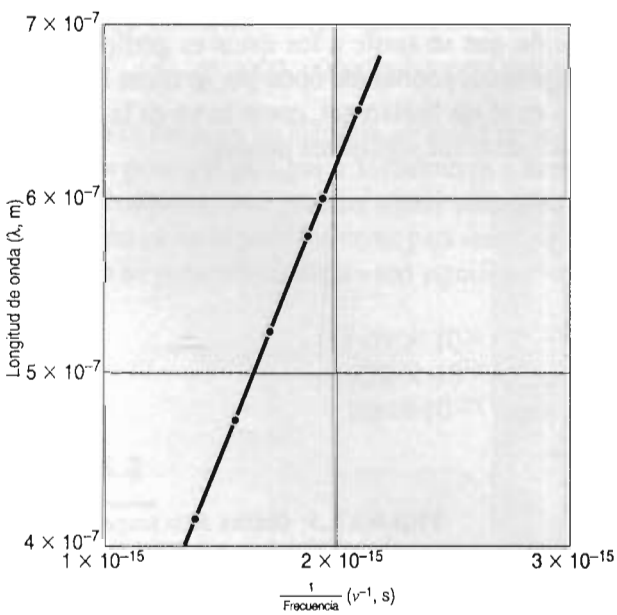



**FIGURA A.4** Gráfica de la longitud de onda, $\lambda$, en función del inverso de la frecuencia, $1/\nu$, para luz de distintos colores. Es una línea recta, dentro del error experimental.

En la gráfica de la figura A.4 se ve que hay una buena relación lineal. Se puede entonces calcular la pendiente de la recta, $m$, y su ordenada al origen, $b$, como se ve en la figura A.5. Para hacer el cálculo, es importante elegir puntos que *no* correspondan a datos originales. Al hacerlo así, se ve que la pendiente de la recta de la figura A.4 es igual a la velocidad de la luz: $2.998 \times 10^8$ metros por segundo.

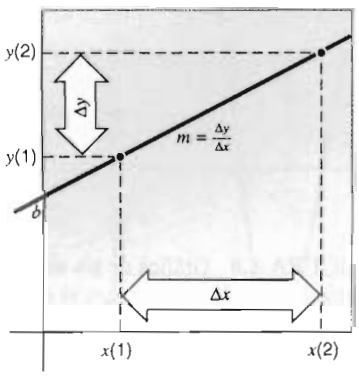



**FIGURA A.5** Para calcular la pendiente $m$ de una recta, se divide la distancia entre dos puntos, medida en el eje vertical, entre la distancia correspondiente entre esos puntos, medida en el eje horizontal. La ordenada al origen, $b$, se puede determinar con el valor, en el eje vertical, que corresponde a un valor de cero, en el eje horizontal.

Cuando en la gráfica se incluye el origen, se puede determinar la ordenada al origen viendo el valor en el que la recta cruza el eje vertical. Sin embargo, esto no es posible con los datos de la figura A.4, porque se dejó al origen fuera de la gráfica. Otro método para determinar la ordenada al origen consiste en comenzar seleccionando un punto de la recta. A continuación se combinan los valores de $y$ y $x$ que corresponden a este punto, con la pendiente de la recta, y se calcula el valor de la ordenada al origen. Cuando se aplica este método a los datos de la figura A.4, se ve que la ordenada al origen es igual a cero. Por consiguiente, los datos de la figura A.4 se ajustan a la siguiente ecuación:

$$\lambda = (2.998 \times 10^8 \text{ m/s}) \left(\frac{1}{\nu}\right)$$

Al reordenar esta ecuación se ve que el producto de la frecuencia por la longitud de onda de la luz es igual a la velocidad de la luz:

$$\nu\lambda = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$$

## Ejercicio A.3

Los siguientes datos se obtuvieron al estudiar la relación entre el volumen, $V$, y la temperatura, $T$ de un gas, a presión constante:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Volumen (mL) | 273.0 | 277.4 | 282.7 | 287.8 | 293.1 | 298.1 |
| Temperatura (°C) | 0.0 | 5.0 | 10.0 | 15.0 | 20.0 | 25.0 |

Determine la temperatura a la cual el volumen del gas debe ser cero.

**Solución**

Al graficar los datos se obtiene una recta, que se ve en la figura A.6. La ecuación de esa recta se puede escribir como sigue:

$$T = mV + b$$

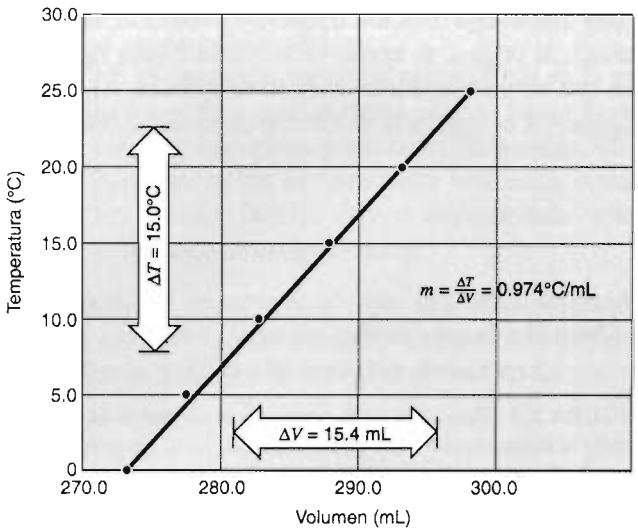



**FIGURA A.6** Gráfica de los datos de temperatura y volumen, para el ejercicio A.3.

Si se eligen dos puntos cualesquiera de la línea, como por ejemplo $T = 7.5°C$ y $T = 22.5°C$, y se determinan en la gráfica los volúmenes que corresponden a esas temperaturas, se puede calcular la pendiente de la recta:

$$m = \frac{\Delta T}{\Delta V} = \frac{22.5\ °C - 7.5°C}{295.5\ mL - 280.1\ mL} = 0.974°C/mL$$

El valor de $b$ en la ecuación se calcula con los datos de cualquier punto de la recta, como por ejemplo, el punto en que la temperatura es de 22.5 °C y el volumen es de 295.5 mL:

$$b = T - mV = 22.5°C - \frac{0.974°C}{1\ mL}(295.5\ mL) = -265°C$$

Según estos datos, el volumen del gas debe ser cero si el gas se enfría hasta que su temperatura llegue más o menos a –265°C.

# APÉNDICE B
# TABLAS


Tabla B.1 Valores de algunas constantes fundamentales
Tabla B.2 Algunos factores de conversión
Tabla B.3 Presión de vapor del agua
Tabla B.4 Radios de átomos e iones
Tabla B.5 Energías de ionización
Tabla B.6 Afinidades electrónicas
Tabla B.7 Electronegatividades
Tabla B.8 Constantes de equilibrio para disociación de ácidos
Tabla B.9 Constantes de equilibrio para ionizaciones de bases
Tabla B.10 Constantes de equilibrio del producto de solubilidad
Tabla B.11 Constantes de equilibrio de formación de complejos
Tabla B.12 Potenciales estándar de reducción
Tabla B.13 Entalpías de disociación de enlaces
Tabla B.14 Entalpías, energías y entropías de estado estándar de combinación de átomos, 298.15 K
Tabla B.15 Configuraciones electrónicas de los primeros 86 elementos


**TABLA B.1 Valores de algunas constantes fundamentales**

| | |
|---|---|
| Velocidad de la luz en el vacío ($c$) | $c = 2.99792458 \times 10^{8}$ m/s |
| Carga del electrón ($q_e$) | $q_e = 1.60217733 \times 10^{-19}$ C |
| Masa en reposo del electrón ($m_e$) | $m_e = 9.109389 \times 10^{-28}$ g |
| | $m_e = 5.485799 \times 10^{-4}$ uma |
| Masa en reposo del protón ($m_p$) | $m_p = 1.672623 \times 10^{-24}$ g |
| | $m_p = 1.00727647$ uma |
| Masa en reposo del neutrón ($m_n$) | $m_n = 1.674928 \times 10^{-24}$ g |
| | $m_n = 1.0086649$ uma |
| Constante de Faraday ($F$) | $F = 96{,}485$ C/mol |
| Constante de Planck ($h$) | $h = 6.626075 \times 10^{-34}$ J·s |
| Constante del gas ideal ($R$) | $R = 0.0820568$ L·atm/mol·K |
| | $R = 8.31451$ J/mol·K |
| Unidad de masa atómica (uma) | 1 uma $= 1.6605402 \times 10^{-24}$ g |
| Constante de Boltzmann ($k$) | $k = 1.380658 \times 10^{-23}$ J/K |
| Constante de Avogadro ($N$) | $N = 6.0221367 \times 10^{23}$ mol$^{-1}$ |
| Constante de Rydberg ($R_H$) | $R_H = 1.0973715 \times 10^{7}$ m$^{-1}$ |
| | $= 1.0973715 \times 10^{-2}$ nm$^{-1}$ |

**TABLA B.2 Algunos factores de conversión**

| | |
|---|---|
| Energía | 1 J = 0.2390 cal = $10^7$ erg |
| | 1 cal = 4.184 J (por definición) |
| | 1 eV/átomo = $1.6021793 \times 10^{-19}$ J/átomo = 96.485 kJ/mol |
| Temperatura | K = °C + 273.15 |
| | °C = 5/9(°F – 32) |
| | °F = 9/5(°C) + 32 |
| Presión | 1 atm = 760 mmHg (por definición) = 760 torr (por definición) |
| | 1 atm = 101.325 kPa = 14.7 lb/pulg$^2$ |
| Masa | 1 kg = 2.2046 lb |
| | 1 lb = 453.59 g = 0.45359 kg |
| | 1 oz = 0.06250 lb = 28.350 g |
| | 1 tonelada corta = 2000 lb = 907.185 kg |
| | 1 tonelada métrica = 1000 kg = 2204.62 lb |
| Volumen | 1 mL = 0.001 L = 1 cm$^3$ (por definición) |
| | 1 oz (fluida = 0.031250 qt = 0.029573 L |
| | 1 qt = 0.9463529 L |
| | 1 L = 1.05672 qt |
| Longitud | 1 m = 39.370 pulg. |
| | 1 mi = 1.60934 km |
| | 1 pulg. = 2.54 cm (por definición) |

**TABLA B.3 Presión de vapor del agua**

| *Temperatura (°C)* | *Presión (mmHg)* | *Temperatura (°C)* | *Presión (mmHg)* | *Temperatura (°C)* | *Presión (mmHg)* | *Temperatura (°C)* | *Presión (mmHg)* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 4.6 | 13 | 11.2 | 26 | 25.2 | 39 | 52.4 |
| 1 | 4.9 | 14 | 12.0 | 27 | 26.7 | 40 | 55.3 |
| 2 | 5.3 | 15 | 12.8 | 28 | 28.3 | 41 | 58.3 |
| 3 | 5.7 | 16 | 13.6 | 29 | 30.0 | 42 | 61.5 |
| 4 | 6.1 | 17 | 14.5 | 30 | 31.8 | 43 | 64.8 |
| 5 | 6.5 | 18 | 15.5 | 31 | 33.7 | 44 | 68.3 |
| 6 | 7.0 | 19 | 16.5 | 32 | 35.7 | 45 | 71.9 |
| 7 | 7.5 | 20 | 17.5 | 33 | 37.7 | 46 | 75.7 |
| 8 | 8.0 | 21 | 18.7 | 34 | 39.9 | 47 | 79.6 |
| 9 | 8.6 | 22 | 19.8 | 35 | 42.2 | 48 | 83.7 |
| 10 | 9.2 | 23 | 21.1 | 36 | 44.6 | 49 | 88.0 |
| 11 | 9.8 | 24 | 22.4 | 37 | 47.1 | 50 | 92.5 |
| 12 | 10.5 | 25 | 23.8 | 38 | 49.7 | | |

**TABLA B.4 Radios de átomos e iones**

| *Elemento* | *Radio iónico (nm)* | *Carga iónica* | *Radio covalente (nm)* | *Radio metálico (nm)* |
|---|---|---|---|---|
| Aluminio | 0 050 | (+3) | 0.125 | 0.1431 |
| Antimonio | 0.245 | (–3) | 0.141 | |
| | 0.09 | (+3) | | |
| | 0.062 | (+5) | | |
| Arsénico | 0.222 | (–3) | 0.121 | 0.1248 |
| | 0.058 | (+3) | | |
| | 0.047 | (+5) | | |
| Azufre | 0.184 | (–2) | 0.104 | |
| | 0.037 | (+4) | | |
| | 0.029 | (+6) | | |
| Astatino | 0.227 | (–1) | | |
| | 0.051 | (+7) | | |
| Bario | 0.135 | (+2) | 0.198 | 0.2173 |
| Berilio | 0.031 | (+2) | 0.089 | 0.1113 |
| Bismuto | 0.213 | (–3) | 0.152 | 0.1547 |
| | 0.096 | (+3) | | |
| | 0.074 | (+5) | | |
| Boro | 0.020 | (+3) | 0.088 | 0.083 |
| Bromo | 0.196 | (–1) | 0.1142 | |
| | 0.039 | (+7) | | |
| Cadmio | 0.097 | (+2) | 0.141 | 0.1489 |
| Calcio | 0.099 | (+2) | 0.174 | 0.1973 |
| Carbono | 0.260 | (–4) | 0.077 | |
| | 0.015 | (+4) | | |
| Cesio | 0.169 | (+1) | 0.235 | 0.2654 |
| Cinc | 0.074 | (+2) | 0.125 | 0.1332 |
| Cloro | 0.181 | (–1) | 0.099 | |
| | 0.026 | (+7) | | |
| Cromo | 0.064 | (+3) | 0.117 | 0.1249 |
| | 0.052 | (+6) | | |
| Cobalto | 0.074 | (+2) | 0.116 | 0.1253 |
| | 0.063 | (+3) | | |
| Cobre | 0.096 | (+1) | 0.117 | 0.1278 |
| | 0.072 | (+2) | | |
| Escandio | 0.081 | (+3) | 0.144 | 0.1606 |
| Estaño | 0.294 | (–4) | 0.140 | 0.1405 |
| | 0.102 | (+2) | | |
| | 0.071 | (+4) | | |
| Estroncio | 0.113 | (+2) | 0.192 | 0.2151 |
| Flúor | 0.136 | (–1) | 0.064 | 0.0717 |
| | 0.007 | (+7) | | |
| Fósforo | 0.212 | (–3) | 0.110 | 0.108 |
| | 0.042 | (+3) | | |
| | 0.034 | (+5) | | |

(*continúa*)

**TABLA B.4 Radios de átomos e iones (continuación)**

| *Elemento* | *Radio iónico (nm)* | *Carga iónica* | *Radio covalente (nm)* | *Radio metálico (nm)* |
|---|---|---|---|---|
| Francio | 0.176 | (+1) | | 0.27 |
| Galio | 0.062 | (+3) | 0.125 | 0.1221 |
| Germanio | 0.272 | (–4) | 0.122 | 0.1225 |
| | 0.053 | (+4) | | |
| Hidrógeno | 0.208 | (–1) | 0.0371 | |
| | $10^{-6}$ | (+1) | | |
| Hierro | 0.076 | (+2) | 0.1165 | 0.1241 |
| | 0.064 | (+3) | | |
| Indio | 0.081 | (+3) | 0.150 | 0.1626 |
| Litio | 0.068 | (+1) | 0.123 | 0.152 |
| Magnesio | 0.065 | (+2) | 0.136 | 0.160 |
| Manganeso | 0.080 | (+2) | 0.117 | 0.124 |
| | 0.046 | (+7) | | |
| Mercurio | 0.127 | (+1) | 0.144 | 0.160 |
| | 0.110 | (+2) | | |
| Molibdeno | 0.062 | (+6) | 0.129 | 0.1362 |
| Níquel | 0.072 | (+2) | 0.115 | 0.1246 |
| Nitrógeno | 0.171 | (–3) | 0.070 | |
| | 0.013 | (+3) | | |
| | 0.011 | (+5) | | |
| Oro | 0.137 | (+1) | 0.134 | 0.1442 |
| | 0.091 | (+3) | | |
| Oxígeno | 0.140 | (–2) | 0.066 | |
| | 0.176 | (–1) | | |
| Plata | 0.126 | (+1) | 0.134 | 0.1444 |
| Plomo | 0.215 | (–4) | 0.154 | 0.1750 |
| | 0.120 | (+2) | | |
| | 0.084 | (+4) | | |
| Polonio | 0.230 | (–2) | 0.153 | 0.167 |
| | 0.056 | (+6) | | |
| Potasio | 0.133 | (+1) | 0.2025 | 0.2272 |
| Radio | 0.140 | (+2) | | 0.220 |
| Rubidio | 0.148 | (+1) | 0.216 | 0.2475 |
| Selenio | 0.198 | (–2) | 0.117 | |
| | 0.069 | (+4) | | |
| | 0 042 | (+6) | | |
| Silicio | 0.271 | (–4) | 0.117 | |
| | 0.041 | (+4) | | |
| Sodio | 0.095 | (+1) | 0.157 | 0.1537 |
| Talio | 0.095 | (+3) | 0.155 | 0.1704 |
| Telurio | 0.221 | (–2) | 0.137 | 0.1432 |
| | 0.081 | (+4) | | |
| | 0.056 | (+6) | | |

(*continúa*)

**TABLA B.4 Radios de átomos e iones (continuación)**

| *Elemento* | *Radio iónico (nm)* | *Carga iónica* | *Radio covalente (nm)* | *Radio metálico (nm)* |
|---|---|---|---|---|
| Titanio | 0.090 | (+2) | 0.132 | 0.1448 |
| | 0.068 | (+4) | | |
| Tungsteno | 0.065 | (+6) | 0.130 | 0.1370 |
| Uranio | 0.083 | (+6) | | 0.1385 |
| Vanadio | 0.059 | (+5) | 0.122 | 0.1321 |
| Xenón | | | 0.209 | |
| Yodo | 0.216 | (–1) | 0.1333 | |
| | 0.050 | (+7) | | |
| Zirconio | 0.079 | (+4) | 0.145 | 0.167 |

**TABLA B.5 Energías de ionización (kJ/mol)**

| *Número Atómico* | *Símbolo* | *I* | *II* | *III* | *IV* | *V* | *VI* | *VII* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | H | 1,312.0 | | | | | | |
| 2 | He | 2,372.3 | 5,250.3 | | | | | |
| 3 | Li | 520.2 | 7,297.9 | 11,814.6 | | | | |
| 4 | Be | 899.4 | 1,757.1 | 14,848.3 | 21,005.9 | | | |
| 5 | B | 800.6 | 2,427.0 | 3,659.6 | 25,025.0 | 32,825.7 | | |
| 6 | C | 1,086.4 | 2,352.6 | 4,620.4 | 6,222.5 | 37,829.4 | 47,275.6 | |
| 7 | N | 1,402.3 | 2,856.0 | 4,578.0 | 7,474.9 | 9,444.7 | 50,370.4 | 64,358.0 |
| 8 | O | 1,313.9 | 3,388.2 | 5,300.3 | 7,469.1 | 10,989.2 | 13,326.1 | 71,332 |
| 9 | F | 1,681.0 | 3,374.1 | 6,050.3 | 8,407.5 | 11,022.4 | 15,163.6 | 17,867.2 |
| 10 | Ne | 2,080.6 | 3,952.2 | 6,122 | 9,370 | 12,177 | 15,238 | 19,998 |
| 11 | Na | 495.8 | 4,562.4 | 6,912 | 9,543 | 13,352 | 16,610 | 20,114 |
| 12 | Mg | 737.7 | 1,450.6 | 7,732.6 | 10,540 | 13,629 | 17,994 | 21,703 |
| 13 | Al | 577.6 | 1,816.6 | 2,744.7 | 11,577 | 14,831 | 18,377 | 23,294 |
| 14 | Si | 786.4 | 1,577.0 | 3,231.5 | 4,355.4 | 16,091 | 19,784 | 23,785 |
| 15 | P | 1,011.7 | 1,903.2 | 2,912 | 4,956 | 6,273.7 | 21,268 | 25,397 |
| 16 | S | 999.58 | 2,251 | 3,361 | 4,564 | 7,012 | 8,495.4 | 27,105 |
| 17 | Cl | 1,251.1 | 2,297 | 3,822 | 5,158 | 6,540 | 9,362 | 11,017.9 |
| 18 | Ar | 1,520.5 | 2,665.8 | 3,931 | 5,771 | 7,238 | 8,780.8 | 11,994.9 |
| 19 | K | 418.8 | 3,051.3 | 4,411 | 5,877 | 7,975 | 9,648.5 | 11,343 |
| 20 | Ca | 589.8 | 1,145.4 | 4,911.8 | 6,474 | 8,144 | 10,496 | 12,320 |
| 21 | Sc | 631 | 1,235 | 2,389 | 7,099 | 8,844 | 10,720 | 13,310 |
| 22 | Ti | 658 | 1,310 | 2,652.5 | 4,174.5 | 9,573 | 11,516 | 13,590 |
| 23 | V | 650 | 1,413 | 2,828.0 | 4,506.5 | 6,294 | 12,362 | 14,489 |
| 24 | Cr | 652.8 | 1,592 | 2,987 | 4,740 | 6,690 | 8,738 | 15,540 |
| 25 | Mn | 717.4 | 1,509.0 | 3,248.3 | 4,940 | 6,990 | 9,220 | 11,508 |
| 26 | Fe | 759.3 | 1,561 | 2,957.3 | 5,290 | 7,240 | 9,600 | 12,100 |
| 27 | Co | 758 | 1,646 | 3,232 | 4,950 | 7,670 | 9,840 | 12,400 |
| 28 | Ni | 736.7 | 1,752.9 | 3,393 | 5,300 | 7,280 | 10,400 | 12,800 |
| 29 | Cu | 745.4 | 1,957.9 | 3,553 | 5,330 | 7,710 | 9,940 | 13,400 |
| 30 | Zn | 906.4 | 1,733.2 | 3,832.6 | 5,730 | 7,970 | 10,400 | 12,900 |
| 31 | Ga | 578.8 | 1,979 | 2,963 | 6,200 | | | |
| 32 | Ge | 762.1 | 1,537.4 | 3,302 | 4,410 | 9,020 | | |
| 33 | As | 947 | 1,797.8 | 2,735.4 | 4,837 | 6,043 | 12,300 | |
| 34 | Se | 940.9 | 2,045 | 2,973.7 | 4,143.4 | 6,590 | 7,883 | 14,990 |
| 35 | Br | 1,139.9 | 2,100 | 3,500 | 4,560 | 5,760 | 8,550 | 9,938 |
| 36 | Kr | 1,350.7 | 2,350.3 | 3,565 | 5,070 | 6,240 | 7,570 | 10,710 |
| 37 | Rb | 403.0 | 2,632 | 3,900 | 5,070 | 6,850 | 8,140 | |
| 9,S70 | | | | | | | | |
| 38 | Sr | 549.5 | 1,064.5 | 4,120 | 5,500 | 6,910 | 8,760 | 10,200 |
| 39 | Y | 616 | 1,181 | 1,980 | 5,960 | 7,430 | 8,970 | 11,200 |
| 40 | Zr | 660 | 1,267 | 2,218 | 3,313 | 7,870 | | |
| 41 | Nb | 664 | 1,382 | 2,416 | 3,960 | 4,877 | 9,899 | 12,100 |
| 42 | Mo | 684.9 | 1,558 | 2,621 | 4,480 | 5,910 | 6,600 | 12,230 |

*(continúa)*

**TABLA B.5 Energías de ionización (kJ/mol) (continuación)**

| *Número Atómico* | *Símbolo* | *I* | *II* | *III* | *IV* | *V* | *VI* | *VII* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 43 | Tc | 702 | 1,472 | 2,850 | | | | |
| 44 | Ru | 711 | 1,617 | 2,747 | | | | |
| 45 | Rh | 720 | 1,744 | 2,997 | | | | |
| 46 | Pd | 805 | 1,874 | 3,177 | | | | |
| 47 | Ag | 731.0 | 2,073 | 3,361 | | | | |
| 48 | Cd | 867.7 | 1,631.4 | 3,616 | | | | |
| 49 | In | 558.3 | 1,820.6 | 2,704 | 5,200 | | | |
| 50 | Sn | 708.6 | 1,411.8 | 2,943.0 | 3,930.2 | 6,974 | | |
| 51 | Sb | 833.7 | 1,595 | 2,440 | 4,260 | 5,400 | 10,400 | |
| 52 | Te | 869.2 | 1,790 | 2,698 | 3,609 | 5,668 | 6,820 | 13,200 |
| 53 | I | 1,008.4 | 1,845.8 | 3,200 | | | | |
| 54 | Xe | 1,170.4 | 2,046 | 3,100 | | | | |
| 55 | Cs | 375.7 | 2,440 | | | | | |
| 56 | Ba | 502.9 | 965.23 | | | | | |
| 57 | La | 538.1 | 1,067 | 1,850.3 | | | | |
| 58 | Ce | 527.8 | 1,047 | 1,949 | 3,547 | | | |
| 59 | Pr | 523 | 1,018 | 2,086 | 3,761 | 5,543 | | |
| 60 | Nd | 530 | 1,035 | 2,130 | 3,900 | | | |
| 61 | Pm | 535 | 1,052 | 2,150 | 3,970 | | | |
| 62 | Sm | 543 | 1,068 | 2,260 | 3,990 | | | |
| 63 | Eu | 547 | 1,084 | 2,400 | 4,110 | | | |
| 64 | Gd | 592 | 1,167 | 1,990 | 4,250 | | | |
| 65 | Tb | 564 | 1,112 | 2,110 | 3,840 | | | |
| 66 | Dy | 572 | 1,126 | 2,200 | 4,000 | | | |
| 67 | Ho | 581 | 1,139 | 2,203 | 4,100 | | | |
| 68 | Er | 589 | 1,151 | 2,194 | 4,120 | | | |
| 69 | Tm | 596 | 1,163 | 2,285 | 4,120 | | | |
| 70 | Yb | 603 | 1,175 | 2,415 | 4,216 | | | |
| 71 | Lu | 524 | 1,340 | 2,022 | 4,360 | | | |
| 72 | Hf | 642 | 1,440 | 2,250 | 3,210 | | | |
| 73 | Ta | 761 | | | | | | |
| 74 | W | 770 | | | | | | |
| 75 | Re | 760 | 1,260 | 2,510 | 3,640 | | | |
| 76 | Os | 840 | | | | | | |
| 77 | Ir | 880 | | | | | | |
| 78 | Pt | 870 | 1,791.0 | | | | | |
| 79 | Au | 890.1 | 1,980 | | | | | |
| 80 | Hg | 1,007.0 | 1,809.7 | 3,300 | | | | |
| 81 | Tl | 589.3 | 1,971.0 | 2,878 | | | | |
| 82 | Pb | 715.5 | 1,450.4 | 3,081.4 | 4,083 | 6,640 | | |
| 83 | Bi | 703.3 | 1,610 | 2,466 | 4,370 | 5,400 | 8,520 | |
| 84 | Po | 812 | | | | | | |

(*continúa*)

**TABLA B.5 Energías de ionización (kJ/mol) (continuación)**

| *Número Atómico* | *Símbolo* | *I* | *II* | *III* | *IV* | *V* | *VI* | *VII* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 85 | At | | | | | | | |
| 86 | Rn | 1,037.0 | | | | | | |
| 87 | Fr | | | | | | | |
| 88 | Ra | 509.3 | 979.0 | | | | | |
| 89 | Ac | 498.8 | 1,170 | | | | | |
| 90 | Th | 587 | 1,110 | 1,930 | 2,780 | | | |
| 91 | Pa | 568 | | | | | | |
| 92 | U | 584 | | | | | | |
| 93 | Np | 597 | | | | | | |
| 94 | Pu | 585 | | | | | | |
| 95 | Am | 578.2 | | | | | | |
| 96 | Cm | 581 | | | | | | |
| 97 | Bk | 601 | | | | | | |
| 98 | Cf | 608 | | | | | | |
| 99 | Es | 619 | | | | | | |
| 100 | Fm | 627 | | | | | | |
| 101 | Md | 635 | | | | | | |
| 102 | No | 642 | | | | | | |

**TABLA B.6 Afinidades electrónicas**

| *Número atómico* | *Símbolo* | *Afinidad electrónica (kJ/mol)* | *Número atómico* | *Símbolo* | *Afinidad electrónica (kJ/mol)* |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | H | 72.8 | 37 | Rb | 46.89 |
| 2 | He | * | 38 | Sr | * |
| 3 | Li | 59.8 | 39 | Y | 0 |
| 4 | Be | * | 40 | Zr | 50 |
| 5 | B | 27 | 41 | Nb | 96 |
| 6 | C | 122.3 | 42 | Mo | 96 |
| 7 | N | –7 | 43 | Tc | 70 |
| 8 | O | 141.1 | 44 | Ru | 110 |
| 9 | F | 328.0 | 45 | Rh | 120 |
| 10 | Ne | * | 46 | Pd | 60 |
| 11 | Na | 52.7 | 47 | Ag | 125.7 |
| 12 | Mg | * | 48 | Cd | * |
| 13 | Al | 45 | 49 | In | 29 |
| 14 | Si | 133.6 | 50 | Sn | 121 |
| 15 | P | 71.7 | 51 | Sb | 101 |
| 16 | S | 200.42 | 52 | Te | 190.15 |
| 17 | Cl | 348.8 | 53 | I | 295.3 |
| 18 | Ar | * | 54 | Xe | * |
| 19 | K | 48.36 | 55 | Cs | 45.49 |
| 20 | Ca | * | 56 | Ba | * |
| 21 | Sc | * | 57-71 | La-Lu | 50 |
| 22 | Ti | 20 | 72 | Hf | * |
| 23 | V | 50 | 73 | Ta | 60 |
| 24 | Cr | 64 | 74 | W | 60 |
| 25 | Mn | * | 75 | Re | 14 |
| 26 | Fe | 24 | 76 | Os | 110 |
| 27 | Co | 70 | 77 | Ir | 150 |
| 28 | Ni | 111 | 78 | Pt | 205.3 |
| 29 | Cu | 118.3 | 79 | Au | 222.74 |
| 30 | Zn | 0 | 80 | Hg | * |
| 31 | Ga | 29 | 81 | Tl | 30 |
| 32 | Ge | 120 | 82 | Pb | 110 |
| 33 | As | 77 | 83 | Bi | 110 |
| 34 | Se | 194.96 | 84 | Po | 180 |
| 35 | Br | 324.6 | 85 | At | 270 |
| 36 | Kr | * | 86 | Rn | * |
| | | | 87 | Fr | 44.0 |

* Estos elementos tienen afinidades electrónicas negativas. La afinidad electrónica es el cambio de entalpía, con signo negativo, para la reacción $X(g) + e^- \rightarrow X^-(g)$.

**TABLA B.7 Electronegatividades[a]**

| *Número atómico* | *Elemento* | *Electronegatividad* | *Número atómico* | *Elemento* | *Electronegatividad* |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | H | 2.300 | 41 | Nb | 1.25 |
| 2 | He | 4.157 | 42 | Mo | 1.39 |
| 3 | Li | 0.912 | 43 | Tc | 1.52 |
| 4 | Be | 1.576 | 44 | Ru | 1.66 |
| 5 | B | 2.051 | 45 | Rh | 1.79 |
| 6 | C | 2.544 | 46 | Pd | 1.91 |
| 7 | N | 3.066 | 47 | Ag | 1.98 |
| 8 | O | 3.610 | 48 | Cd | 1.52 |
| 9 | F | 4.193 | 49 | In | 1.656 |
| 10 | Ne | 4.787 | 50 | Sn | 1.824 |
| 11 | Na | 0.869 | 51 | Sb | 1.984 |
| 12 | Mg | 1.293 | 52 | Te | 2.158 |
| 13 | Al | 1.613 | 53 | I | 2.359 |
| 14 | Si | 1.916 | 54 | Xe | 2.582 |
| 15 | P | 2.253 | 55 | Cs | 0.66 |
| 16 | S | 2.589 | 56 | Ba | 0.88 |
| 17 | Cl | 2.869 | 57-71 | | |
| 18 | Ar | 3.242 | 72 | | |
| 19 | K | 0.734 | 73 | | |
| 20 | Ca | 1.034 | 74 | | |
| 21 | Sc | 1.15 | 75 | | |
| 22 | Ti | 1.25 | 76 | | |
| 23 | V | 1.37 | 77 | | |
| 24 | Cr | 1.45 | 78 | | |
| 25 | Mn | 1.55 | 79 | | |
| 26 | Fe | 1.67 | 80 | Hg | 1.76 |
| 27 | Co | 1.76 | 81 | | |
| 28 | Ni | 1.86 | 82 | | |
| 29 | Cu | 1.83 | 83 | | |
| 30 | Zn | 1.59 | 84 | | |
| 31 | Ga | 1.756 | 85 | | |
| 32 | Ge | 1.994 | 86 | | |
| 33 | As | 2.211 | 87 | | |
| 34 | Se | 2.424 | 88 | | |
| 35 | Br | 2.685 | 89 | | |
| 36 | Kr | 2.966 | 90 | | |
| 37 | Rb | 0.706 | 91 | | |
| 38 | Sr | 0.963 | 92 | | |
| 39 | Y | 1.00 | 93–103 | | |
| 40 | Zr | 1.12 | | | |

[a]Electronegatividades Allen, tomadas de L. C. Allen, *Int. J. Quant. Chem.*, **48**, 253-277 (1993); L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 9003-9014 (1989).

**TABLA B.8 Constantes de equilibrio de disociación de ácido**

| *Compuesto* | *Reacción de disociación* | $K_a$ | $pK_a$ |
|---|---|---|---|
| Ácido acético | $CH_3CO_2H + H_2O \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + H_3O^+$ | $1.75 \times 10^{-5}$ | 4.757 |
| Ion amonio | $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ | $5.6 \times 10^{-10}$ | 9.25 |
| Ácido arsénico | $H_3AsO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2AsO_4^- + H_3O^+$ | $6.0 \times 10^{-3}$ | 2.22 |
| | $H_2AsO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HAsO_4^{2-} + H_3O^+$ | $1.0 \times 10^{-7}$ | 7.00 |
| | $HAsO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons AsO_4^{3-} + H_3O^+$ | $3.0 \times 10^{-12}$ | 11.52 |
| Ácido arsenioso | $H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2AsO_3^- + H_3O^+$ | $6.0 \times 10^{-10}$ | 9.22 |
| | $H_2AsO_3^- + H_2O \rightleftharpoons HAsO_3^{2-} + H_3O^+$ | $3.0 \times 10^{-14}$ | 13.52 |
| Ácido benzoico | $C_6H_5CO_2H + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5CO_2^- + H_3O^+$ | $6.3 \times 10^{-5}$ | 4.20 |
| Ácido bórico | $H_3BO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2BO_3^- + H_3O^+$ | $7.3 \times 10^{-10}$ | 9.14 |
| Ácido carbónico | $H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$ | $4.5 \times 10^{-7}$ | 6.35 |
| | $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+$ | $4.7 \times 10^{-11}$ | 10.33 |
| Ácido clórico | $HClO_3 + H_2O \rightleftharpoons ClO_3^- + H_3O^+$ | $5.0 \times 10^{2}$ | –2.70 |
| Ácido cloroacético | $ClCH_2CO_2H + H_2O \rightleftharpoons ClCH_2CO_2^- + H_3O^+$ | $1.4 \times 10^{-3}$ | 2.85 |
| Ácido cloroso | $HClO_2 + H_2O \rightleftharpoons ClO_2^- + H_3O^+$ | $1.1 \times 10^{-2}$ | 1.96 |
| Ácido crómico | $H_2CrO_4 + H_2O \rightleftharpoons HCrO_4^- + H_3O^+$ | 9.6 | –0.98 |
| | $HCrO_4^- + H_2O \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + H_3O^+$ | $3.2 \times 10^{-7}$ | 6.50 |
| Ácido cítrico | $H_3Cit + H_2O \rightleftharpoons H_2Cit^- + H_3O^+$ | $7.5 \times 10^{-4}$ | 3.13 |
| | $H_2Cit^- + H_2O \rightleftharpoons HCit^{2-} + H_3O^+$ | $1.7 \times 10^{-5}$ | 4.77 |
| | $HCit^{2-} + H_2O \rightleftharpoons Cit^{3-} + H_3O^+$ | $4.0 \times 10^{-7}$ | 6.40 |
| Ácido dicloroacético | $Cl_2CHCO_2H + H_2O \rightleftharpoons Cl_2CHCO_2^- + H_3O^+$ | $5.1 \times 10^{-2}$ | 1.29 |
| Ácido fórmico | $HCO_2H + H_2O \rightleftharpoons HCO_2^- + H_3O^+$ | $1.8 \times 10^{-4}$ | 3.75 |
| Glicina | $H_3N^+CH_2CO_2H + H_2O \rightleftharpoons H_3N^+CH_2CO_2^- + H_3O^+$ | $4.5 \times 10^{-3}$ | 2.35 |
| | $H_3N^+CH_2CO_2^- + H_2O \rightleftharpoons H_2NCH_2CO_2^- + H_3O^+$ | $2.5 \times 10^{-10}$ | 9.60 |
| Ácido hidrazoico | $HN_3 + H_2O \rightleftharpoons N_3^- + H_3O^+$ | $1.9 \times 10^{-5}$ | 4.72 |
| Ácido bromhídrico | $HBr + H_2O \rightleftharpoons Br^- + H_3O^+$ | $1 \times 10^{9}$ | –9 |
| Ácido clorhídrico | $HCl + H_2O \rightleftharpoons Cl^- + H_3O^+$ | $1 \times 10^{6}$ | –6 |
| Ácido cianhídrico | $HCN + H_2O \rightleftharpoons CN^- + H_3O^+$ | $6 \times 10^{-10}$ | 9.22 |
| Ácido fluorhídrico | $HF + H_2O \rightleftharpoons F^- + H_3O^+$ | $7.2 \times 10^{-4}$ | 3.14 |
| Ácido yodhídrico | $HI + H_2O \rightleftharpoons I^- + H_3O^+$ | $3 \times 10^{9}$ | –9.5 |
| Peróxido de hidrógeno | $H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons HO_2^- + H_3O^+$ | $2.2 \times 10^{-12}$ | 11.66 |
| Seleniuro de hidrógeno | $H_2Se + H_2O \rightleftharpoons HSe^- + H_3O^+$ | $1.0 \times 10^{-4}$ | 4.00 |
| Sulfuro de hidrógeno | $H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+$ | $1.0 \times 10^{-7}$ | 7.00 |
| | $HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+$ | $1.3 \times 10^{-13}$ | 12.89 |
| Ácido hipobromoso | $HOBr + H_2O \rightleftharpoons OBr^- + H_3O^+$ | $2.4 \times 10^{-9}$ | 8.62 |
| Ácido hipocloroso | $HOCl + H_2O \rightleftharpoons OCl^- + H_3O^+$ | $2.9 \times 10^{-8}$ | 7.54 |
| Ácido hipoyodoso | $HOI + H_2O \rightleftharpoons OI^- + H_3O^+$ | $2.3 \times 10^{-11}$ | 10.64 |
| Ácido yódico | $HIO_3 + H_2O \rightleftharpoons IO_3^- + H_3O^+$ | 0.16 | 0.80 |
| Ácido nítrico | $HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + H_3O^+$ | 28 | –1.45 |
| Ácido nitroso | $HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_2^- + H_3O^+$ | $5.1 \times 10^{-4}$ | 3.29 |
| Ácido oxálico | $H_2C_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons HC_2O_4^- + H_3O^+$ | $5.4 \times 10^{-2}$ | 1.27 |
| | $HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons C_2O_4^{2-} + H_3O^+$ | $5.4 \times 10^{-5}$ | 4.27 |

(*continuación*)

**TABLA B.8 Constantes de equilibrio de disociación de ácido (continuación)**

| *Compuesto* | *Reacción de disociación* | $K_a$ | $pK_a$ |
|---|---|---|---|
| Ácido perclórico | $HOClO_3 + H_2O \rightleftharpoons ClO_4^- + H_3O^+$ | $1 \times 10^{+8}$ | −8 |
| Ácido peryódico | $H_5IO_6 + H_2O \rightleftharpoons H_4IO_6^- + H_3O^+$ | $2.3 \times 10^{-2}$ | 1.64 |
| Fenol | $C_6H_5OH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5O^- + H_3O^+$ | $1.0 \times 10^{-10}$ | 10.00 |
| Ácido fosfórico | $H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+$ | $7.1 \times 10^{-3}$ | 2.15 |
| | $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+$ | $6.3 \times 10^{-8}$ | 7.20 |
| | $HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+$ | $4.2 \times 10^{-13}$ | 12.38 |
| Ácido fosforoso | $H_3PO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_3^- + H_3O^+$ | $1.00 \times 10^{-2}$ | 2.00 |
| | $H_2PO_3^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_3^{2-} + H_3O^+$ | $2.6 \times 10^{-7}$ | 6.59 |
| Ácido sulfámico | $H_2NSO_3H + H_2O \rightleftharpoons H_2NSO_3^- + H_3O^+$ | $1.03 \times 10^{-1}$ | 0.987 |
| Ácido sulfúrico | $H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + H_3O^+$ | $1 \times 10^{3}$ | −3 |
| | $HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$ | $1.2 \times 10^{-2}$ | 1.92 |
| Ácido sulfuroso | $H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H_3O^+$ | $1.7 \times 10^{-2}$ | 1.77 |
| | $HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_3O^+$ | $6.4 \times 10^{-8}$ | 7.19 |
| Ácido tiociánico | $HSCN + H_2O \rightleftharpoons SCN^- + H_3O^+$ | 71 | −1.85 |
| Ácido tricloroacético | $Cl_3CCO_2H + H_2O \rightleftharpoons Cl_3CCO_2^- + H_3O^+$ | 0.22 | 0.66 |
| Agua | $H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$ | $1.8 \times 10^{-16}$ | 15.75 |

**TABLA B.9 Constantes de equilibrio de ionización de bases**

| *Compuesto* | *Reacción de disociación* | $K_a$ | $pK_a$ |
|---|---|---|---|
| Amoniaco | $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ | $1.8 \times 10^{-5}$ | 4.74 |
| Anilina | $C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$ | $4.0 \times 10^{-10}$ | 9.40 |
| Butilamina | $CH_3(CH_2)_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3(CH_2)_3NH_3^+ + OH^-$ | $4.0 \times 10^{-4}$ | 3.40 |
| Dimetilamina | $(CH_3)_2NH + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_2NH^+_2 + OH^-$ | $5.9 \times 10^{-4}$ | 3.23 |
| Etanolamina | $HOCH_2CH_2NH_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCH_2CH_2NH_3^+ + OH^-$ | $3.3 \times 10^{-5}$ | 4.50 |
| Etilamina | $CH_3CH_2NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3CH_2NH_3^+ + OH^-$ | $4.4 \times 10^{-4}$ | 3.37 |
| Hidrazina | $H_2NNH_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2NNH_3^+ + OH^-$ | $1.2 \times 10^{-6}$ | 5.89 |
| Hidroxilamina | $HONH_2 + H_2O \rightleftharpoons HONH_3^+ + OH^-$ | $1.1 \times 10^{-8}$ | 7.97 |
| Metilamina | $CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$ | $4.8 \times 10^{-4}$ | 3.32 |
| Piridina | $C_5H_5NH + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$ | $1.7 \times 10^{-9}$ | 8.77 |
| Trimetilamina | $(CH_3)_3N + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_3NH^+ + OH^-$ | $6.3 \times 10^{-5}$ | 4.20 |
| Urea | $H_2NCONH_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2NCONH_3^+ + OH^-$ | $1.5 \times 10^{-14}$ | 13.82 |

**TABLA B.10 Constantes de producto de solubilidad**

| *Sustancia* | $K_{sp}$ | *Sustancia* | $K_{sp}$ | *Sustancia* | $K_{sp}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| AgBr | $5.0 \times 10^{-13}$ | $\alpha$-CoS | $4.0 \times 10^{-21}$ | $MnCO_3$ | $1.8 \times 10^{-11}$ |
| AgCN | $1.2 \times 10^{-16}$ | $\beta$-CoS | $2.0 \times 10^{-25}$ | $Mn(OH)_2$ | $2 \times 10^{-13}$ |
| $Ag_2CO_3$ | $8.1 \times 10^{-12}$ | $Cr(OH)_3$ | $6.3 \times 10^{-31}$ | MnS | $3 \times 10^{-13}$ |
| AgOH | $2.0 \times 10^{-8}$ | CuBr | $5.3 \times 10^{-9}$ | $NiCO_3$ | $6.6 \times 10^{-9}$ |
| $AgC_2H_3O_2$ | $4.4 \times 10^{-3}$ | CuCl | $1.2 \times 10^{-6}$ | $NiC_2O_4$ | $4 \times 10^{-10}$ |
| $Ag_2C_2O_4$ | $3.4 \times 10^{-11}$ | CuCN | $3.2 \times 10^{-20}$ | $\alpha$-NiS | $3.2 \times 10^{-19}$ |
| AgCl | $1.8 \times 10^{-10}$ | $CuCrO_4$ | $3.6 \times 10^{-6}$ | $\beta$-NiS | $1.0 \times 10^{-24}$ |
| $Ag_2CrO_4$ | $1.1 \times 10^{-12}$ | $CuCO_3$ | $1.4 \times 10^{-10}$ | $\gamma$-NiS | $2.0 \times 10^{-26}$ |
| AgI | $8.3 \times 10^{-17}$ | $Cu(OH)_2$ | $2.2 \times 10^{-20}$ | $PbBr_2$ | $4.0 \times 10^{-5}$ |
| $Ag_2S$ | $6.3 \times 10^{-50}$ | CuI | $1.1 \times 10^{-13}$ | $PbCO_3$ | $7.4 \times 10^{-14}$ |
| AgSCN | $1.0 \times 10^{-12}$ | $Cu_2S$ | $2.5 \times 10^{-48}$ | $PbC_2O_4$ | $4.8 \times 10^{-10}$ |
| $Ag_2SO_4$ | $1.4 \times 10^{-5}$ | CuS | $6.3 \times 10^{-36}$ | $PbCl_2$ | $1.6 \times 10^{-5}$ |
| $Al(OH)_3$ | $1.3 \times 10^{-33}$ | CuSCN | $4.8 \times 10^{-15}$ | $PbCrO_4$ | $2.8 \times 10^{-13}$ |
| AuCl | $2.0 \times 10^{-13}$ | $FeCO_3$ | $3.2 \times 10^{-11}$ | $PbF_2$ | $2.7 \times 10^{-8}$ |
| $AuCl_3$ | $3.2 \times 10^{-23}$ | $Fe_2C_2O_4$ | $3.2 \times 10^{-7}$ | $Pb(OH)_2$ | $1.2 \times 10^{-15}$ |
| AuI | $1.6 \times 10^{-23}$ | $Fe(OH)_2$ | $8.0 \times 10^{-16}$ | $PbI_2$ | $7.1 \times 10^{-9}$ |
| $AuI_3$ | $5.5 \times 10^{-46}$ | $Fe(OH)_3$ | $4 \times 10^{-38}$ | PbS | $8.0 \times 10^{-28}$ |
| $BaCO_3$ | $5.1 \times 10^{-9}$ | FeS | $6.3 \times 10^{-13}$ | $PbSO_4$ | $1.6 \times 10^{-8}$ |
| $BaC_2O_4$ | $2.3 \times 10^{-8}$ | $Hg_2Br_2$ | $5.6 \times 10^{-23}$ | SnS | $1.0 \times 10^{-25}$ |
| $BaCrO_4$ | $1.2 \times 10^{-10}$ | $Hg_2(CN)_2$ | $5 \times 10^{-40}$ | $Sn(OH)_2$ | $1.4 \times 10^{-28}$ |
| $BaF_2$ | $1.0 \times 10^{-6}$ | $Hg_2CO_3$ | $8.9 \times 10^{-17}$ | $Sn(OH)_4$ | $1 \times 10^{-56}$ |
| $Ba(OH)_2$ | $5 \times 10^{-3}$ | $Hg_2(OAc)_2$ | $3 \times 10^{-11}$ | $SrCO_3$ | $1.1 \times 10^{-10}$ |
| $BaSO_4$ | $1.1 \times 10^{-10}$ | $Hg_2C_2O_4$ | $2.0 \times 10^{-13}$ | $SrC_2O_4$ | $1.6 \times 10^{-7}$ |
| $Bi_2S_3$ | $1 \times 10^{-97}$ | $HgC_2O_4$ | $1 \times 10^{-7}$ | $SrCrO_4$ | $2.2 \times 10^{-5}$ |
| $CaCO_3$ | $2.8 \times 10^{-9}$ | $Hg_2Cl_2$ | $1.3 \times 10^{-18}$ | $SrF_2$ | $2.5 \times 10^{-9}$ |
| $CaC_2O_4$ | $4 \times 10^{-9}$ | $Hg_2CrO_4$ | $2.0 \times 10^{-9}$ | $SrSO_4$ | $3.2 \times 10^{-7}$ |
| $CaCrO_4$ | $7.1 \times 10^{-4}$ | $Hg_2I_2$ | $4.5 \times 10^{-29}$ | TlBr | $3.4 \times 10^{-6}$ |
| $CaF_2$ | $4.0 \times 10^{-11}$ | $Hg_2S$ | $1.0 \times 10^{-47}$ | TlCl | $1.7 \times 10^{-4}$ |
| $Ca(OH)_2$ | $5.5 \times 10^{-6}$ | HgS | $4 \times 10^{-53}$ | TlI | $6.5 \times 10^{-8}$ |
| $CdCO_3$ | $5.2 \times 10^{-12}$ | $K_2NaCo(NO_2)_6$ | $2.2 \times 10^{-11}$ | $Zn(CN)_2$ | $2.6 \times 10^{-13}$ |
| $Cd(CN)_2$ | $1.0 \times 10^{-8}$ | $MgCO_3$ | $3.5 \times 10^{-8}$ | $ZnCO_3$ | $1.4 \times 10^{-11}$ |
| $Cd(OH)_2$ | $2.5 \times 10^{-14}$ | $MgC_2O_4$ | $1 \times 10^{-8}$ | $ZnC_2O_4$ | $2.7 \times 10^{-8}$ |
| CdS | $8 \times 10^{-27}$ | $MgF_2$ | $6.5 \times 10^{-9}$ | $Zn(OH)_2$ | $1.2 \times 10^{-17}$ |
| $CoCO_3$ | $1.4 \times 10^{-13}$ | $Mg(OH)_2$ | $1.8 \times 10^{-11}$ | $\alpha$-ZnS | $1.6 \times 10^{-24}$ |
| $Co(OH)_3$ | $1.6 \times 10^{-44}$ | $MgNH_4PO_4$ | $2.5 \times 10^{-13}$ | $\beta$-ZnS | $2.5 \times 10^{-22}$ |

**TABLA B.11 Constantes de equilibrio de formación de complejo**

| *Equilibrio* | $K_f$ | *Equilibrio* | $K_f$ |
|---|---|---|---|
| $Ag^+ + 2\ Br^- \rightleftharpoons AgBr_2^-$ | $2.1 \times 107$ | $Fe^{2+} + 6\ CN^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$ | $1 \times 10^{35}$ |
| $Ag^+ + 2\ Cl^- \rightleftharpoons AgC1_2$ | $1.1 \times 105$ | $Fe^{3+} + 6\ CN^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$ | $1 \times 10^{42}$ |
| $Ag^+ + 2\ CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$ | $1.3 \times 10^{21}$ | $Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+}$ | $8.9 \times 10^2$ |
| $Ag^+ + 2\ I^- \rightleftharpoons AgI_2^-$ | $5.5 \times 10^{11}$ | $Fe^{3+} + 2\ SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)_2$ | $2.3 \times 10^3$ |
| $Ag^+ + 2\ NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$ | $1.1 \times 10^7$ | $Hg^{2+} + 4\ Br^- \rightleftharpoons HgBr_4^{2-}$ | $1 \times 10^{21}$ |
| $Ag^+ + 2\ SCN^- \rightleftharpoons Ag(SCN)_2^-$ | $3.7 \times 10^7$ | $Hg^{2+} + 4\ Cl^- \rightleftharpoons HgCl_4^{2-}$ | $1.2 \times 10^{15}$ |
| $Ag^+ + 2\ S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ | $2.9 \times 10^{13}$ | $Hg^{2+} + 4\ CN^- \rightleftharpoons Hg(CN)_4^{2-}$ | $3 \times 10^{41}$ |
| $A1^{3+} + 6\ F^- \rightleftharpoons AlF_6^{3-}$ | $6.9 \times 10^{19}$ | $Hg^{2-} + 4\ I^- \rightleftharpoons HgI_4^{2-}$ | $6.8 \times 10^{29}$ |
| $Al^{3+} + 4\ OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-$ | $1.1 \times 10^{33}$ | $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ | $7.8 \times 10^2$ |
| $Cd^{2+} + 4\ Cl^- \rightleftharpoons CdCl_4^{2-}$ | $6.3 \times 10^2$ | $Ni^{2+} + 4\ CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$ | $2 \times 10^{31}$ |
| $Cd^{2+} + 4\ CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_4^{2-}$ | $6.0 \times 10^{18}$ | $Ni^{2+} + 6\ NH_3 \rightleftharpoons Ni(NH_3)_6^{2+}$ | $5.5 \times 10^8$ |
| $Cd^{2+} + 4\ I^- \rightleftharpoons CdI_4^{2-}$ | $2.6 \times 10^5$ | $Pb^{2+} + 4\ Cl^- \rightleftharpoons PbCl_4^{2-}$ | $4 \times 10^1$ |
| $Cd^{2+} + 4\ OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_4^{2-}$ | $4.2 \times 10^8$ | $Pb^{2+} + 4\ I^- \rightleftharpoons PbI_4^{2-}$ | $3.0 \times 10^4$ |
| $Cd^{2+} + 4\ NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_6^{2+}$ | $1.3 \times 10^7$ | $Sb^{3+} + 4\ Cl^- \rightleftharpoons SbCl_4^-$ | $5.2 \times 10^4$ |
| $Co_2^+ + 6\ NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+}$ | $1.3 \times 10^5$ | $Sb^{3+} + 4\ OH^- \rightleftharpoons Sb(OH)^{4-}$ | $2 \times 10^{38}$ |
| $Co_3^+ + 6\ NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{3+}$ | $2 \times 10^{35}$ | $Sn^{2+} + 4\ Cl^- \rightleftharpoons SnCl_4^{2-}$ | $3.0 \times 10^1$ |
| $Co_2^+ + 4\ SCN^- \rightleftharpoons Co(SCN)_4^{2-}$ | $1 \times 10^3$ | $Zn^{2+} + 4\ CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)_4^{2-}$ | $5 \times 10^{16}$ |
| $Cr^{3+} + 4\ OH^- \rightleftharpoons Cr(OH)_4^-$ | $8 \times 10^{29}$ | $Zn^{2+} + 4\ OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}$ | $4.6 \times 10^{17}$ |
| $Cu^{2+} + 4\ OH^- \rightleftharpoons Cu(OH)_4^{2-}$ | $3 \times 10^{18}$ | $Zn^{2+} + 4\ NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+}$ | $2.9 \times 10^9$ |
| $Cu^{2+} + 4\ NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}$ | $2.1 \times 10^{13}$ | | |

**TABLA B.12 Potenciales estándar de reducción**

| *Media reacción* | *E° (V)* |
|---|---|
| $3\ N_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ HN_3$ | –3.1 |
| $Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$ | –3.045 |
| $Rb^+ + e^- \rightleftharpoons Rb$ | –2.925 |
| $K^+ + e^- \rightleftharpoons K$ | –2.924 |
| $Cs^+ + e^- \rightleftharpoons Cs$ | –2.923 |
| $Ba^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Ba$ | –2.90 |
| $Sr^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Sr$ | –2.89 |
| $Ca^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Ca$ | –2.76 |
| $Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$ | –2.7109 |
| $Mg(OH)_2 + 2\ e^- \rightleftharpoons Mg + 2\ OH^-$ | –2.69 |
| $Mg^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Mg$ | –2.375 |
| $H_2 + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ H^-$ | –2.23 |
| $Al^{3+} + 3\ e^- \rightleftharpoons Al$ (0.1 *M* NaOH) | –1.706 |
| $Be^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Be$ | –1.70 |
| $Ti^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Ti$ | –1.63 |
| $Zn(CN)_4^{2-} + 2\ e^- \rightleftharpoons Zn + 4\ CN^-$ | –1.26 |
| $Zn(NH_3)_4^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Zn + 4\ NH_3$ | –1.04 |
| $Mn^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Mn$ | –1.029 |
| $SO_4^{2-} + H_2O + 2\ e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2\ OH^-$ | –0.92 |
| $Cr^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Cr$ | –0.91 |
| $TiO_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightleftharpoons Ti + 2\ H_2O$ | –0.87 |
| $2\ H_2O + 2\ e^- \rightleftharpoons H_2 + 2\ OH^-$ | –0.8277 |
| $Zn^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Zn$ | –0.7628 |
| $Cr^{3+} + 3\ e^- \rightleftharpoons Cr$ | –0.74 |
| $2\ SO_3^{2-} + 3\ H_2O + 4\ e^- \rightleftharpoons S_20_3^{2-} + 6\ OH^-$ | –0.58 |
| $PbO + H_2O + 2\ e^- \rightleftharpoons Pb + 2\ OH^-$ | –0.576 |
| $Ga^{3+} + 3\ e^- \rightleftharpoons Ga$ | –0.560 |
| $S + 2\ e^- \rightleftharpoons S^{2-}$ | –0.508 |
| $2\ CO_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$ | –0 49 |
| $Ni(NH_3)_6^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Ni + 6\ NH_3$ | –0.48 |
| $Co(NH_3)_6^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Co + 6\ NH_3$ | –0.422 |
| $Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$ | –0.41 |
| $Fe^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Fe$ | –0.409 |
| $Cd^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Cd$ | –0.4026 |
| $PbSO_4 + 2\ e^- \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$ | –0.356 |
| $In^{3+} + 3\ e^- \rightleftharpoons In$ | –0.338 |
| $Tl^+ + e^- \rightleftharpoons T1$ | – 0.3363 |
| $Ag(CN)_2^- + e^- \rightleftharpoons Ag + 2\ CN^-$ | –0.31 |
| $Co^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Co$ | –0.28 |
| $H_3PO_4 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightleftharpoons H_3PO_3 + H_2O$ | –0.276 |
| $Ni^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Ni$ | –0.23 |
| $2\ SO_4^{2-} + 4\ H^+ + 2\ e^- \rightleftharpoons S_2O_6^{2-} + 2\ H_2O$ | –0.224 |
| $CO_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightleftharpoons HCO_2H$ | –0.20 |

(*continúa*)

**TABLA B.12 Potenciales estándar de reducción (continuación)**

| *Media reacción* | *E° (V)* |
|---|---|
| $O_2 + 2\,H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2O_2 + 2\,OH^-$ | –0.146 |
| $Sn^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Sn$ | –0.1364 |
| $Pb^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Pb$ | –0.1263 |
| $CrO_4^{2-} + 4\,H_2O + 3\,e^- \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5\,OH^-$ | –0.12 |
| $WO_3 + 6\,H^+ + 6\,e^- \rightleftharpoons W + 3\,H_2O$ | –0.09 |
| $Ru^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ru^{2+}$ | –0.08 |
| $O_2 + H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons HO_2^- + OH^-$ | –0.076 |
| $Fe^{3+} + 3\,e^- \rightleftharpoons Fe$ | –0.036 |
| $2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2$ | 0.0000000... |
| $NO_3^- + H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons NO_2^- + 2\,OH^-$ | 0.01 |
| $AgBr + e^- \rightleftharpoons Ag + Br^-$ | 0.0713 |
| $S_4O_6^{2-} + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,S_2O_3^{2-}$ | 0.0895 |
| $Sn^{4+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$ | 0.15 |
| $Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$ | 0.158 |
| $ClO_4^- + H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons ClO_3^- + 2\,OH^-$ | 0.17 |
| $SO_4^{2-} + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$ | 0.20 |
| $AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ | 0.2223 |
| $IO_3^- + 3\,H_2O + 6\,e^- \rightleftharpoons I^- + 6\,OH^-$ | 0.26 |
| $Hg_2Cl_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Hg + 2\,Cl^-$ | 0.2682 |
| $Cu^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Cu$ | 0.3402 |
| $ClO_3^- + H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons ClO_2^- + 2\,OH^-$ | 0.35 |
| $Ag(NH_3)_2^+ + e^- \rightleftharpoons Ag + 2\,NH_3$ | 0.373 |
| $O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightleftharpoons 4\,OH^-$ | 0.401 |
| $H_2SO_3 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons S + 3\,H_2O$ | 0.45 |
| $HgCl_4^{2-} + 2\,e^- \rightleftharpoons Hg + 4\,Cl^-$ | 0.48 |
| $Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$ | 0.522 |
| $I_3^- + 2\,e^- \rightleftharpoons 3\,I^-$ | 0.5338 |
| $I_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,I^-$ | 0.535 |
| $MnO_4^- + 2\,H_2O + 3\,e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4\,OH^-$ | 0.588 |
| $ClO_2^- + H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons ClO^- + 2\,OH^-$ | 0.59 |
| $O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2O_2$ | 0.682 |
| $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ | 0.770 |
| $Hg_2^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Hg$ | 0.7961 |
| $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$ | 0.7996 |
| $Hg^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Hg$ | 0.851 |
| $H_2O_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,OH^-$ | 0.88 |
| $ClO^- + H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons Cl^- + 2\,OH^-$ | 0.89 |
| $2\,Hg^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$ | 0.905 |
| $NO_3^- + 3\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$ | 0.94 |
| $ClO_2 + e^- \rightleftharpoons ClO_2$ | 0 95 |
| $NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \rightleftharpoons NO + 2\,H_2O$ | 0.96 |
| $Pd^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Pd$ | 0.987 |
| $HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO + H_2O$ | 0 99 |
| $IO_3^- + 6\,H^+ + 6\,e^- \rightleftharpoons I^- + 3\,H_2O$ | 1.085 |

(*continúa*)

**TABLA B.12 Potenciales estándar de reducción (continuación)**

| *Media reacción* | *E° (V)* |
|---|---|
| $Br_2(ac) + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Br^-$ | 1.087 |
| $Cr^{6+} + 3\,e^- \rightleftharpoons Cr^{3+}$ | 1.10 |
| $ClO_3^- + 2H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons ClO_2^- + H_2O$ | 1.15 |
| $ClO_4^- + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons ClO_3^- + H_2O$ | 1.19 |
| $2\,IO_3^- + 12\,H^+ + 10\,e^- \rightleftharpoons I_2 + 6\,H_2O$ | 1.19 |
| $HCrO_4^- + 7\,H^+ + 3\,e^- \rightleftharpoons Cr^{3+} + 4\,H_2O$ | 1.195 |
| $Pt^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Pt$ | 1.2 |
| $MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2\,H_2O$ | 1.208 |
| $O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$ | 1.229 |
| $O_3 + H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons O_2 + 2\,OH^-$ | 1.24 |
| $Tl^{3+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Tl^+$ | 1.247 |
| $ClO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons HClO_2$ | 1.27 |
| $2\,HNO_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons N_2O + 3\,H_2O$ | 1.27 |
| $Au^{3+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Au^+$ | 1.29 |
| $Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$ | 1.33 |
| $ClO_4^- + 8\,H^+ + 7\,e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + 4\,H_2O$ | 1.34 |
| $Cl_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cl^-$ | 1.3583 |
| $ClO_4^- + 8\,H^+ + 8\,e^- \rightleftharpoons Cl^- + 4\,H_2O$ | 1.37 |
| $Au^{3+} + 3\,e^- \rightleftharpoons Au$ | 1.42 |
| $ClO_3^- + 6\,H^+ + 6\,e^- \rightleftharpoons Cl^- + 3\,H_2O$ | 1.45 |
| $PbO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2\,H_2O$ | 1.467 |
| $2\,ClO_3^- + 12\,H^+ + 10\,e^- \rightleftharpoons Cl_2 + 6\,H_2O$ | 1.47 |
| $HClO + H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$ | 1.49 |
| $MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O$ | 1.491 |
| $HClO_2 + 3\,H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons Cl^- + 2\,H_2O$ | 1.56 |
| $2\,NO + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons N_2O + H_2O$ | 1.59 |
| $2\,HClO_2 + 6\,H^+ + 6\,e^- \rightleftharpoons Cl_2 + 4\,H_2O$ | 1.63 |
| $2\,HClO + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2\,H_2O$ | 1.63 |
| $HClO_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons HClO + H_2O$ | 1.64 |
| $MnO_4^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2\,H_2O$ | 1.679 |
| $Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$ | 1.68 |
| $PbO_2 + SO_4^{2-} + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons PbSO_4 + 2\,H_2O$ | 1.685 |
| $N_2O + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons N_2 + H_2O$ | 1.77 |
| $H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$ | 1.776 |
| $Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$ | 1.842 |
| $S_2O_8^{2-} + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,SO_4^{2-}$ | 2.05 |
| $O_3(g) + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$ | 2.07 |
| $F_2(g) + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,HF(ac)$ | 3.03 |

**TABLA B.13 Entalpías de disociación de enlace**

*Entalpías de disociación de enlace sencillo (kJ/mol)*

| | *As* | *B* | *Br* | *C* | *Cl* | *F* | *H* | *I* | *N* | *O* | *P* | *S* | *Si* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| As | 180 | | 255 | 200 | 310 | 485 | 300 | 180 | | 330 | | | |
| B | | 300 | 370 | | 445 | 645 | | 270 | | 525 | | | |
| Br | | | 195 | 270 | 220 | 240 | 370 | 180 | 250 | | 270 | 215 | 330 |
| C | | | | 350 | 330 | 490 | 415 | 210 | 305 | 360 | 265 | 270 | 305 |
| Cl | | | | | 240 | 250 | 431 | 210 | 190 | 205 | 330 | 270 | 400 |
| F | | | | | | 160 | 569 | | 280 | 215 | 500 | 325 | 600 |
| H | | | | | | | 435 | 300 | 390 | 464 | 325 | 370 | 320 |
| I | | | | | | | | 150 | | 200 | 180 | | 230 |
| N | | | | | | | | | 160 | 165 | | | 330 |
| O | | | | | | | | | | 140 | 370 | 423 | 464 |
| p | | | | | | | | | | | 210 | | |
| S | | | | | | | | | | | | 260 | |
| Si | | | | | | | | | | | | | 225 |

**Entalpías de disociación de enlace doble y triple (kJ/mol)**

| | | | |
|---|---|---|---|
| C=C | 611 | C=S | 477 |
| C≡C | 837 | N=N | 418 |
| C=0 | 745 | N≡N | 946 |
| C≡O | 1075 | N=O | 594 |
| C=N | 615 | O=O | 498 |
| C≡N | 891 | S=O | 523 |

**TABLA B.14 Entalpías, energías libres y entropías de estado estándar de combinación de átomos, 298.15 K**

| *Sustancia* | $\Delta H^\circ_{ca}$ ($kJ/mol_{reac}$) | $\Delta G^\circ_{ca}$ ($kJ/mol_{reac}$) | $\Delta S^\circ_{ca}$ ($J/mol_{reac} \cdot K$) |
|---|---|---|---|
| | **Aluminio** | | |
| $Al(s)$ | –326.4 | –285.7 | –136.21 |
| $Al(g)$ | 0 | 0 | 0 |
| $Al^{3+}(ac)$ | –857 | –771 | –486.2 |
| $Al_2O_3(s)$ | –3076.0 | –2848.9 | –761.33 |
| $AlCl_3(s)$ | –1395.6 | –1231.5 | –549.46 |
| $AlF_3(s)$ | –2067.5 | –1896.4 | –574.36 |
| $Al_2(SO_4)_3(s)$ | –7920.1 | –7166.9 | –2525.9 |
| | **Azufre** | | |
| $S_8(s)$ | –2230.440 | –1906.00 | –1310.77 |
| $S_8(g)$ | –2128.14 | –1856.37 | –911.59 |
| $S(g)$ | 0 | 0 | 0 |
| $S^{2-}(ac)$ | –245.7 | –152.4 | –182.4 |
| $SO_2(g)$ | –1073.95 | –1001.906 | –241.71 |
| $SO_3(s)$ | –1480.82 | –1307.65 | –580.3 |
| $SO_3(l)$ | –1467.36 | –1307.19 | –537.2 |
| $SO_3(g)$ | –1422.04 | –1304.50 | –394.23 |
| $SO_4^{2-}(ac)$ | –2184.76 | –1909.70 | –791.9 |
| $SOCl_2(g)$ | –983.8 | –879.6 | –349.50 |
| $SO_2Cl_2(g)$ | –1384.5 | –1233.1 | –508.39 |
| $H_2S(g)$ | –734.74 | –678.30 | –191.46 |
| $H_2SO_3(ac)$ | –2070.43 | –1877.75 | –648.2 |
| $H_2SO_4(ac)$ | –2620.06 | –2316.20 | –1021.4 |
| $SF_4(g)$ | –1369.66 | –1217.2 | –510.81 |
| $SF_6(g)$ | –1962 | –1715.0 | –828.53 |
| $SCN^-(ac)$ | –1391.75 | –1272.43 | –334.9 |
| | **Bario** | | |
| $Ba(s)$ | –180 | –146 | –107.4 |
| $Ba(g)$ | 0 | 0 | 0 |
| $Ba^{2+}(ac)$ | –718 | –707 | –160.6 |
| $BaO(s)$ | –983 | –903 | –260.88 |
| $Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O(s)$ | –9931.6 | –8915 | –3419 |
| $BaCl_2(s)$ | –1282 | – 1168 | –376.96 |
| $BaCl_2(ac)$ | –1295 | –1181 | –378.04 |
| $BaSO_4(s)$ | –2929 | –2673 | –850.1 |
| $Ba(NO_3)_2(s)$ | –3612 | –3217 | –1229.4 |
| $Ba(NO_3)_2(ac)$ | –3573 | –3231 | –1140.7 |
| | **Berilio** | | |
| $Be(s)$ | –324.3 | –286.6 | –126.77 |
| $Be(g)$ | 0 | 0 | 0 |
| $Be^{2+}(ac)$ | –707.1 | –666.3 | –266.0 |
| $BeO(s)$ | –1183.1 | –1026.6 | –283.18 |
| $BeCl_2(s)$ | –1058.1 | –943.6 | –383.99 |

(*continúa*)

**TABLA B.14 Entalpías, energías libres y entropías de estado estándar de combinación de átomos, 298.15 K (continuación)**

| *Sustancia* | $\Delta H^\circ_{ca}$ ($kJ/mol_{reac}$) | $\Delta G^\circ_{ca}$ ($kJ/mol_{reac}$) | $\Delta S^\circ_{ca}$ ($J/mol_{reac} \cdot K$) |
|---|---|---|---|
| | **Bismuto** | | |
| $Bi(s)$ | –207.1 | –168.2 | –130.31 |
| $Bi(g)$ | 0 | 0 | 0 |
| $Bi_2O_3(s)$ | –1735.6 | –1525.3 | –705.8 |
| $BiCl_3(s)$ | –951.2 | –800.2 | –505.6 |
| $BiCl_3(g)$ | –837.8 | –741.2 | –323.79 |
| $Bi_2S_3(s)$ | –1393.7 | –1191.8 | –677.2 |
| | **Boro** | | |
| $B(s)$ | –562.7 | –518.8 | –147.59 |
| $B(g)$ | 0 | 0 | 0 |
| $B_2O_3(s)$ | –3145.7 | –2926.4 | –736.10 |
| $B_2H_6(g)$ | –2395.7 | –2170.4 | –763.07 |
| $B_5H_9(l)$ | –4729.7 | –4251.4 | –1615.45 |
| $B_5H_9(g)$ | –4699.2 | –4248.2 | –1523.75 |
| $B_{10}H_{14}(s)$ | –8719.3 | –7841.2 | –2963.92 |
| $H_3BO_3(s)$ | –3057.5 | –2792.7 | –891.92 |
| $BF_3(g)$ | –1936.7 | –1824.9 | –375.59 |
| $BCl_3(l)$ | –1354.9 | –1223.2 | –442.7 |
| $B_3N_3H_6(l)$ | –4953.1 | –4535.4 | –1408.9 |
| $B_3N_3H_6(g)$ | –4923.9 | –4532.8 | –1319.84 |
| | **Bromo** | | |
| $Br_2(l)$ | –223.768 | –164.792 | –197.813 |
| $Br_2(g)$ | –192.86 | –161.68 | –104.58 |
| $Br(g)$ | 0 | 0 | 0 |
| $HBr(g)$ | –365.93 | –339.09 | –91.040 |
| $HBr(ac)$ | –451.08 | –389.60 | –207.3 |
| $BrF(g)$ | –284.72 | –253.49 | –104.81 |
| $BrF_3(g)$ | –604.45 | –497.56 | –358.75 |
| $BrF_5(g)$ | –935.73 | –742.6 | –648.60 |
| | **Calcio** | | |
| $Ca(s)$ | –178.2 | –144.3 | –113.46 |
| $Ca(g)$ | 0 | 0 | 0 |
| $Ca^{2+}(ac)$ | –721.0 | –697.9 | –208.0 |
| $CaO(s)$ | –1062.5 | –980.1 | –276.19 |
| $Ca(OH)_2(s)$ | –2097.9 | –1912.7 | –623.03 |
| $CaCl_2(s)$ | –1217.4 | –1103.8 | –380.7 |
| $CaSO_4(s)$ | –2887.8 | –2631.3 | –860.3 |
| $CaSO_4 \cdot 2\ H_2O(s)$ | –4256.7 | –4383.2 | –1553.8 |
| $Ca(NO_3)_2(s)$ | –3557.0 | –3189.0 | –1234.5 |
| $CaCO_3(s)$ | –2849.3 | –2639.5 | –703.2 |
| $Ca_3(PO_4)_2(s)$ | –7278.0 | –6727.9 | –1843.5 |

*(continúa)*

**TABLA B.14 Entalpías, energías libres y entropías de estado estándar de combinación de átomos, 298.15 K (continuación)**

| *Sustancia* | $\Delta H^\circ_{ca}$ ($kJ/mol_{reac}$) | $\Delta G^\circ_{ca}$ ($kJ/mol_{reac}$) | $\Delta S^\circ_{ca}$ ($J/mol_{reac}\cdot K$) |
|---|---|---|---|
| | **Carbono** | | |
| C(grafito) | −716.682 | −671.257 | −152.36 |
| C(diamante) | −714.787 | −668.357 | −155.719 |
| C(*g*) | 0 | 0 | 0 |
| CO(*g*) | −1076.377 | −1040.156 | −121.477 |
| $CO_2$(*g*) | −1608.531 | −1529.078 | −266.47 |
| $COCl_2$(*g*) | −1428.0 | −1318.9 | −366.02 |
| $CH_4$(g) | −1662.09 | −1534.997 | −430.684 |
| HCHO(*g*) | −1509.72 | −1412.01 | −329.81 |
| $H_2CO_3$(*ac*) | −2599.14 | −2396.02 | −683.3 |
| $HCO_3^-$(*ac*) | −2373.83 | −2156.47 | −664.8 |
| $CO_3^{2-}$(*ac*) | −2141.33 | −1894.26 | −698.16 |
| $CH_3OH$(*l*) | −2075.11 | −1882.25 | −651.2 |
| $CH_3OH$(*g*) | −2037.11 | −1877.94 | −538.19 |
| $CCl_4$(*l*) | −1338.84 | −1159.19 | −602.49 |
| $CCl_4$(*g*) | −1306.3 | −1154.57 | −509.04 |
| $CHCl_3$(*l*) | −1433.84 | −1265.20 | −567.3 |
| $CHCl_3$(*g*) | −1402.51 | −1261.88 | −472.69 |
| $CH_2Cl_2$(*l*) | −1516.80 | −1356.37 | −540.1 |
| $CH_2Cl_2$(g) | −1487.81 | −1354.98 | −447.69 |
| $CH_3Cl$(*g*) | −1572.15 | −1444.08 | −432.9 |
| $CS_2$(*l*) | −1184.59 | −1082.49 | −342.40 |
| $CS_2$(*g*) | −1156.93 | −1080.64 | −255.90 |
| HCN(*g*) | −1271.9 | −1205.43 | −224.33 |
| $CH_3NO_2$(*l*) | −2453.77 | −2214.51 | −805.89 |
| $C_2H_2$(*g*) | −1641.93 | −1539.81 | −344.68 |
| $C_2H_4$(*g*) | −2251.70 | −2087.35 | −555.48 |
| $C_2H_6$(*g*) | −2823.94 | −2594.82 | −774.87 |
| $CH_3CHO$(*l*) | −2745.43 | −2515.35 | −775.9 |
| $CH_3CO_2H$(*l*) | −3286.8 | −3008.86 | −937.4 |
| $CH_3CO_2H$(*g*) | −3234.55 | −2992.96 | −814.7 |
| $CH_3CO_2H$(*ac*) | −3288.06 | −3015.42 | −918.5 |
| $CH_3CO_2^-$(*ac*) | −3070.66 | −2785.03 | −895.8 |
| $CH_3CH_2OH$(*l*) | −3266.12 | −2968.51 | −1004.8 |
| $CH_3CH_2OH$(*g*) | −3223.53 | −2962.22 | −882.82 |
| $CH_3CH_2OH$(*ac*) | −3276.7 | −2975.37 | −1017.0 |
| $C_6H_6$(*l*) | −5556.96 | −5122.52 | −1464.1 |
| $C_6H_6$(*g*) | −5523.07 | −5117.36 | −1367.7 |
| | **Cinc** | | |
| Zn(*s*) | −130.729 | −95.145 | −119.35 |
| Zn(*g*) | 0 | 0 | 0 |
| $Zn^{2+}$(*ac*) | −284.62 | −242.21 | −273.1 |
| ZnO(*s*) | −728.18 | −645.18 | −278.40 |
| $ZnCl_2$(*s*) | −789.14 | −675.90 | −379.92 |
| ZnS(*s*) | −615.51 | −534.69 | −271.1 |
| $ZnSO_4$(*s*) | −2389.0 | −2131.8 | −862.5 |

*(continúa)*

**TABLA B.14 Entalpías, energías libres y entropías de estado estándar de combinación de átomos, 298.15 K (continuación)**

| *Sustancia* | $\Delta H^\circ_{ca}$ ($kJ/mol_{reac}$) | $\Delta G^\circ_{ca}$ ($kJ/mol_{reac}$) | $\Delta S^\circ_{ca}$ ($J/mol_{reac} \cdot K$) |
|---|---|---|---|
| | **Cloro** | | |
| $Cl_2(g)$ | –243.358 | –211.360 | –107.330 |
| $Cl(g)$ | 0 | 0 | 0 |
| $Cl^-(ac)$ | –288.838 | –236.908 | –108.7 |
| $ClO_2(g)$ | –517.5 | –448.6 | –230.47 |
| $Cl_2O(g)$ | –412.2 | –345.2 | –225.24 |
| $Cl_2O_7(l)$ | –1750 | — | — |
| $HCl(g)$ | –431.64 | –404.226 | –93.003 |
| $HCl(ac)$ | –506.49 | –440.155 | –223.4 |
| $ClF(g)$ | –255.15 | –223.53 | –106.06 |
| | **Cobalto** | | |
| $Co(s)$ | –424.7 | –380.3 | –149.475 |
| $Co(g)$ | 0 | 0 | 0 |
| $Co^{2+}(ac)$ | –482.9 | –434.7 | –293 |
| $Co^{3+}(ac)$ | –333 | –246.3 | –485 |
| $CoO(s)$ | –911.8 | –826.2 | –287.60 |
| $Co_3O_4(s)$ | –3162 | –2842 | –1080.3 |
| $Co(NH_3)_6^{3+}(ac)$ | –7763.5 | –6929.5 | –3018 |
| | **Cobre** | | |
| $Cu(s)$ | –338.32 | –298.58 | –133.23 |
| $Cu(g)$ | 0 | 0 | 0 |
| $Cu^+(ac)$ | –266.65 | –248.60 | –125.8 |
| $Cu^{2+}(ac)$ | –273.55 | –233.09 | –266.0 |
| $CuO(s)$ | –744.8 | –660.0 | –284.81 |
| $Cu_2O(s)$ | –1094.4 | –974.9 | –400.68 |
| $CuCl_2(s)$ | –807.8 | –685.6 | –388.71 |
| $CuS(s)$ | –670.2 | –590.4 | –267.7 |
| $Cu_2S(s)$ | –1304.9 | –921.6 | –379.7 |
| $CuSO_4(s)$ | –2385.17 | –1530.44 | –869 |
| $Cu(NH_3)_4^{2+}(ac)$ | –5189.4 | –4671.13 | –1882.5 |
| | **Cromo** | | |
| $Cr(s)$ | –396.6 | –351.8 | –150.73 |
| $Cr(g)$ | 0 | 0 | 0 |
| $CrO_3(s)$ | –1733.6 | — | — |
| $CrO_4^{2-}(ac)$ | –2274.4 | –2006.47 | –768.51 |
| $Cr_2O_3(s)$ | –2680.4 | –2456.89 | –751.0 |
| $Cr_2O_7^{2-}(ac)$ | –4027.7 | –3626.8 | –1214.5 |
| $(NH_4)_2Cr_2O_7$ | –7030.7 | — | — |
| $PbCrO_4(s)$ | –2519.2 | — | — |

*(continúa)*

| *Sustancia* | $\Delta H^\circ_{ca}$ ($kJ/mol_{reac}$) | $\Delta G^\circ_{ca}$ ($kJ/mol_{reac}$) | $\Delta S^\circ_{ca}$ ($J/mol_{reac} \cdot K$) |
|---|---|---|---|
| | **Estaño** | | |
| Sn(*s*) | –302.1 | –267.3 | –124.35 |
| Sn(*g*) | 0 | 0 | 0 |
| SnO(*s*) | –837.1 | –755.9 | –273.0 |
| $SnO_2$(*s*) | –1381.1 | –1250.5 | –438.3 |
| $SnCl_2$(*s*) | –870.6 | — | — |
| $SnCl_4$(*l*) | –1300.1 | –249.8 | –570.7 |
| $SnCl_4$(*g*) | –1260.3 | –1122.2 | –463.5 |
| | **Flúor** | | |
| $F_2$(*g*) | –157.98 | –123.82 | –114.73 |
| F(*g*) | 0 | 0 | 0 |
| $F^-$(*ac*) | –411.62 | –340.70 | –172.6 |
| HF(*g*) | –567.7 | –538.4 | –99.688 |
| HF(*ac*) | –616.72 | –561.98 | –184.8 |
| | **Fósforo** | | |
| P(blanco) | –314.64 | –278.25 | –122.10 |
| $P_4$(*g*) | –1199.65 | –1088.6 | –372.79 |
| $P_2$(*g*) | –485.0 | –452.8 | –108.257 |
| P(*g*) | 0 | 0 | 0 |
| $PH_3$(*g*) | –962.2 | –874.6 | –297.10 |
| $P_4O_6$(*s*) | –4393.7 | — | — |
| $P_4O_{10}$(*s*) | –6734.3 | –6128.0 | –2034.46 |
| $PO_4^{3-}$(*ac*) | –2588.7 | –2223.9 | –1029 |
| $PF_3$(*g*) | –1470.4 | –1361.5 | –366.22 |
| $PF_5$(*g*) | –2305.4 | — | — |
| $PCl_3$(*l*) | –999.4 | –867.6 | –441.7 |
| $PCl_3$(*g*) | –966.7 | –863.1 | –347.01 |
| $PCl_5$(*g*) | –1297.9 | –1111.6 | –624.60 |
| $H_3PO_4$(*s*) | –3243.3 | –2934.0 | –1041.05 |
| $H_3PO_4$(*ac*) | –3241.7 | –2833.6 | –1374 |
| | **Hidrógeno** | | |
| $H_2$(*g*) | –435.30 | –406.494 | –98.742 |
| H(*g*) | 0 | 0 | 0 |
| $H^+$(*ac*) | –217.65 | –203.247 | –114.713 |
| $OH^-$(*ac*) | –696.81 | –592.222 | –286.52 |
| $H_2O$(*l*) | –970.30 | –875.354 | –320.57 |
| $H_2O$(*g*) | –926.29 | –866.797 | –202.23 |
| $H_2O_2$(*l*) | –1121.42 | –990.31 | –441.9 |
| $H_2O_2$(*ac*) | –1124.81 | –1003.99 | –407.6 |
| | **Hierro** | | |
| Fe(*s*) | –416.3 | –370.7 | –153.21 |
| Fe(*g*) | 0 | 0 | 0 |
| $Fe^{2+}$(*ac*) | –505.4 | –449.6 | –318.2 |

(*continúa*)

**TABLA B.14 Entalpías, energías libres y entropías de estado estándar de combinación de átomos, 298.15 K (continuación)**

| *Sustancia* | $\Delta H^\circ_{ca}$ ($kJ/mol_{reac}$) | $\Delta G^\circ_{ca}$ ($kJ/mol_{reac}$) | $\Delta S^\circ_{ca}$ ($J/mol_{reac} \cdot K$) |
|---|---|---|---|
| $Fe^{3+}(ac)$ | –464.8 | –375.4 | –496.4 |
| $Fe_2O_3(s)$ | –2404.3 | –2178.8 | –756.75 |
| $Fe_3O_4(s)$ | –3364.0 | –3054.4 | –1039.3 |
| $Fe(OH)_2(s)$ | –1918.9 | –1727.2 | –644 |
| $Fe(OH)_3(s)$ | –2639.8 | –2372.1 | –901.1 |
| $FeCl_3(s)$ | –1180.8 | –1021.7 | –533.8 |
| $FeS_2(s)$ | –1152.1 | –1014.1 | –463.2 |
| $Fe(CO)_5(l)$ | –6019.6 | –5590.9 | –1438.1 |
| $Fe(CO)_5(g)$ | –5979.5 | –5582.9 | –1330.9 |
| **Litio** | | | |
| $Li(s)$ | –159.37 | –126.66 | –109.65 |
| $Li(g)$ | 0 | 0 | 0 |
| $Li^+(ac)$ | 437.86 | –419.97 | –125.4 |
| $LiH(s)$ | –467.56 | –398.26 | –233.40 |
| $LiOH(s)$ | –1111.12 | –1000.59 | –371.74 |
| $LiF(s)$ | –854.33 | –784.28 | –261.87) |
| $LiCl(s)$ | –689.66 | –616.71 | –244.64 |
| $LiBr(s)$ | –622.48 | –551.06 | –239.52 |
| $LiI(s)$ | –536.62 | –467.45 | –232.78 |
| $LiAlH_4(s)$ | –1472.7 | –1270.0 | –683.42 |
| $LiBH_4(s)$ | –1401.9 | –1333.4 | –675.21 |
| **Magnesio** | | | |
| $Mg(s)$ | –147.70 | –113.10 | –115.97 |
| $Mg(g)$ | 0 | 0 | 0 |
| $Mg^{2+}(ac)$ | –614.55 | –567.9 | –286.8 |
| $MgO(s)$ | –998.57 | –914.26 | –282.76 |
| $MgH_2(s)$ | –658.3 | –555.5 | –346.99 |
| $Mg(OH)_2(s)$ | –2005.88 | –1816.64 | –637.01 |
| $MgCl_2(s)$ | –1032.38 | –916.25 | –389.43 |
| $MgCO_3(s)$ | –2707.7 | –2491.7 | –724.2 |
| $MgSO_4(s)$ | –2708.1 | –2448.9 | –869.1 |
| **Manganeso** | | | |
| $Mn(s)$ | –280.7 | –238.5 | –141.69 |
| $Mn(g)$ | 0 | 0 | 0 |
| $Mn^{2+}(ac)$ | –501.5 | –466.6 | –247.3 |
| $MnO(s)$ | –915.1 | –833.1 | –275.05 |
| $MnO_2(s)$ | –1299.1 | –1167.1 | –442.76 |
| $Mn_2O_3(s)$ | –2267.9 | –2053.3 | –720.1 |
| $Mn_3O_4(s)$ | –3226.6 | –2925.6 | –1009.7 |
| $KmnO_4(s)$ | –2203.8 | –1963.6 | –806.50 |
| $MnS(s)$ | –773.7 | –695.2 | –263.3 |

*(continúa)*

| *Sustancia* | $\Delta H^\circ_{ca}$ ($kJ/mol_{reac}$) | $\Delta G^\circ_{ca}$ ($kJ/mol_{reac}$) | $\Delta S^\circ_{ca}$ ($J/mol_{reac}\cdot K$) |
|---|---|---|---|
| | **Mercurio** | | |
| $Hg(l)$ | –61.317 | –31.820 | –98.94 |
| $Hg(g)$ | 0 | 0 | 0 |
| $Hg^{2+}(ac)$ | +109.8 | + 132.58 | –207.2 |
| $HgO(s)$ | –401.32 | –322.090 | –265.73 |
| $HgCl_2(s)$ | –529.0 | –421.8 | –359.4 |
| $Hg_2Cl_2(s)$ | –631.21 | –485.745 | –487.8 |
| $HgS(s)$ | –398.3 | –320.67 | –260.4 |
| | **Nitrógeno** | | |
| $N_2(g)$ | –945.408 | –911.26 | –114.99 |
| $N(g)$ | 0 | 0 | 0 |
| $NO(g)$ | –631.62 | –600.81 | –103.592 |
| $NO_2(g)$ | –937.86 | –867.78 | –235.35 |
| $N_2O(g)$ | –1112.53 | –1038.79 | –247.80 |
| $N_2O_3(g)$ | –1609.20 | –1466.99 | –477.48 |
| $N_2O_4(g)$ | –1932.93 | –1740.29 | –646.53 |
| $N_2O_5(g)$ | –2179.91 | –1954.8 | –756.2 |
| $NO_3^-(ac)$ | –1425.2 | –1259.56 | –490.1 |
| $NOCl(g)$ | –791.84 | –726.96 | –217.86 |
| $NO_2Cl(g)$ | –1080.12 | –970.4 | –368.46 |
| $HNO_2(ac)$ | –1307.9 | –1172.9 | –454.5 |
| $HNO_3(g)$ | –1572.92 | –1428.79 | –484.80 |
| $HNO_3(ac)$ | –1645.22 | –1465.32 | –604.8 |
| $NH_3(g)$ | –1171.76 | –1081.82 | –304.99 |
| $NH_3(ac)$ | –1205.94 | –1091.87 | –386.1 |
| $NH_4^+(ac)$ | –1475.81 | –1347.93 | –498.8 |
| $NH_4NO_3(s)$ | –2929.08 | –2603.31 | –1097.53 |
| $NH_4NO_3(ac)$ | –2903.39 | –2610.00 | –988.8 |
| $NH_4Cl(s)$ | –1779.41 | –1578.17 | –682.7 |
| $N_2H_4(l)$ | –1765.38 | –1574.91 | –644.24 |
| $N_2H_4(g)$ | –1720.61 | –1564.90 | –526.98 |
| $HN_3(g)$ | –1341.7 | –1242.0 | –335.37 |
| | **Oxígeno** | | |
| $O_2(g)$ | –498.340 | –463.462 | –116.972 |
| $O(g)$ | 0 | 0 | 0 |
| $O_3(g)$ | –604.8 | –532.0 | –244.24 |
| | **Plata** | | |
| $Ag(s)$ | –284.55 | –245.65 | –130.42 |
| $Ag(g)$ | 0 | 0 | 0 |
| $Ag^+(ac)$ | –178.97 | –168.54 | –100.29 |
| $Ag(NH_3)_2^+(ac)$ | –2647.15 | –2393.51 | –922.6 |
| $Ag_2O(s)$ | –849.32 | –734.23 | –385.7 |
| $AgCl(s)$ | –533.30 | –461.12 | –242.0 |
| $AgBr(s)$ | –496.80 | –424.95 | –240.9 |
| $AgI(s)$ | –453.23 | –382.34 | –238.3 |

(*continúa*)

**TABLA B.14 Entalpías, energías libres y entropías de estado estándar de combinación de átomos, 298.15 K (continuación)**

| *Sustancia* | $\Delta H^\circ_{ca}$ ($kJ/mol_{reac}$) | $\Delta G^\circ_{ca}$ ($kJ/mol_{reac}$) | $\Delta S^\circ_{ca}$ ($J/mol_{reac} \cdot K$) |
|---|---|---|---|
| | **Plomo** | | |
| Pb(*s*) | –195.0 | –161.9 | –110.56 |
| Pb(*g*) | 0 | 0 | 0 |
| $Pb^{2+}$(*ac*) | –196.7 | –186.3 | –164.9 |
| PbO(*s*) | –661.5 | –581.5 | –267.7 |
| $PbO_2$(*s*) | –970.7 | –842.7 | –428.9 |
| $PbCl_2$(*s*) | –797.8 | –687.4 | –369.8 |
| $PbCl_4$(*l*) | –1011.0 | — | — |
| PbS(*s*) | –574.2 | –498.9 | –252.0 |
| $PbSO_4$(*s*) | –2390.4 | –2140.2 | –838.84 |
| $Pb(NO_3)_2$(*s*) | –3087.3 | — | — |
| $PbCO_3$(*s*) | –2358.3 | –2153.8 | –685.6 |
| | **Potasio** | | |
| K(*s*) | –89.24 | –60.59 | –96.16 |
| K(*g*) | 0 | 0 | 0 |
| $K^+$(*ac*) | –341.62 | –343.86 | –57.8 |
| KOH(*s*) | –980.82 | –874.65 | –357.2 |
| KCl(*s*) | –647.67 | –575.41 | –242.94 |
| $KNO_3$(*s*) | –1804.08 | –1606.27 | –663.75 |
| $K_2Cr_2O_7$(*s*) | –4777.4 | –4328.7 | –1505.9 |
| $KMnO_4$(*s*) | –2203.8 | –1963.6 | –806.50 |
| | **Silicio** | | |
| Si(*s*) | –455.6 | –411.3 | –149.14 |
| Si(*g*) | 0 | 0 | 0 |
| $SiO_2$(*s*) | –1864.9 | –1731.4 | –448.24 |
| $SiH_4$(*g*) | –1291.9 | –1167.4 | –422.20 |
| $SiF_4$(*g*) | –2386.5 | –2231.6 | –520.50 |
| $SiCl_4$(*l*) | –1629.3 | –1453.9 | –589 |
| $SiCl_4$(*g*) | –1599.3 | –1451.0 | –498.03 |
| | **Sodio** | | |
| Na(*s*) | –107.32 | –76.761 | –102.50 |
| Na(*g*) | 0 | 0 | 0 |
| $Na^+$(*ac*) | –347.45 | –338.666 | –94.7 |
| NaH(*s*) | –3811.25 | –313.47 | –228.409 |
| NaOH(*s*) | –999.75 | –891.233 | –365.025 |
| NaOH(*ac*) | –1044.25 | –930.889 | –381.4 |
| NaCl(*s*) | –640.15 | –566.579 | –246.78 |
| NaCl(*g*) | –405.65 | –379.10 | –89.10 |
| NaCl(*ac*) | –636.27 | –575.574 | –203.4 |
| $NaNO_3$(*s*) | –1795.38 | –1594.58 | –673.66 |
| $Na_3PO_4$(*s*) | –3550.68 | –3224.26 | –1094.75 |
| $Na_2SO_3$(s) | –2363.96 | –2115.0 | –803 |

*(continúa)*

| *Sustancia* | $\Delta H^\circ_{ca}$ ($kJ/mol_{reac}$) | $\Delta G^\circ_{ca}$ ($kJ/mol_{reac}$) | $\Delta S^\circ_{ca}$ ($J/mol_{reac} \cdot K$) |
|---|---|---|---|
| $Na_2SO_4(s)$ | –2877.20 | –2588.86 | –969.89 |
| $Na_2CO_3(s)$ | –2809.51 | –2564.41 | –813.70 |
| $NaHCO_3(s)$ | –2739.97 | –2497.5 | –808.0 |
| $NaCH_3CO_2(s)$ | –3400.78 | –3099.66 | –1013.2 |
| $Na_2CrO_4(s)$ | –2950.1 | –2667.18 | –949.53 |
| $Na_2Cr_2O_7(s)$ | –4730.6 | — | — |
| **Titanio** | | | |
| $Ti(s)$ | –469.9 | –425.1 | –149.6 |
| $Ti(g)$ | 0 | 0 | 0 |
| $TiO(s)$ | –1238.8 | –1151.8 | –306.5 |
| $TiO_2(s)$ | –1913.0 | –1778.1 | –452.0 |
| $TiCl_4(l)$ | –1760.8 | –1585.0 | –588.7 |
| $TiCl_4(g)$ | –1719.8 | –1574.6 | –486.2 |
| **Tungsteno** | | | |
| $W(s)$ | –849.4 | –807.1 | –141.31 |
| $W(g)$ | 0 | 0 | 0 |
| $WO_3(s)$ | –2439.8 | 2266.4 | –581.22 |
| **Yodo** | | | |
| $I_2(s)$ | –213.676 | –141.00 | –245.447 |
| $I_2(g)$ | –151.238 | –121.67 | –100.89 |
| $I(g)$ | 0 | 0 | 0 |
| $HI(g)$ | –298.01 | –272.05 | –88.910 |
| $IF(g)$ | –281.48 | –250.92 | –103.38 |
| $IF_5(g)$ | –1324.28 | –1131.78 | –646.9 |
| $IF_7(g)$ | –1603.7 | –1322.17 | –945.6 |
| $ICl(g)$ | –210.74 | –181.64 | –98.438 |
| $IBr(g)$ | –177.88 | –149.21 | –97.040 |

**TABLA B.15 Configuraciones electrónicas de los primeros 86 elementos**

| *Número Atómico* | *Símbolo* | *Configuración electrónica* |
|---|---|---|
| 1 | H | $1s^1$ |
| 2 | He | $1s^2$ = [He] |
| 3 | Li | [He] $2s^1$ |
| 4 | Be | [He] $2s^2$ |
| 5 | B | [He] $2s^2\ 2p^1$ |
| 6 | C | [He] $2s^2\ 2p^2$ |
| 7 | N | [He] $2s^2\ 2p^3$ |
| 8 | O | [He] $2s^2\ 2p^4$ |
| 9 | F | [He] $2s^2\ 2p^5$ |
| 10 | Ne | [He] $2s^2\ 2p^6$ = [Ne] |
| 11 | Na | [Ne] $3s^1$ |
| 12 | Mg | [Ne] $3s^2$ |
| 13 | Al | [Ne] $3s^2\ 3p^1$ |
| 14 | Si | [Ne] $3s^2\ 3p^2$ |
| 15 | P | [Ne] $3s^2\ 3p^3$ |
| 16 | S | [Ne] $3s^2\ 3p^4$ |
| 17 | Cl | [Ne] $3s^2\ 3p^5$ |
| 18 | Ar | [Ne] $3s^2\ 3p^6$ = [Ar] |
| 19 | K | [Ar] $4s^1$ |
| 20 | Ca | [Ar] $4s^2$ |
| 21 | Sc | [Ar] $4s^2\ 3d^1$ |
| 22 | Ti | [Ar] $4s^2\ 3d^2$ |
| 23 | V | [Ar] $4s^2\ 3d^3$ |
| 24 | Cr | [Ar] $4s^1\ 3d^5$ |
| 25 | Mn | [Ar] $4s^2\ 3d^5$ |
| 26 | Fe | [Ar] $4s^2\ 3d^6$ |
| 27 | Co | [Ar] $4s^2\ 3d^7$ |
| 28 | Ni | [Ar] $4s^2\ 3d^8$ |
| 29 | Cu | [Ar] $4s^1\ 3d^{10}$ |
| 30 | Zn | [Ar] $4s^2\ 3d^{10}$ |
| 31 | Ga | [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^1$ |
| 32 | Ge | [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^2$ |
| 33 | As | [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^3$ |
| 34 | Se | [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^4$ |
| 35 | Br | [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^5$ |
| 36 | Kr | [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$ = [Kr] |
| 37 | Rb | [Kr] $5s^1$ |
| 38 | Sr | [Kr] $5s^2$ |
| 39 | Y | [Kr] $5s^2\ 4d^1$ |
| 40 | Zr | [Kr] $5s^2\ 4d^2$ |
| 41 | Nb | [Kr] $5s^1\ 4d^4$ |
| 42 | Mo | [Kr] $5s^1\ 4d^5$ |

*(continúa)*

| *Número Atómico* | *Símbolo* | *Configuración electrónica* |
|---|---|---|
| 43 | Tc | [Kr] $5s^2\ 4d^5$ |
| 44 | Ru | [Kr] $5s^1\ 4d^7$ |
| 45 | Rh | [Kr] $5s^1\ 4d^8$ |
| 46 | Pd | [Kr] $4d^{10}$ |
| 47 | Ag | [Kr] $5s^2\ 4d^{10}$ |
| 48 | Cd | [Kr] $5s^2\ 4d^{10}$ |
| 49 | In | [Kr] $5s^2\ 4d^{10}\ 5p^1$ |
| 50 | Sn | [Kr] $5s^2\ 4d^{10}\ 5p^2$ |
| 51 | Sb | [Kr] $5s^2\ 4d^{10}\ 5p^3$ |
| 52 | Te | [Kr] $5s^2\ 4d^{10}\ 5p^4$ |
| 53 | I | [Kr] $5s^2\ 4d^{10}\ 5p^5$ |
| 54 | Xe | [Kr] $5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6$ = [Xe] |
| 55 | Cs | [Xe] $6s^1$ |
| 56 | Ba | [Xe] $6s^2$ |
| 57 | La | [Xe] $6s^2\ 5d^1$ |
| 58 | Ce | [Xe] $6s^2\ 4f^1\ 5d^1$ |
| 59 | Pr | [Xe] $6s^2\ 4f^3$ |
| 60 | Nd | [Xe] $6s^2\ 4f^4$ |
| 61 | Pm | [Xe] $6s^2\ 4f^5$ |
| 62 | Sm | [Xe] $6s^2\ 4f^6$ |
| 63 | Eu | [Xe] $6s^2\ 4f^7$ |
| 64 | Gd | [Xe] $6s^2\ 4f^7\ 5d^1$ |
| 65 | Tb | [Xe] $6s^2\ 4f^9$ |
| 66 | Dy | [Xe] $6s^2\ 4f^{10}$ |
| 67 | Ho | [Xe] $6s^2\ 4f^{11}$ |
| 68 | Er | [Xe] $6s^2\ 4f^{12}$ |
| 69 | Tm | [Xe] $6s^2\ 4f^{13}$ |
| 70 | Yb | [Xe] $6s^2\ 4f^{14}$ |
| 71 | Lu | [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^1$ |
| 72 | Hf | [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^2$ |
| 73 | Ta | [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^3$ |
| 74 | W | [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^4$ |
| 75 | Re | [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^5$ |
| 76 | Os | [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^6$ |
| 77 | Ir | [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^7$ |
| 78 | Pt | [Xe] $6s^1\ 4f^{14}\ 5d^9$ |
| 79 | Au | [Xe] $6s^1\ 4f^{14}\ 5d^{10}$ |
| 80 | Hg | [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}$ |
| 81 | Tl | [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6p^1$ |
| 82 | Pb | [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6p^2$ |
| 83 | Bi | [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6p^3$ |
| 84 | Po | [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6p^4$ |
| 85 | At | [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6p^5$ |
| 86 | Rn | [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6p^6$ = [Rn] |

# APÉNDICE C

# RESPUESTAS A PROBLEMAS SELECCIONADOS

## Capítulo 1

3. a) diamante — elemento, no metal
   b) latón — mezcla, metales
   c) suelo — mezcla, contiene metales y no metales
   d) vidrio — mezcla, contiene metales y no metales
   e) algodón — mezcla, no metal
   f) leche de magnesia — mezcla, contiene metales y no metales
   g) sal — compuesto, formado por metal y no metal
   h) hierro — elemento, metal
   i) acero — mezcla, metales
5. a) Sb b) Au c) Fe d) Hg e) K f) Ag g) Sn h) W
6. a) sodio b) magnesio c) aluminio d) silicio e) fósforo
   f) cloro g) argón
7. a) titanio b) vanadio c) cromo d) manganeso e) hierro
   f) cobalto g) níquel h) cobre i) cinc
8. a) molibdeno b) tungsteno c) rodio d) iridio e) paladio
   f) platino g) plata h) oro i) mercurio
16. $^{52}_{24}Cr^{3+}$
17. p = 19, $n$ = 20, $e$ = 18, $Z$ = 19, $A$ = 39
20. $^{79}_{34}Se^{2-}$
22.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $^{31}P$ | 15 | 31 | 15 |
| $^{18}O$ | 8 | 18 | 8 |
| $^{39}K^{+}$ | 19 | 39 | 18 |
| $^{58}Ni^{2+}$ | 28 | 58 | 26 |

24. Misma cantidad de protones. Distinta cantidad de neutrones.
27. b)
28. −1
29. +2
30. a) $Mg(NO_3)_2$ b) $Fe_2(SO_4)_3$ c) $Na_2CO_3$
31. a) $Na_2O_2$ b) $Zn_3(PO_4)_2$ c) $K_2PtCl_6$
32. $Na_3N$; AlN
33. $K_2O_2$
34. $x = 6$
38. a) Na, metal b) Mg, metal c) Al, metal d) Si, semimetal
    e) P, no metal f) S, no metal g) Cl, no metal h) Ar, no metal
39. a) N, no metal b) Sb, semimetal c) Sc, metal d) Se, no metal
    e) Ge, semimetal f) Sm, metal g) Sn, metal h) Sr, metal

41. Elementos del grupo VA: nitrógeno, no metal; fósforo, no metal; arsénico, semimetal; antimonio, semimetal; bismuto, metal. En general, las propiedades metálicas se acentúan al bajar por el grupo.
42. Elementos del tercer periodo: sodio, metal; magnesio, metal; aluminio, metal; silicio, semimetal; fósforo, no metal; azufre, no metal; cloro, no metal; argón, no metal. En general, las propiedades metálicas disminuyen de izquierda a derecha en el periodo.

## Capítulo 1. Apéndice

1. 88.7 mL, 92.0 mL, 90.0 mL
5. 1.7 cm
6. 0.9 cm, 2, 1, 1
7. 1.65 cm, 3, 1, 1, 0.8 cm
8. 0.85 cm, 2, 0.825 cm, 3
11. a) 48.0 cm c) 90.32 cm

## Capítulo 2

3. 79.90 uma
4. 65.4 uma
6. $8.67 \times 10^{-17}$ g
8. $7.30 \times 10^{-23}$ g
9. $1.2011 \times 10^{6}$ uma, 12.011 uma, no
10. 12.011 uma, $1.9945 \times 10^{-23}$ g
15. 51.996 g
16. 2:1
17. a) 12.011 g C b) 58.693 g Ni c) 200.59 g Hg
18. $2.25, 30 g
19. $2.7 \times 10^{26}$ átomos/nueva mol
20. $6.0 \times 10^{23}$ átomos de O, $6.0 \times 10^{23}$ átomos de P, $6.0 \times 10^{23}$ átomos de S
21. $5.62 \times 10^{21}$ átomos de Cl
22. a) $2.41 \times 10^{23}$ átomos de O b) $7.5 \times 10^{23}$ átomos de O
    c) $1.4 \times 10^{24}$ átomos de O
23. 106.1 g/mol
24. 12
25. 48
26. $6.022 \times 10^{23}$
27. $2.409 \times 10^{24}$
28. 16.043 uma
29. 16.043 g
32. d) 4 mol $NH_3$ y 3 mol $N_2H_4$
33. c) 0.050 moles de glucosa
34. ácido fórmico: 46.025 g/mol; formaldehído: 30.026 g/mol
35. a) 16.043 g/mol b) 180.155 g/mol c) 74.122 g/mol d) 75.135 g/mol
36. a) 444.56 g/mol b) 46.005 g/mol c) 97.46 g/mol d) 158.032 g/mol
37. a) 220.056 g/mol b) 241.859 g/mol c) 294.181 g/mol d) 310.174 g/mol

38. 162.187 g/mol
39. 169.111 g/mol
40. a) 375.937 g/mol b) 284.745 g/mol c) 444.438 g/mol
41. $7.61 \times 10^{-3}$ mol C
42. 0.2247 mol P
43. 195.1 g/mol
44. 8.95 g
45. 1.587 g/cm$^3$
46. 9.99 cm$^3$
47. a) 76.470% b) 68.421% c) 52.000%
48. a) 21.200% N b) 13.854% N c) 16.480% N d) 46.646% N
49. 47.435% C, 2.5589% H, 50.006% Cl
50. 31.352% Si
51. Como el $CaCo_3$ contiene 40.044% de Ca, el $CaSO_4$ contiene 29.439% de Ca y el $Ca_3(PO_4)_2$ contiene 38.763% de Ca, las tabletas que contienen $CaCO_3$ son las más eficientes para que el organismo obtenga iones $Ca^{2+}$.
53. $SnF_2$
54. La fórmula de la magnetita es $Fe_3O_4$.
55. La fórmula de la pirolusita es $MnO_2$ (b).
56. La fórmula del óxido nitroso es $N_2O$.
57. La fórmula empírica de la calcopirita es $CuFeS_2$.
58. La fórmula empírica es $XeF_6$.
59. La fórmula empírica de la MDMA es $C_{11}H_{15}NO_2$.
60. La fórmula empírica es $NO_2$.
61. La fórmula empírica es CuCl.
63. $C_{40}H_{56}$
64. $C_{20}H_{14}O_4$
65. $C_8H_{10}N_4O_2$
66. $C_{14}H_{18}N_2O_5$
68. $n = 4$
69. $C_{10}H_{14}N_2$
72. 5.99 *M*
73. $1.3 \times 10^{-5}$ *M*
74. 14.8 *M*
75. $4.13 \times 10^{-3}$ *M*
76. 0.0814 *M*
77. 10.7 g $Na_2SO_4$
78. El volumen total era mayor que 1 litro. La concentración era menor que 1.00 *M*.
79. 2.5 ppm $C_6H_6$
80. 0.25 *M*
81. $6.3 \times 10^{-8}$ *M*
82. 172 mL de ácido acético 17.4 *M*
83. HCl 2.25 *M*
85. a) $4\ Cr(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ Cr_2O_3(s)$
    b) $SiH_4(g) \rightarrow Si(s) + 2\ H_2(g)$
    c) $2\ SO_3(g) \rightarrow 2\ SO_2(g) + O_2(g)$

86. a) $2\ Pb(NO_3)_2(s) \rightarrow 2\ PbO(s) + 4\ NO_2(g) + O_2(g)$
    b) $NH_4NO_2(s) \rightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(g)$
    c) $(NH_4)_2Cr_2O_7(s) \rightarrow N_2(g) + Cr_2O_3(s) + 4\ H_2O(g)$
87. a) $CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$
    b) $2\ H_2S(g) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ H_2O(g) + 2\ SO_2(g)$
    c) $2\ B_5H_9(g) + 12\ O_2(g) \rightarrow 5\ B_2O_3 + 9\ H_2O(g)$
88. a) $PF_3(g) + 3\ H_2O(l) \rightarrow H_3PO_3(ac) + 3\ HF(ac)$
    b) $P_4O_{10}(s) + 6\ H_2O(l) \rightarrow 4\ H_3PO_4(ac)$
89. a) $2\ C_3H_8(g) + 10\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 8\ H_2O(g)$
    b) $C_2H_5OH(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g)$
    c) $C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$
93. 1500 moléculas de $O_2$, 15.0 mol de $O_2$
94. 2.25 mol $O_2$
95. 9.00 mol CO
97. 2.0 g $O_2$
98. 39.9 g $O_2$, 27.4 g $CO_2$
99. 4.90 lb S
100. 9.79 g $O_2$
101. $CrO_3$
102. 0.500 kg $C_2H_5OH$
103. 782.1 lb Al
104. 3.73 g $PH_3$
105. 11.9 g HCl
106. 50.0 g $N_2$
107. 500 moléculas de $H_2O$. Si la cantidad de $O_2$ sube al doble, el rendimiento queda en 500 moléculas de $H_2O$. Si la cantidad de $H_2$ sube al doble, el rendimiento es 1000 moléculas de $H_2O$.
108. 0.400 mol de $P_4S_{10}$; no hay cambio; 0.500 mol
109. 0.35 mol de $NO_2$; reactivo limitante: NO; reactivo en exceso: $O_2$; aumenta; no hay cambio
110. 10.3 g de HCl; para aumentar la cantidad de HCl, agregar más cloro.
111. 67.7 g $Ca_3N_2$
112. 0.482 mol $PF_5$
113. 5.21 g $Al(CH_3)_3$
114. 175 g Fe
115. 0.120 *M*; ecuación iónica: $K^+(ac) + Cl^-(ac) + Ag^+(ac) + NO_3^-(ac) \rightarrow AgCl(s) + K^+(ac) + NO_3^-(ac)$; ecuación iónica neta: $Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \rightarrow AgCl(s)$
116. 36 mL de NaI; ecuación iónica: $2\ Na^+(ac) + 2\ I^-(ac) + Hg^{2+}(ac) + 2\ NO_3^-(ac) \rightarrow HgI_2(s) + 2\ Na^+(ac) + 2\ NO_3^-(ac)$; ecuación iónica neta: $H^{2+}(ac) + 2\ I^-(ac) \rightarrow HgI_2(s)$
117. Ácido acético $7.469 \times 10^{-2}$ *M*; ecuación iónica: $CH_3CO_2H(ac) + Na^+(ac) + OH^-(ac) \rightarrow Na^+(ac) + CH_3CO_2^-(ac) + H_2O(l)$; ecuación iónica neta: $CH_3CO_2H(ac) + OH^-(ac) \rightarrow CH_3CO_2^-(ac) + H_2O(l)$
118. NaOH 0.9803 *M*; ecuación iónica: $H_2C_2O_4(ac) + 2\ Na^+(ac) + 2\ OH^-(ac) \rightarrow 2\ Na^+(ac) + C_2O_4^{2-}(ac) + 2\ H_2O(l)$ ecuación iónica neta: $H_2C_2O_4(ac) + 2\ OH^-(ac) \rightarrow C_2O_4^{2-}(ac) + 2\ H_2O(l)$
119. 0.577 mL de $H_2SO_4$; ecuación iónica: $2\ H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) + 2\ NH_3(ac) \rightarrow 2\ NH_4^+(ac) + SO_4^{2-}(ac)$ ecuación iónica neta: $2\ H^+(ac) + 2\ NH_3(ac) \rightarrow 2\ NH_4^+(ac)$

120. $C_6H_{12}O_6$ 0.376 *M*
121. $H_2C_2O_4$ 0.150 *M*
122. 24.3 g/mol (Mg)
123. $C_2HBrClF_3$
124. $2\ KClO_3(s) \rightarrow 2\ KCl(s) + 3\ O_2(g)$
125. $CrO_3$
127. $MnO_2$
129. $6.65 \times 10^4$ g/mol
130. d) $ZnCO_3$ (PM = 125.40) es 35.10% $CO_2$.
131. 39.452 g
132. 32.1 g Mg
135. 80.0%

## Capítulo 3

7. $17\ \frac{\text{m}}{\text{ciclos}}$
8. $6.0 \times 10^{-7}$ m
9. $4.28 \times 10^{14}\ \frac{\text{ciclos}}{\text{s}}$
12. 11.922 m. Esta radiación está en la región de ondas de radio del espectro electromagnético.
13. $4.949 \times 10^{14}\ \frac{\text{ciclos}}{\text{s}}$. Esta radiación está en la región visible del espectro electromagnético
14. $5 \times 10^{16}\ \frac{\text{ciclos}}{\text{s}}$
16. $5.089895 \times 10^{14}\ \frac{\text{ciclos}}{\text{s}}$, $5.084741 \times 10^{14}\ \frac{\text{ciclos}}{\text{s}}$
19. 656.3 nm < 486.1 nm < 434.0 nm < 410.2 nm, por energía creciente.
20. $3.027 \times 10^{-19}$ J
21. $2.0 \times 10^{-26}$ J
22. $4.914 \times 10^{-7}$ m. Esta radiación está en la región visible del espectro electromagnético.
25. $IE_{Li} > IE_{He}$
26. $IE_{F^-} > IE_{Ne}$
27. Kr > Br > Rb
34. Na < Li < Be < F
35. c) N
36. b) Ca
39. Mg
41. Kr
44. Para $n = 3$, 3 subcapas; para $n = 4$, 4 subcapas
45. $n = 1$, 2 electrones; $n = 2$, 8 electrones; $n = 3$, 18 electrones; $n = 4$, 32 electrones.
46. 10 electrones

47. 5 electrones no apareados
48. La diferencia entre el número atómico de cualquier par adyacente de elementos en un grupo de la tabla periódica debe ser 8, 18 o 32, porque el cambio entre los miembros de un grupo corresponde a la cantidad de electrones que llenan una capa.
49. b)
50. e)
51. b)
53. Na [Ne] $3s^1$
    Mg [Ne] $3s^2$
    Al [Ne] $3s^2\ 3p^1$
    Si [Ne] $3s^2\ 3p^2$
    P [Ne] $3s^2\ 3p^3$
    S [Ne] $3s^2\ 3p^4$
    Cl [Ne] $3s^2\ 3p^5$
    Ar [Ne] $3s^2\ 3p^6$ = [Ar]
54. N ⇅(1*s*) ⇅(2*s*) ↑ ↑ ↑(2*p*)
55. Ni ⇅(1*s*) ⇅(2*s*) ⇅ ⇅ ⇅(2*p*) ⇅(3*s*) ⇅ ⇅ ⇅(3*p*) ⇅(4*s*) ⇅ ⇅ ⇅ ↑ ↑(3*d*)
56. $x = 2$
57. b)
58. d)
59. c)
60. 11 electrones
61. 6 electrones
62. Grupo IVA, abajo del Pb (plomo)
63. d) Y
64. d) P
65. d) $Fe^{3+}$
68. escandio, renglón 4 y columna 3
69. niobio, renglón 5 y columna 5
70. Grupo VA (antimonio)
71. Grupo IA
73. c) $Cr^{2+}$
76. 0.1442 nm, 144.2 pm
77. c) Al
79. d) P (el fósforo tiene el máximo radio covalente, P > S > N > O > F)
86. $N^{3-}$, $O^{2-}$, $F^-$, Ne, $Na^+$, $Mg^{2+}$, $Al^{3+}$, $Si^{4+}$ son isoelectrónicos; $P^{3-}$, $S^{2-}$, $Cl^-$, Ar, $K^+$ y $Ca^{2+}$ son isoelectrónicos.
87. a), b), c)
88. El $Al^{3+}$ es menor que el $Mg^{2+}$
89. e) $Se^{2-}$
90. d) $Mg^{2+}$

91. c) $Be^{2+}$
92. b) $P^{3-}$
93. e) $P^{4+}$
95. d) [Ne] $3s^2\ 3p^1$ (Al)
96. f) 3ª *EI*
97. a) Na
98. d) Mg
99. Mg < Be < Ne < Na < Li
100. Los iones más comunes del plomo y del estaño son $Pb^{2+}$, $Pb^{4+}$, $Sn^{2+}$ y $Sn^{4+}$.

## Capítulo 3, Apéndice

3A.3. a) $n$ b) $l$ c) $m$ d) $s$
3A.6. $s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
3A.7. 5
3A.12. 16
3A.16. $s, p, d, f$
3A.19. c)
3A.22. 5
3A.27. a)
3A.28. d)

## Capítulo 4

2. a) El Li tiene 1 electrón de valencia.
   b) El C tiene 4 electrones de valencia
   c) El Mg tiene 2 electrones de valencia.
   d) El Ar tiene 8 electrones de valencia.
3. a) El Fe tiene 8 electrones de valencia.
   b) El Cu tiene 11 electrones de valencia.
   c) El Bi tiene 5 electrones de valencia.
   d) El I tiene 7 electrones de valencia.
4. El $C^{4-}$, $N^{3-}$, $S^{2-}$ y el $I^-$ tienen 8 electrones de valencia cada uno. Todos estos elementos ganan electrones para formar un octeto de electrones.
5. Todos tienen 8 electrones de valencia. Todos estos elementos pierden electrones para formar un octeto de electrones.
6. No se toman en cuenta las subcapas *d* y *f* llenas, porque casi nunca toman parte en la reactividad química del elemento.
7. a) 24 b) 8 c) 8 d) 32
8. a) 22 b) 34 c) 48 d) 56
9. a), b), c) y d) tienen 16 electrones de valencia; e), f) y g) tienen 18 electrones de valencia.
25. CO, $CN^-$ y $NO^+$
27. a), c), d)
28. a)
29. d)

32. Todos los iones y moléculas mencionados tienen electrones de valencia no enlazantes y pueden funcionar como bases.
33. b), c)
37. a)
38. b) y c) no tienen estructuras de resonancia.
41. e)
42. b)
47. a) +1 b) +2 c) +1
48. a) 0 b) 0 c) 0 d) 0
49. a) 0 b) +1 c) 0 d) −1
50. a) N extremo = 0; N medio = +1 b) 0, +1 c) +1
51. $BF_3$: carga formal de B = 0; $F_3B—NH_3$: carga formal de N = +1, carga formal del B = −1; $NH_3$: carga formal del N = 0
52. S extremo = −1, S medio = +2
57. a) trigonal piramidal b) trigonal plana c) en forma de T d) en forma de T
58. a) tetraédrica b) tetraédrica c) tetraédrica d) tetraédrica
59. a) doblada b) trigonal piramidal c) tetraédrica d) octaédrica
60. a) trigonal piramidal b) en balancín c) piramidal cuadrada d) octaedro
61. a) lineal b) en forma de T c) en balancín d) cuadrada plana
62. a) lineal b) doblada c) trigonal plana
63. a) lineal b) tetraédrica
64. a) $XeF_3^+$
65. a) las de $NH_2^-$ y de $H_2O$ son dobladas
66. c) $CO_2$ y $BeH_2$
67. a), c), d) y e)
68. a), c) y e)
69. a), b), c) y d)
70. a), b) y d)
71. c) C
75. a), b) y d)
76. El $H_2CO$ tiene el momento dipolar a lo largo del enlace C═O.
82. d) S
83. d) N
84. c) Si
85. VIIA
86. VIIA
87. IA o VIIA

## Capítulo 4. Apéndice

4A.1. a) $sp^3$ b) $sp^3$ c) $sp^2$ d) $sp^2$ e) $sp$
4A.2. a) $sp^3$ b) $sp^2$ c) $sp^2$
4A.3. a) $sp^3d$ b) $sp^3$ c) $sp^3d$ d) $sp^2$
4A.6. Un orbital molecular $\sigma$ es aquel que resulta del traslape de frente de orbitales atómicos, mientras que un orbital molecular $\pi$ es el que resulta del traslape lateral o paralelo de orbitales atómicos.

4A.11. El $H_2$ es más estable que el $H_2^+$, el $H_2^-$ y el $H_2^{2-}$.
4A.14. El ion peróxido no es paramagnético.
4A.16. a) diamagnético b) diamagnético c) diamagnético d) paramagnético e) diamagnético.

## Capítulo 5

1. Carácter metálico decreciente: Na > Mg > Al > Si > P > S > Cl> Ar; carácter no metálico creciente: Na < Mg < Al < Si < P < S < Cl < Ar.
2. N < P < As < Sb < Bi
3. d) Al < B < N < F
6. a) Ca b) Na c) K d) Mg
7. a) K b) Na c) Ca d) Ca
9. RbBr, RbH, $Rb_2S$, $Rb_3N$, $Rb_3P$, $Rb_2O$, $Rb_2O_2$
13. $BaF_2$, $BaH_2$, BaS, $Ba_3N_2$, $Ba_3P_2$, BaO, $BaO_2$
17. a) El Mg está en el grupo IIA, $Mg^{2+}$
    b) El Al está en el grupo IIIA, $Al^{3+}$
    c) El Si está en el grupo IVA, $Si^{4+}$
    d) El Cs está en el grupo IA, $Cs^+$
    e) El Ba está en el grupo IIA, $Ba^{2+}$
18. a) El C está en el grupo IVA, 4 – 8 = –4, $C^{4-}$
    b) El P está en el grupo VA, 5 – 8 = –3, $P^{3-}$
    c) El S está en el grupo VIA, 6 – 8 = –2, $S^{2-}$
    d) El I está en el grupo VIIA, 7 – 8 = –1, $I^-$
19. magnesio
20. IVA
21. IIIA
26. AlN
27. $Sr_3P_2$
28. GaAs
29. a) $2\ Na(s) + F_2(g) \rightarrow 2\ NaF(s)$
    b) $4\ Na(s) + O_2(g) \rightarrow 2\ Na_2O(s)$
    c) $2\ Na(s) + H_2(g) \rightarrow 2\ NaH(s)$
    d) $16\ Na(s) + S_8(s) \rightarrow 8\ Na_2S(s)$
    e) $12\ Na(s) + P_4(s) \rightarrow 4\ Na_3P(s)$
30. a) $Ca(s) + H_2(g) \rightarrow CaH_2(s)$
    b) $2\ Ca(s) + O_2(g) \rightarrow 2\ CaO(s)$
    c) $8\ Ca(s) + S_8(s) \rightarrow 8\ CaS(s)$
    d) $Ca(s) + F_2(g) \rightarrow CaF_2(s)$
    e) $3\ Ca(s) + N_2(g) \rightarrow Ca_3N_2(s)$
    f) $6\ Ca(s) + P_4(s) \rightarrow 2\ Ca_3P_2(s)$
31. a) KF b) $AlF_3$ c) $SnF_2$ o $SnF_4$ d) $MgF_2$ e) $BiF_3$ o $BiF_5$
36. Aplicando la regla de que las sustancias iónicas se producen por lo general cuando los metales se combinan con los no metales: a) covalente, b) covalente, c) iónico, d) iónico. Si se usa como guía un triángulo de tipos de enlace: a) covalente, b) covalente, c) iónico y d) covalente/iónico
37. Aplicando la regla de que las sustancias iónicas se producen por lo general cuando los metales se combinan con los no metales: a) covalente, b) covalente, c) covalente, d) iónico. Si se aplica el triángulo de tipo de enlaces como guía: a) covalente, b) covalente, c) covalente, d) iónico
38. d)

39. e)
41. b), c) y d)
46. Ninguno
47. a), b) y e)
48. a) y d)
49. e)
52. $\Delta EN = 2.5$
53. No, podría ser metálico.
54. a) CdHg, AlSb, $CH_4$
    b) $Cs_2O$, $BaCl_2$, $MgH_2$
    c) ICl, NP, $SiO_2$, HgO
    d) CsI, BaS, $Mg_3N_2$
    e) $BaSi_2$, $MgH_2$, $CO_2$
55. a) covalente
    b) semimetálico
    c) iónico
    d) iónico
    e) covalente
    f) límite entre iónico y metálico
    g) covalente con cierto carácter semimetálico
    h) carácter iónico y covalente
    i) covalente.
61. a) –3 b) +5 c) +3 d) +2
62. a) +3 b) +3 c) +3
63. $Al^{3+}$
64. e) y g)
65. a) 0 b) –1 c) +1 d) +3 e) +5 f) +7
66. a) –1 b) –1 c) 0 d) +1 e) +5 f) +5 g) +7 h) +7
67. a) +2 b) +4 c) +4 d) +6 e) +6 f) +6 g) +8 h) +8
69. a) +4 b) +4 c) +2 d) +4 e) +4 f) –4 g) –4 h) 0 i) +4
    j) +2
70. a) 0 b) –2 c) –2 d) +4 e) +6 f) +4 g) +6 h) +4 i) +6
    j) +4 k) +6
71. a) +2 b) +3 c) +4 d) +6 e) +7 f) +2 g) +3 h) +6 i) +7
    j) +4 k) +2
72. a) +2 b) +4 c) +3 d) +4.66 e) +3 f) +4 g) +4 h) +4 i) +4
73. Azul de Prusia, +3; azul de Turnbull, +2
74. a) C en el grupo $CH_3$ = –3
        H = +1
        Br = –1
        C en el centro = +1
    b) C = –2
        H = +1
        O = –2
    c) C en el $CH_3$ = –3
        H = +1
        O = –2
        C en el centro = +2

d) C en el $CH_3$ = –3
H = +1
O = –2
C en el centro = 0

76. a) C en el grupo $CH_3$ = –3
H = +1
O = –2
Cl = –1
C en el centro = +3

b) C = –2
H = +1
N = –3

c) C en el grupo $CH_3$ = –3
H = +1
O = –2
C en el grupo C═O = +3
C en el grupo $CH_2$ = –1

d) C = –3
H = +1

e) H = +1
C en el grupo $CH_2$ = –2
C en el grupo $CH_3$ = –3
C en el grupo CH = –1

f) H = +1
C = –1

77. b) El hierro se reduce de +3 en el $Fe_2O_3$ a 0 en el Fe(*s*). El carbono se oxida desde +2 en el CO hasta +4 en el $CO_2$.

c) El carbono se reduce de +4 en el $CO_2$ a +2 en el CO. El hidrógeno se oxida de 0 en el $H_2$ a +1 en el $H_2O$.

d) El carbono se reduce de +2 en el CO a –2 en el $CH_3OH$. El hidrógeno se oxida de 0 en el $H_2$ a +1 en el $CH_3OH$.

79. a) El fósforo se reduce de +5 a 0; el carbono se oxida de 0 a +2.

b) El fósforo se oxida de 0 en el $P_4$ a +5 en el $P_4O_{10}$. El oxígeno se reduce de 0 en el $O_2$ a –2 en el $P_4O_{10}$.

81. En la reacción con el cianuro interviene un intercambio de los segundos vecinos más cercanos (ligandos coordenados) en torno al ion plata. La segunda reacción implica el intercambio de electrones entre los iones plata en el "opacamiento" y el aluminio metálico. En consecuencia, en la segunda reacción, con el aluminio, interviene la oxidación.

84. a) $P_4S_3$ b) $SiO_2$ c) $CS_2$ d) $CCl_4$ e) $PF_5$

85. a) $SiF_4$ b) $SF_6$ c) $OF_2$ d) $Cl_2O_7$ e) $ClF_3$

86. a) $SnCl_2$ b) $Hg(NO_3)_2$ c) $SnS_2$ d) $Cr_2O_3$ e) $Fe_3P_2$

87. a) $BeF_2$ b) $Mg_3N_2$ c) $Ca_2C$ d) $BaO_2$ e) $K_2CO_3$

88. a) $Co(NO_3)_3$ b) $Fe_2(SO_4)_3$ c) $AuCl_3$ d) $MnO_2$ e) $WCl_6$

89. a) nitrato de potasio
b) carbonato de litio
c) sulfato de bario
d) yoduro de plomo(II)

90. a) cloruro de aluminio
b) nitruro de sodio

c) fosfuro de calcio
d) sulfuro de litio
e) óxido de magnesio

91. a) hidróxido de amonio
b) peróxido de hidrógeno
c) hidróxido de magnesio
d) hipoclorito de calcio
e) cianuro de sodio

92. a) sulfuro de antimonio(III)
b) cloruro de estaño(II)
c) tetrafluoruro de azufre
d) bromuro de estroncio
e) tetracloruro de silicio

93. a) $CH_3CO_2H$ b) HCl(*ac*) c) $H_2SO_4$ d) $H_3PO_4$ e) $HNO_3$

94. a) $H_2CO_3$ b) HCN c) $H_3BO_3$ d) $H_3PO_3$ e) $HNO_2$

95. sulfito de sodio, $Na_2SO_3$; sulfito monohidrogen de sodio, $NaHSO_3$

96. ion tiosulfato, $SSO_3^{2-}$ o $S_2O_3^{2-}$

97. a) fluorita, fluoruro de calcio
b) galena, sulfuro de plomo(II)
c) cuarzo, dióxido de silicio
d) rutilo, óxido de titanio(IV)
e) hematita, óxido de hierro(III)

98. a) calcita, carbonato de calcio
b) barita, sulfato de bario

## Capítulo 6

1. Ar, Co, $CH_4$, $Cl_2$
4. a) presión, b) energía cinética promedio y d) cantidad de moléculas por recipiente.
7. $\frac{14.7 \text{ lb}}{\text{pulg}^2}$, $1.01 \times 10^5 \frac{\text{newtons}}{\text{m}^2}$
8. 0.9813 atm, $9.941 \times 10^4$ Pa
10. 29.9 pul Hg, $1.01 \times 10^5$ Pa
11. 29.0 psi
12. $3 \times 10^{-6}$ atm
13. $1.2 \times 10^{19}$ lb
14. 324 mmHg
15. El volumen del globo disminuirá hasta 0.349 L
16. 13 L
17. 500 L
18. 5.29 atm
19. $2.8 \times 10^2$°C
21. 17.9%
22. 0.332 L
24. 2 : 1
25. 0.690 L $N_2$, 2.07 L $H_2$
26. 15.0 L NO

27. 18.0 L
30. b)
31. $N_2O$
34. e)
35. b)
36. $1.21 \times 10^3 \frac{\text{mL·psi}}{\text{mol·K}}$
37. $\frac{\$0.00014}{\text{g } N_2}$
38. 1.5 atm
39. 253 K
40. 8.0 kg $O_2$
41. 3.13 atm
42. Sí, el tapón saldrá despedido, porque la presión interna es de 7.1 atm
43. 1.3 L
44. $3.4 \times 10^2$ atm
45. 0.994, 1.99 atm
46. 24.6 L
47. 6.85 L
48. $2.3 \times 10^2$ K
49. 12 atm
50. $3.30 \frac{\text{g}}{\text{L}}$. La densidad del líquido es ~400 veces mayor que la del gas.
51. $0.825 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
52. Densidad del helio = $0.179 \frac{\text{g}}{\text{L}}$
53. 0.0631
54. Kr
55. $28.95 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
56. 424 mmHg
57. 2.5 atm
58. 19.0 atm
59. 0.452 atm
70. $C_3H_6$
71. $CH_2N_2$
73. 0.542 g Mg
74. $CrO_3$
75. $3.66 \times 10^4$ L $CO_2$
76. $2.20 \times 10^3$ L $O_2$
77. 2.45 L $CO_2$
78. cinc

## Capítulo 6. Apéndice

6A.1. $SF_6 < CF_2Cl_2 < Cl_2 < SO_2 < Ar$

6A.2. 2.236

6A.6. 13 s

6A.7. 16.0 g/mol

6A.8. Los gases se encontrarán en la fila 22.

6A.9. $234.8 \frac{g}{mol}$

6A.16. $\frac{He}{Ne} = 1.1, \frac{Ar}{Ne} = 1.2$

6A.17.

| $PV = nRT$ | | van der Waals | |
|---|---|---|---|
| $V = 1.0$ L | $P = 2.2 \times 10^1$ atm | $V = 1.0$ L | $P = 2.2 \times 10^1$ atm |
| $= 0.10$ L | $= 2.2 \times 10^2$ | $= 0.10$ L | $= 2.3 \times 10^2$ |
| $= 0.010$ L | $= 2.2 \times 10^3$ | $= 0.010$ L | $= 20$ |

El cálculo falla con la ecuación de van der Waals ($V = 0.010$ L), porque el término $b$ es mayor que el volumen. Esto indicaría que en este volumen pequeño el tamaño molecular se vuelve muy importante.

## Capítulo 7

1. La temperatura es una medida cuantitativa de si se puede decir que un objeto está "caliente" o "frío". El calor es aquello que causa un cambio de temperatura.
2. Cuando se calienta un globo lleno de helio, las partículas en su interior se agitan más. Esto hace que aumente la presión sobre las paredes, y es la causa de que el globo se expanda.
5. La temperatura Kelvin de un gas ideal es directamente proporcional a la energía del gas. Para los sistemas más complejos, para detectar cambios de energía se requiere vigilar la temperatura y el trabajo efectuado por o sobre el sistema, al mismo tiempo.
12. La energía del sistema disminuirá.
15. El estado estándar se define por medio de un conjunto único de condiciones. Sólo hay un estado estándar. En consecuencia, el cambio de entalpía de estado estándar debe ser único, mientras que el cambio de entalpía, para los muchos estados posibles del sistema, puede variar entre márgenes extremadamente amplios.
17. Las funciones de estado de un viaje son g) ubicación del coche, h) elevación, i) latitud y j) longitud.
18. Las funciones de estado son a) temperatura, b) energía, c) entalpía, d) presión y e) volumen.
19. Porque se deben romper los enlaces entre los átomos.
20. Para $+\Delta H$, se debe suministrar energía a la reacción química; para $-\Delta H$, la reacción química desprende calor.
22. a) endotérmica
    b) exotérmica
    c) exotérmica
23. $\Delta H = 0$
24. Sí, la $\Delta H$ para formar 2 moles de $CH_4$ sería el doble de la $\Delta H$ para formar 1 mol de $CH_4$.
25. Positivo
27. a), b), c)

31. $-1.12 \times 10^3$ kJ/mol$_{reac}$
32. $-186$ kJ/mol$_{reac}$
33. Se absorbe calor; $\Delta H° = +178.3$ kJ/mol$_{reac}$.
34. $+49.9$ kJ/mol$_{reac}$
35. $-1284.4$ kJ/mol$_{reac}$
36. $-1076.87$ kJ/mol$_{reac}$
37. $-5313.97$ kJ/mol$_{reac}$
38. $-905.5$ kJ/mol$_{reac}$
39. $-410.7$ kJ/mol$_{reac}$
40. $-189.32$ kJ/mol$_{reac}$
41. $-851.5$ kJ/mol$_{reac}$
42. $-536.0$ kJ/mol$_{reac}$; el hierro desprende más calor.
47. $-1.01 \times 10^5$ kJ/mol$_{reac}$

## Capítulo 7, Apéndice

7A.2. $+1.90$ kJ/mol$_{reac}$
7A.3. $-189.32$ kJ/mol$_{reac}$
7A.4. $+180.6$ kJ/mol$_{reac}$
7A.5. $+22.8$ kJ/mol$_{reac}$
7A.6. $-2043.96$ kJ/mol$_{reac}$
7A.7. $-53.9$ kJ/mol$_{reac}$
7A.8. a) $P_4$ y f) $F_2$
7A.9. $+178.3$ kJ/mol$_{reac}$
7A.10. $+49.9$ kJ/mol$_{reac}$
7A.11. $-1284.4$ kJ/mol$_{reac}$
7A.12. $-1076.87$ kJ/mol$_{reac}$
7A.13. $-5313.9$ kJ/mol$_{reac}$
7A.14. $-905.5$ kJ/mol$_{reac}$
7A.15. $-410.6$ kJ/mol$_{reac}$
7A.16. $-91.1$ kJ/mol$_{reac}$
7A.17. La reacción del hierro ($\Delta H° = -851.5$ kJ/mol$_{reac}$) desprende más calor que la del cromo ($\Delta H° = -536.0$ kJ/mol$_{reac}$).

## Capítulo 8

7. sólido = $2.68 \times 10^{22}$ moléculas; líquido = $2.16 \times 10^{22}$ moléculas, y gas = $2.69 \times 10^{19}$ moléculas.
11. e)
21. La mayor superficie permitirá que entre a la fase gaseosa mayor cantidad total de bromo, pero la presión real de vapor permanecerá igual mientras la temperatura no cambie. La presión de vapor en un recipiente cerrado no cambiaría si se agregara más líquido, o si se sacara algo del mismo.
29. 38°C
30. 18 mmHg
31. c)

32. Nitrógeno
33. c)
36. La tensión superficial del agua trata de mantener unida la superficie, aun cuando la masa de la aguja de acero trata de forzar su paso hacia el interior.
43. La fuerza de un puente de hidrógeno se relaciona con la diferencia de electronegatividades entre el átomo de hidrógeno y los dos átomos electronegativos que forman el puente de hidrógeno. Esta observación es consecuencia del orden de las fuerzas de puentes de hidrógeno que se presentaron.
46. El anestésico y el aceite de oliva tienen baja polaridad molecular.
48. e) 1–heptanol
49. Si se agregara tetracloruro de carbono, que es solvente no polar, a la mezcla de reacción, el $I_2$ tendería a disolverse en el solvente no polar. Respuesta b)
56. c)
57. e)
58. e)

## Capítulo 8, Apéndice

8A.3. Las propiedades coligativas se refieren a soluciones y no a sustancias puras.
8A.8. Se hace bajar el punto de congelación del hielo, causando así su fusión.
8A.9. Los valores de $k_f$ son mayores que los de $k_b$. Así, para determinada cantidad de moles de soluto, la disminución del punto de congelación es mayor que el aumento del punto de ebullición.
8A.10. –0.192°C
8A.14. –1.80°C
8A.16. Se disocia el 86%.

## Capítulo 9

1. a), d), e)
5. a), b), d), e)
7. e) diamante
8. d) fuerzas de dispersión
9. d) fuerzas de dispersión
10. c) sólidos iónicos
12. d)
13. a) LiF
24. a) CN = 12 b) CN = 12 c) CN = 8 d) CN = 6
25. Mientras más grande es la cantidad de vecinos inmediatos, la cantidad de interacciones dipolo inducido-dipolo inducido es mayor. Los tipos (c), cúbico con empacamiento compacto, y (d), hexagonal con empacamiento compacto, permiten 12 vecinos inmediatos.
26. b) estructura cúbica centrada en el cuerpo
27. $V_{\text{celda unitaria}} = 2.40 \times 10^{-23}\ \text{cm}^3$, $r_{Cr} = 1.25 \times 10^{-8}$ cm
29. $r_{Ar} = 1.933 \times 10^{-8}$ cm
30. 10.50 g/cm$^3$
31. cúbica centrada en el cuerpo
32. cúbica centrada en las caras
33. cúbica centrada en el cuerpo

34. d) Cu
35. $4.352 \times 10^{-8}$ cm
36. 0.3451 nm
37. 0.3635 nm; 0.148 nm
38. 0.176 nm
39. $N = 4$
40. $N = 4$
41. $r_{Fe}$ (temperatura ambiente) = $1.24 \times 10^{-8}$ cm; $d$ (910 °C) = 15.7 g/cm$^3$. La estructura cúbica centrada en las caras del hierro es más densa, lo que parece indicar que el hierro se contrae al pasar de la estructura cúbica centrada en el cuerpo a la cúbica centrada en las caras.

## Capítulo 10

9. d) $K_c = \dfrac{[ClF_3]^2}{[Cl_2][F_2]^3}$
10. d) $K_c = \dfrac{[NO]^2[O_2]}{[NO_2]^2}$
11. a) $K_c = \dfrac{[OF_2]^2}{[O_2][F_2]^2}$ b) $K_c = \dfrac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]}$ c) $K_c = \dfrac{[SO_2Cl_2]^2[O_2]}{[SO_3]^2[Cl_2]^2}$
12. a) $K_c = \dfrac{[N_2][H_2O]^2}{[NO]^2[H_2]^2}$ b) $K_c = \dfrac{[NO]^2[Cl_2]}{[NOCl]^2}$ c) $K_c = \dfrac{[NO_2]^2}{[NO]^2[O_2]}$
13. a) $K_c = \dfrac{[CO_2]^2}{[CO]^2[O_2]}$ b) $K_c = \dfrac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]}$ c) $K_c = \dfrac{[CH_3OH]}{[CO][H_2]^2}$
14. $5.72 \times 10^{-6} = K_c$
15. corrida I 59.686
    corrida II 59.45
    corrida III 59.21
    $K_c$ es una constante dentro de los límites del error experimental.
17. $K_c(c) = 1.5 \times 10^{12}$
18. $K_c(c) = 0.78$
19. b)
20. c)
21. c)
22. $Q_c > K_c$; el sistema no está en equilibrio, y se debe desplazar hacia la izquierda para formar reactivos.
26. $\Delta(CO) = 0.250\ M$, $\Delta(Cl_2) = 0.250\ M$
27. $\Delta(N_2) = 0.117\ M$, $\Delta(H_2) = 0.351\ M$
28. b) $\Delta(NO_2) = 2\Delta(O_2)$
29. e) $\Delta(F_2) = 3\Delta(Cl_2)$
30. b) $1.5\Delta C$
31. $[N_2] = 0.922\ M$, $[H_2] = 0.766\ M$, $[NH_3] = 0.16\ M$
32. $K_c = 0.062$
36. $[PCl_5] = 0.96\ M$, $[PCl_3] = 0.036\ M$, $[Cl_2] = 0.036\ M$; % de descomposición de $PCl_5$ = 3.6%
37. $[PCl_5] = 0.99\ M$, $[PCl_3] = 6.5 \times 10^{-3}\ M$, $[Cl_2] = 0.21\ M$; % de descomposición de $PCl_5$ = 0.65%

38. $[NO_2] = 0.098\ M$, $[NO] = 0.0019\ M$, $[O_2] = 9.5 \times 10^{-4}\ M$
39. $[NO_2] = 0.10\ M$, $[NO] = 2.6 \times 10^{-4}\ M$, $[O_2] = 0.050\ M$
41. $[SO_3] = 0.40\ M$
42. $[N_2O_4] = 0.099\ M$, $[NO_2] = 2.4 \times 10^{-3}\ M$
43. $[N_2O_4] = 0.50\ M$
44. $[NH_3] = 0.01\ M$, $[N_2] = 0.15\ M$, $[H_2] = 0.24\ M$
45. $[CO] = [H_2O] = 0.54\ M$, $[CO_2] = [H_2] = 0.46\ M$
46. Las concentraciones iniciales de CO y $H_2O$ deberían ser de 1.18 *M*.
47. $[N_2] = 0.100\ M$, $[O_2] = 0.090\ M$, $[NO] = 1.7 \times 10^{-6}\ M$
48. $[SO_2Cl_2] = 0.049\ M$, $[SO_2] = [Cl_2] = 8.4 \times 10^{-4}\ M$
49. $[NOCl] = 0.20\ M$, $[Cl_2] = 2 \times 10^{-4}\ M$, $[NO] = 0.30\ M$
51. a) La reacción se desplazará hacia la derecha.
    b) La reacción se desplazará hacia la derecha.
    c) La reacción se desplazará hacia la derecha.
52. a) La reacción se desplazará hacia la derecha.
    b) La reacción no se desplazará.
    c) La reacción se desplazará hacia la izquierda.
53. a) Al aumentar la concentración de $NO_2(g)$, la reacción se desplazará hacia la derecha hasta alcanzar el equilibrio.
    b) Al aumentar la concentración de $O_2(g)$, la reacción se desplazará hacia la izquierda hasta alcanzar el equilibrio.
    c) Al aumentar la concentración de $PF_5(g)$, la reacción se desplazará hacia la derecha hasta alcanzar el equilibrio.
54. a) Al disminuir la concentración de $NO(g)$, la reacción se desplazará hacia la derecha, formando más NO.
    b) Al disminuir la concentración de $O_2(g)$, la reacción se desplazará hacia la izquierda, formando más $O_2(g)$.
    c) Al disminuir la concentración de $F_2(g)$, la reacción se desplazará hacia la izquierda formando más $Cl_2(g)$.
59. $K_{sp} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$
60. $K_{sp} = [Bi^{3+}]^2[S^{2-}]^3$
61. $K_{sp} = 2.47 \times 10^{-9}$
62. $K_{sp} = 5.145 \times 10^{-3}$
63. $K_{sp} = 1.2 \times 10^{-10}$
64. $C_s = 6.2 \times 10^{-16}$ g de $Ag_2S$ en 100 mL de agua
65. a) $\dfrac{1.4 \times 10^{-22}\ \text{g } Hg_2S}{100\ \text{mL soln}}$
    b) $\dfrac{2 \times 10^{-25}\ \text{g HgS}}{100\ \text{mL soln}}$

## Capítulo 10, Apéndice

10A.2. Al acercarse más el sistema reaccionante al estado de equilibrio, las concentraciones de todos los componentes tenderán a cambiar cada vez menos, a medida que $Q_c$ se acerque más a $K_c$.

10A.3. La hipótesis de un cambio pequeño en la concentración está destinada a fallar, cuando las concentraciones iniciales son muy distintas a las concentraciones de equilibrio. Al ser "muy distintas", los cambios deben ser "mucho más grandes" para lograr los ajustes requeridos.

10A.5. c)

## Capítulo 11

2. $HCl(ac) + NaOH(ac) \rightarrow NaCl(ac) + H_2O(l)$
   $H_2SO_4(ac) + 2\ NaOH(ac) \rightarrow Na_2SO_4(ac) + 2\ H_2O(l)$
   $HCl(ac) + NH_3(ac) \rightarrow NH_4Cl(ac)$
   $H_2SO_4(ac) + 2\ NH_3(ac) \rightarrow (NH_4)_2SO_4(ac)$
6. a), b), c), e)
7. a), c), d)
8. $HBr(g) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(ac) + Br^-(ac)$
   $H_2O(l) + NH_3(g) \rightarrow OH^-(ac) + NH_4^+(ac)$
13. a), e)
14. a), c)
15. $CH_4$ y $CH_3^+$
16. a) $\underset{\text{Ácido de Brønsted}}{HSO_4^-(ac)} + \underset{\text{Base de Brønsted}}{H_2O(l)} \rightarrow \underset{\text{Ácido de Brønsted}}{H_3O^+(ac)} + \underset{\text{Base de Brønsted}}{SO_4^{2-}(ac)}$

    b) $\underset{\text{Ácido de Brønsted}}{CH_3CO_2H(ac)} + \underset{\text{Base de Brønsted}}{OH^-(ac)} \rightarrow \underset{\text{Base de Brønsted}}{CH_3CO_2^-(ac)} + \underset{\text{Ácido de Brønsted}}{H_2O(l)}$

    c) $CaF_2(s) + \underset{\text{Ácido de Brønsted}}{H_2SO_4(ac)} \rightarrow CaSO_4(ac) + \underset{\text{Base de Brønsted}}{2\ HF(ac)}$

    El ion fluoruro del $CaF_2$ es una base de Brønsted.
    El ion $SO_4^{2-}$ del $CaSO_4$ es una base de Brønsted.

    d) $\underset{\text{Ácido de Brønsted}}{HNO_3(ac)} + \underset{\text{Base de Brønsted}}{NH_3(ac)} \rightarrow NH_4NO_3(ac)$

    El ion $NH_4^+$ del $NH_4NO_3(ac)$ es un ácido de Brønsted.
    El ion $NO_3^-$ del $NH_4NO_3(ac)$ es una base de Brønsted.

    e) $LiCH_3(l) + NCH_3(l) \rightarrow CH_4(g) + LiNH_2(s)$
    El $CH_3^-$ del $LiCH_3(l)$ es una base de Brønsted. El $CH_4$ es un ácido de Brønsted.
    El $NH_3(l)$ es un ácido de Brønsted en esta reacción. El $NH_2^-$ es una base de Brønsted.
17. a) $\underset{\text{ácido}}{HCl(ac)} + \underset{\text{base}}{H_2O(l)} \rightarrow \underset{\text{ácido}}{H_3O^+(ac)} + \underset{\text{base}}{Cl^-(ac)}$

    b) $\underset{\text{base}}{HCO_3^-(ac)} + \underset{\text{ácido}}{H_2O(l)} \rightarrow \underset{\text{base}}{OH^-(ac)} + \underset{\text{ácido}}{H_2CO_3(ac)}$

    c) $\underset{\text{base}}{NH_3(ac)} + \underset{\text{ácido}}{H_2O(l)} \rightarrow \underset{\text{base}}{OH^-(ac)} + \underset{\text{ácido}}{NH_4^+(ac)}$

    d) $\underset{\text{base}}{CaCO_3(s)} + \underset{\text{ácido}}{2\ HCl(ac)} \rightarrow Ca^{+2}(ac) + \underset{\text{base}}{2\ Cl^-(ac)} + \underset{\text{ácido}}{H_2CO_3(ac)}$
18. c)
21. a) $H_2O$ b) $OH^-$ c) $O^{2-}$ d) $NH_3$
22. a) $PO_4^{3-}$ b) $HPO_4^{2-}$ c) $CO_3^{2-}$ d) $S^{2-}$
23. a) $OH^-$ b) $H_2O$ c) $H_3O^+$ d) $NH_3$
24. $NaH_2PO_4$ b) $H_2CO_3$ c) $NaHSO_4$ d) $HNO_2$
25. b)

27. a) $Al_2O_3(s) + 6\ HCl(ac) \rightarrow 2\ AlCl_3(ac) + 3\ H_2O(l)$
    b) $CaO(s) + H_2SO_4(ac) \rightarrow CaSO_4(ac) + H_2O(l)$
    c) $Na_2O(s) + H_2O(l) \rightarrow 2\ Na^+(ac) + 2\ OH^-(ac)$
    d) $MgCO_3(s) + 2\ HCl(ac) \rightarrow H_2CO_3(ac) + MgCl_2(ac)$
    e) $Na_2O_2(s) + H_3PO_4(ac) \rightarrow H_2O_2(ac) + Na_2HPO_4(ac)$
34. Los ácidos fuertes son c) y e); los demás son débiles.
37. $CH_4 < NH_3 < H_2O < HCl$
38. $PH_3 < H_2S < H_2O < NH_3$
39. a)
40. e)
41. e)
42. c)
43. e)
44. e)
47. a)
48. a)
49. e)
51. Aumentará la fracción que se disocia.
54. $6.02 \times 10^{13}$
55. pH = 1.5, pOH = 12.5
56. pH = 1.2, pOH = 12.8
57. $[H_3O^+] = 1.9 \times 10^{-4}\ M$, $[OH^-] = 5.3 \times 10^{-11}\ M$
59. a)
60. d)
61. a)
62. $HOAc < HNO_2 < HF < HOClO$
65. 1.3
66. 1.000; 1.002; con las cifras significativas correctas, son iguales.
70. a)
71. 1.3%, 4.2%, 13%; el % de ionización aumenta cuando la solución es más diluida.
72. $[HCO_2H] = 9.6 \times 10^{-2}\ M$, $[H_3O^+] = [HCO_2^-] = 4.2 \times 10^{-3}\ M$
73. $[HCN] = 0.174\ M$, $[H_3O^+] = [CN^-] = 1 \times 10^{-5}\ M$
74. $[H_3O^+] = 1.3 \times 10^{-6}\ M$
75. $0.22\ M$
76. $8.1 \times 10^{-5}$
77. $5.4 \times 10^{-4}$
78. c)
80. $[HCO_2H] = 0.080\ M$, $[OH^-] = [HCO_2H] = 2.1 \times 10^{-6}\ M$
81. $[OBr^-] = 0.10\ M$, $[OH^-] = [HOBr] = 6.5 \times 10^{-4}\ M$
82. pH = 9.3
84. $K_b = 5.0 \times 10^{-4}$; la metilamina es más fuerte.
85. $0.057\ M$
86. pH = 11.8
87. $1.2 \times 10^{-6}$

88. 8.6
91. e)
92. c)
93. d)
94. c)
101. $[H_3O^+]$ en la lluvia = $4 \times 10^{-3} M$; $[H_3O^+]$ en ácido acético = $0.10\ M = 1 \times 10^{-3}\ M$

## Capítulo 11, Apéndice

11A.1. $[H_2CO_3] = 0.100\ M$, $[H_3O^+] = [HCO_3^-] = 2.1 \times 10^{-4}\ M$, $[CO_3^{-2}] = 4.7 \times 10^{-11}\ M$
11A.2. $[H_2M] = 0.250\ M$, $[H_3O^+] = [HM^-] = 1.9 \times 10^{-3}\ M$, $[M^{-2}] = 2.1 \times 10^{-8}\ M$
11A.4. $[H_2G^+] = 1.9\ M$, $[HG] = [H_3O^+] = 9.3 \times 10^{-2}\ M$, $[G^-] = 2.5 \times 10^{-10}\ M$
11A.5. b) y d)
11A.6. b)
11A.7. $[H_2C_2O_4] = 1.01\ M$, $[H_3O^+] = [HC_2O_4^-] = 0.24\ M$, $[C_2O_4^{2-}] = 5.4 \times 10^{-5}\ M$
11A.8. d)
11A.9. pH = 8.4
11A.10. $[CO_3^{-2}] = 0.150\ M$, $[OH^-] = [HCO_3^-] = 5.6 \times 10^{-3}\ M$, $[H_3O^+] = 1.8 \times 10^{-12}\ M$, $[H_2CO_3] = 2.2 \times 10^{-8}\ M$
11A.12. d)
11A.15. ácido

## Capítulo 12

3. Uno de los carbonos cambia de –2 en el succinato a –1 en el fumarato
5. Es una reacción redox: el Fe se oxida del estado de oxidación 0 al +2; el oxígeno se reduce de 0 a –2.
6. a) +6 b) +6 c) +4
7. +3 en todos los compuestos
8. c)
9. $CH_4 < CH_3OH < H_2CO = C < CO < CO_2$
11. a) –2 d) +6 g) +6
    b) –2 e) +6 h) +2
    c) –2 f) +4
13. Al incrementarse el número de oxidación del Cl, aumenta la fuerza del ácido.
14. b)
15. a)
16. a) La reacción implica oxidación–reducción; se oxida el $CH_3OH$.
    b) La reacción implica oxidación–reducción; se oxida el $CH_3CH_2CH_2OH$.
24. a) y d); e) sólo es agente oxidante bajo condiciones muy extremas.
25. c); b) sólo bajo condiciones extremas
26. Todos
27. $CrO_4^{-2}$ y $P_4$
28. b)
29. a)

30. c) y d)
32. a) NO, $Mn^{+2}$, $H_2O$
    b) $MgCl_2$ y $CrCl_2$
33. a) y d)
34. c)
49. a) y b)
50. a), b) y c)
51. $Cl_2 > Br_2 > H_2O_2 > Fe^{3+} > I_2$
53. a) y b)
54. a) y c)
56. 0.56 V, sí
57. –1.67, no
58. 1.93 V, sí
59. 0.364 V, sí
60. –0.770 V, no
64. a)
65. b)
66. c)
67. a) $H^-$ b) $Fe^{2+}$ c) $Au^+$
68. 0.150 *M*
69. 80.1%
70. 0.467 *M*
71. 6.1 g
72. básico
73. 0.2385 *M*

## Capítulo 12, Apéndice I

12AI.3. –1.36 V
12AI.4. c)
12AI.8. c)
12AI.11. b)
12AI.13. $1.1180 \times 10^{-3}$ g
12AI.14. 0.100 kW·h
12AI.15. 5.4 h, 11 h, 16 h
12AI.16. $H_2$ y $Br_2$, 7.4 g $Br_2$, 0.094 g $H_2$
12AI.17. $2.722 \times 10^9$ C
12AI.18. 13 g
12AI.19. 8 : 1
12AI.20. 1.18 g
12AI.22. e)
12AI.23. a)
12AI.24. 22.4 g, 6.64 g, 3.89 g
12AI.25. $x = 1$, $y = 4$ ($CeCl_4$)

12AI.26. +4

12AI.27. +3

12AI.31. El potencial de celda para la reacción es positivo, +0.81 V.

12AI.34. El cinc es más activo que el hierro. Por consiguiente, el cinc se oxida antes que el hierro.

## Capítulo 12, Apéndice II

12AII.4. a)

12AII.5. $E = 0.414$ V

12AII.6. $E$ se hace menor; más débil

12AII.7. $E = -1.68$ V

12AII.8. 0.35 V

12AII.11. disminuye

12AII.14. $2 \times 10^{37}$

12AII.15. a) $2\ NH_3(g) + 3\ CuO(s) \rightarrow N_2(g) + 3\ H_2O(l) + 3\ Cu(s)$

b) $3\ NH_3(ac) + 3\ Cl_2(g) \rightarrow N_2(g) + NH_4Cl(ac) + 5\ HCl(ac)$

12AII.16. a) $2\ H_2O_2(ac) \rightarrow O_2(g) + 2\ H_2O(l)$

b) $3\ NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2\ HNO_3(ac) + NO(g)$

12AII.17. a) $HIO_3(ac) + 5\ HI(ac) \rightarrow 3\ I_2(ac) + 3\ H_2O(l)$

b) $8\ SO_2(g) + 16\ H_2S(g) \rightarrow 3\ S_8(s) + 16\ H_2O(l)$

12AII.18. a) $6\ HCl(ac) + 2\ HNO_3(ac) \rightarrow 2\ NO(g) + 3\ Cl_2(g) + 4\ H_2O(l)$

b) $2\ HBr(ac) + H_2SO_4(ac) \rightarrow SO_2(g) + Br_2(ac) + 2\ H_2O(l)$

c) $10\ HCl(ac) + 6\ H^+(ac) + 2\ MnO_4^-(ac) \rightarrow 5\ Cl_2(g) + 2\ Mn^{2+}(ac) + 8\ H_2O(l)$

12AII.20. $8\ H_2S(g) + 8\ H_2O_2\ (ac) \rightarrow S_8(s) + 16\ H_2O(l)$

12AII.21. $3\ P_4(s) + 10\ KClO_3(s) \rightarrow 3\ P_4O_{10}(s) + 10\ KCl(s)$

12AII.22. a) $6\ I^-(ac) + 2\ CrO_4^{2-}(ac) + 16\ H^+(ac) \rightarrow 3\ I_2(ac) + 2\ Cr^{3+}(ac) + 8\ H_2O(l)$

b) $6\ Fe^{2+}(ac) + 14\ H^+(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) \rightarrow 6\ Fe^{3+}(ac) + 2\ Cr^{3+}(ac) + 7\ H_2O(l)$

c) $24\ H_2S(g) + 16\ CrO_4^{-2}(ac) + 80\ H^+(ac) \rightarrow 3\ S_8(s) + 16\ Cr^{3+}(ac) + 64\ H_2O(l)$

12AII.24. $Br_2(ac) + SO_2(g) + 2\ H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(ac) + 2\ HBr(ac)$

12AII.26. a) $NO(g) + MnO_4^-(ac) \rightarrow NO_3^-(ac) + MnO_2(s)$

b) $2\ NH_3(g) + 2\ MnO_4^-(ac) \rightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(l) + 2\ MnO_2(s) + 2\ OH^-(ac)$

12AII.28. a) $2\ Cr(s) + 2\ OH^-(ac) + 6\ H_2O(l) \rightarrow 2\ Cr(OH)_4^-(ac) + 3\ H_2(g)$

b) $4\ OH^-(ac) + 2\ Cr(OH)_3(s) + 3\ H_2O_2(ac) \rightarrow 2\ CrO_4^{2-}(ac) + 8\ H_2O(l)$

12AII.30. a) $2\ OH^-(ac) + Cl_2(g) \rightarrow OCl^-(ac) + H_2O(l) + Cl^-(ac)$

b) $6\ OH^-(ac) + 3\ Cl_2(g) \rightarrow ClO_3^-(ac) + 3\ H_2O(l) + 5\ Cl^-(ac)$

12AII.32. $2\ NH_3(ac) + ClO^-(ac) \rightarrow N_2H_4(ac) + H_2O(l) + C^-(ac)$

## Capítulo 13

2. $\Delta S_{universo}$ debe ser positiva.
7. e)
8. d)
9. b)
10. c)
11. b)

12. $\Delta S° = -332.2$ J/mol$_{reac}$·K; no es favorable.
13. $\Delta S° = -1538$ J/mol$_{reac}$·K
19. b)
20. a) $\Delta S° < 0, \Delta H° < 0$ c) $\Delta S° < 0, \Delta H° < 0$
    b) $\Delta S° < 0, \Delta H° < 0$ c) $\Delta S° < 0, \Delta H° < 0$
21. $\Delta S° < 0, \Delta H° < 0$; para $\Delta H° < 0$, un aumento de temperatura desplaza la reacción hacia la izquierda
22. $\Delta H° = 178.3$ kJ/mol$_{reac}$, $\Delta S° = 160.5$ J/mol$_{reac}$·K; la entropía es la fuerza impulsora
23. $\Delta H° = -851.5$ kJ/mol$_{reac}$; $\Delta S° = -38.58$ J/mol$_{reac}$·K; la entalpía es la fuerza impulsora
24. $\Delta H° = -3310.3$ kJ/mol$_{reac}$, $\Delta S° = -307.7$ J/mol$_{reac}$·K; la entalpía es la fuerza impulsora.
25. $\Delta H° = -602.8$ kJ/mol$_{reac}$, $\Delta S° = +579.7$ J/mol$_{reac}$·K; la entalpía y la entropía impulsan la reacción.
26. $\Delta H° = -220.8$ kJ/mol$_{reac}$, $\Delta S° = 68$ J/mol$_{reac}$·K; la entalpía, la entropía y el principio de Le Chatelier favorecen la formación de productos.
27. Ninguna es espontánea; los valores de $\Delta G°$ son los siguientes:
    a) $\Delta G° = 4.31$ kJ/mol$_{reac}$ b) $\Delta g° = 63.75$ kJ/mol$_{reac}$ c) $\Delta g° = 231.04$ kJ/mol$_{reac}$
    d) $\Delta G° = 29.11$ kJ/mol$_{reac}$
28. $\Delta H° = 24.9$ kJ/mol$_{reac}$ $\Delta S° = 307.6$ J/mol$_{reac}$ K; $\Delta G° = 24.9 - T(0.3076)$ kJ/mol$_{reac}$, a alta temperatura se favorece la reacción.
32. $\Delta H° = -34.3$ kJ/mol$_{reac}$ $\Delta S° = 75.58$ J/mol$_{reac}$·K; tanto $\Delta H°$ como $\Delta S°$ son favorables, y en consecuencia la reacción se efectúa en todas las temperaturas.
33. c)
37. $\Delta H° = -1076.87$ kJ/mol$_{reac}$, $\Delta S° = -56.66$ J/mol$_{reac}$·K, $\Delta G° = -1060.01$ kJ/mol$_{reac}$
42. c)
43. c)
44. $Kp = 0.0192$
45. $P_{COCl_2} = 0.11$ atm, $P_{CO} = P_{Cl_2} = 1.8 \times 10^{-2}$ atm
46. $P_{SO_3} = 0.490$ atm
47. $P_{SO_3} = 0.471$ atm, $P_{SO_2} = 1.9 \times 10^{-2}$ atm, $P_{O_2} = 9.7 \times 10^{-3}$ atm
48. $P_{N_2} = 0.60$ atm, $P_{H_2} = 0.90$ atm
49. hacia la izquierda.
50. $-1.2 \times 10^5$ J/mol$_{reac}$
51. $K_p = K_c$ y $[N_2] = 0.40\ M$, $[O_2] = 0.60\ M$, y $[NO] = 3.2 \times 10^{-5}\ M$
52. $-3 \times 10^4$ J/mol$_{reac}$
53. a)
54. $K_p = 2.2 \times 10^4$
55. $K_p = 9.3 \times 10^{-5}$
56. $K_p = 9.7 \times 10^{33}$
57. Para el ácido acético, $\Delta H° = -0.25$ kJ/mol$_{reac}$, $\Delta S° = -92.0$ J/mol$_{reac}$·K, $\Delta G° =$ 27.14 kJ/mol$_{reac}$ y $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$; para el HCl, $K_a = 2 \times 10^6$
58. $\Delta H° = 3.62$ kJ/mol$_{reac}$, $\Delta S° = -78.7$ J/mol$_{reac}$·K, $\Delta G° = 27.0$ kJ/mol$_{reac}$, $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$
59. 977.08 K
62. 516 K
63. b) y c)
65. $\Delta H° = 64.77$ kJ/mol$_{reac}$, $\Delta S° = -2.1$ J/mol$_{reac}$·K; como $\Delta H° > 0$, $K$ aumentará al incrementarse la temperatura.
66. 63°C

## Capítulo 14

8. tiempo$^{-1}$
9. $M^{-1}$ tiempo$^{-1}$
10. $M^{-2}$ tiempo$^{-1}$
11. 0.0014 $M$ s$^{-1}$
12. e)
13. c)
14. 0.0296 $M$ s$^{-1}$
17. 0.027 $M$ s$^{-1}$
18. 0.0114 $M$ s$^{-1}$
25. Velocidad = $k(NO)^2(H_2)$
26. c)
27. a) y c)
29. Velocidad = $kK_{ec}(N_2O_5)$
32. $K_{ec} = 3.5 \times 10^4$
33. Velocidad = $k(NO)^2(Cl_2)$
35. Velocidad = $k(NO)^2(O_2)$
37. Velocidad = $k(CH_3I)(OH^-)$
38. Velocidad = $3.3 \times 10^{-7}$ $M$ s$^{-1}$ $k = 6.5 \times 10^{-5}$ $M^{-1}$ s$^{-1}$
40. 55°C
41. Sí, 26 s
43. 12 s
44. 24.6 s
46. $1.1 \times 10^8$ s
47. $1.19 \times 10^{10}$ años
48. 0.845
49. $1.90 \times 10^3$ años
50. 0.15
51. $2.4 \times 10^4$ años
52. $3.91 \times 10^3$ años
54. $4.2 \times 10^4$ años
55. Velocidad = $k$ $(N_2O)$
56. $1.44 \times 10^{-3}$ s$^{-1}$, 0.026 $M$
58. $1.3 \times 10^2$ h
59. primer orden
61. primer orden
64. primer orden
70. 218 kJ/mol$_{reac}$
71. 51.6 kJ/mol$_{reac}$
72. 33.3 kJ/mol$_{reac}$
74. 0.014 $M^{-1}$ s$^{-1}$
77. primer orden, $1.4 \times 10^{-2}$ mL s$^{-1}$

## Capítulo 15

4. Con ambos métodos se separan mezclas en sus componentes, usando una fase estacionaria y una móvil. La fase estacionaria, que suele ser un líquido, está en una columna a través de la cual pasa la fase móvil. La cromatografía de gases se usa para separar mezclas de componentes volátiles, y emplea una fase móvil gaseosa, mientras que la cromatografía líquida de alto rendimiento separa mezclas que son solubles en una fase móvil líquida.
6. El hexano es no polar y por consiguiente interactuará con más fuerza con la fase estacionaria de $C_{18}$, en comparación con la fase móvil, muy polar, de metanol y agua.
7. b) y e)
8. Heptanol, éter butil propílico, heptano; heptano, éter butil propílico, heptanol.
10. El objeto de la cromatografía de gases es separar la mezcla en sus componentes. A continuación, con el espectrómetro de masas se identifica cada uno de los componentes.
11. b)
14. cuantitativo, c) y d); cualitativo, a) y b)
15. Cada método usa un tipo distinto de radiación electromagnética y en consecuencia causa distintos cambios de energía dentro de la molécula, y genera distinta información acerca de la molécula.
17. a) la absorbancia aumenta; b) la absorbancia disminuye; c) la absorbancia disminuye
18. espectro *a*, ácido isobutírico; espectro *b*, butiraldehído; espectro *c*, 3–pentanol; espectro *d*, octano.
19. butiraldehído
21. c); a)
22. 576 nm es la longitud de onda de la absorbancia máxima en esta región del espectro. Al usar la longitud de onda de la absorbancia máxima se incrementa la sensibilidad de las mediciones y aumenta el intervalo de concentraciones en el que es lineal una gráfica de la ley de Beer de absorbancia en función de longitud de onda.
23. 0.37
28. elemental: d); molecular: a), b), c) y e)
29. Las bebidas gaseosas son mezclas; por tanto, el primer paso es separar la gaseosa en sus componentes con un método cromatográfico. En este caso, se puede escoger la cromatografía líquida de alto rendimiento. También se corre un cromatograma de una muestra normal de gaseosa, y se comparan los dos cromatogramas. Si existe un componente en la gaseosa sospechosa que no esté en la gaseosa normal, se debe aislar de la muestra, e identificar con espectroscopia en infrarrojo, de resonancia magnética nuclear o de masas.
30. a) CG b) electrodo selectivo de ion c) absorción atómica d) IR e) IR y RMN f) CG

A P É N D I C E

# D

# RESPUESTAS A PREGUNTAS DE REPASO

## Capítulo 1

- (Pág. 6) El símbolo 8 S representa a 8 átomos individuales de azufre. El símbolo $S_8$ representa a una molécula formada por 8 átomos de azufre enlazados entre sí.
- (Pág. 13) En 10,000 átomos de litio cabe esperar encontrar unos 742 átomos de $^6Li$ y 9258 átomos de $^7Li$.
- (Pág. 16) NaOH: $Na^+$ y $OH^-$; $K_2SO_4$: $K^+$ y $SO_4^{2-}$; $BaSO_4$: $Ba^{2+}$ y $SO_4^{2-}$; $Be_3(PO_4)_2$: 3 $Be^{2+}$ y 2 $PO_4^{3-}$.
- (Pág. 18) F: 9 ; Pb: 82; 24: Cr; 74: W.

## Capítulo 2

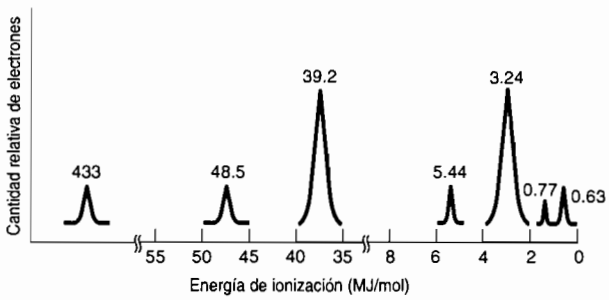
- (Pág. 35) Peso atómico del K 39.098 uma; masa molar 39.098 g/mol; peso atómico del U 238.03 uma; masa molar 238.03 g/mol.
- (Pág. 37) $2.2 \times 10^{22}$ átomos de Al.
- (Pág. 42) Hay dos átomos de carbono en una molécula de $C_2H_2$; hay dos moles de átomos de carbono en una mol de $C_2H_2$; hay $1.20 \times 10^{24}$ átomos de carbono en una mol de $C_2H_2$.
- (Pág. 45) $CaC_2$. Se debe conocer la masa molecular para determinar la fórmula molecular.
- (Pág. 52) $H^+(ac) + Cl^-(ac) + Na^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow Na^+(ac) + Cl^-(ac) + H_2O(l)$
- (Pág. 56): $x = 2$
- (Pág. 60) 4 moles de $H_2$, $2.41 \times 10^{24}$ moléculas de $H_2$, $4.82 \times 10^{24}$ átomos de H.
- (Pág. 66) En la ecuación química balanceada, el $I_2$ y el Mg reaccionan en una relación molar de 1 a 1. Por consiguiente hay exactamente el $I_2$ necesario (4 moléculas) para reaccionar con el Mg (4 átomos). Tanto el $I_2$ como el Mg son reactivos limitantes para estas condiciones de reacción.
- (Pág. 68) Ecuación iónica: $CaCO_3(s) + 2\ H^+(ac) + 2\ Cl^-(ac) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2\ Cl^-(ac) + CO_2(g) + H_2O(l)$
  ecuación iónica neta: $CaCO_3(s) + 2\ H^+(ac) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + CO_2(g) + H_2O(l)$

## Capítulo 3

- (Pág. 83) El radio de un átomo normal tendría que ser 10,000 cm. Esto equivale a 100 metros.
- (Pág. 85) Las frecuencias de las microondas abarcan un intervalo aproximado de $3 \times 10^{10}$ a $3 \times 10^{12}$ Hz. Este intervalo de frecuencias está muy lejos del espectro visible.
- (Pág. 89) Sí, se puede usar el color de una barra metálica caliente para determinar su temperatura. A mayor temperatura de un objeto, la frecuencia de la radiación electromagnética que emite será mayor.
- (Pág. 92) En la figura 3.5 se ve que un cambio de energía de 1166 kJ/mol corresponde a un cambio de energía entre el primer ($n = 1$) y el tercer ($n = 3$) nivel. La energía de los electrones del tercer nivel es de –145.8 kJ/mol. Los electrones estarían en el nivel $n = 3$.

- (Pág. 95) La mayor parte de los 20 primeros elementos se pueden ordenar en sus posiciones correctas en la tabla periódica con las energías de primera ionización. Sin embargo, hay unos pocos elementos que se apartan de las tendencias. El B, O, Al y S tienen energías de ionización que son un poco menores que las de los elementos inmediatamente anteriores a ellos en la tabla periódica.
- (Pág. 96) El carbón tiene una carga interna igual a +4, y la del flúor es +7.
- (Pág. 97) La energía de primera ionización del sodio es mucho menor que la del neón. Si hubieran 9 electrones en el segundo nivel, cabría esperar que estuvieran más firmemente sujetos, por los 11 protones en el núcleo del sodio, que los 8 electrones mantenidos por los 10 protones en el núcleo del neón. Esto haría que el sodio tuviera mayor energía de primera ionización que el neón, en vez de la menor energía que se observa.
- (Pág. 98) El sodio tiene tres capas, mientras que el litio sólo tiene 2. La energía de la primera ionización del sodio es mucho menor que la del litio. Así, el radio de la capa de valencia del sodio es mayor que el del litio.
- (Pág. 100) La cantidad de picos en un espectro de fotoelectrones se determina por la cantidad de energías distintas que tienen los electrones en un átomo.
- (Pág. 101) Sólo hay un pico en el espectro de fotoelectrones del He, porque sus dos electrones tienen la misma energía.
- (Pág. 104) El neón tiene 2 electrones en su capa $n = 1$ y 8 electrones en su capa $n = 2$.
- (Pág. 107) Las energías y las intensidades relativas del espectro de fotoelectrones del Sc se ven a continuación:

| *Energía (MJ/mol)* | *Intensidad relativa* |
|---|---|
| 433 | 2 |
| 48.5 | 2 |
| 39.2 | 6 |
| 5.44 | 2 |
| 3.24 | 6 |
| 0.77 | 1 |
| 0.63 | 2 |



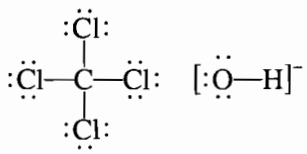

Se sacan electrones de las subcapas del Sc en el siguiente orden: 4*s*, 3*d*, 3*p*, 3*s*, 2*p*, 2*s* y 1*s*. Las subcapas del Sc se llenan con electrones en el siguiente orden: 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*, 4*s*, 3*d*. Hay diferencia en los órdenes con que se agregan y sacan los electrones del Sc. Se agregan a la subcapa de menor energía, por energía creciente, hasta que queda llena la subcapa 3*p*. Después de llenar esta subcapa, se llena la 4*s* seguida de la 3*d*. Los electrones se sacan principiando por la subcapa de mayor energía, la que está más alejada del núcleo, y después de subcapas de menor energía.

- (Pág. 108) El Li, B y N tienen al menos un electrón no apareado, y en consecuencia cabe esperar que tengan propiedades magnéticas. El Be no tiene electrones no apareados, y por tanto no debería tener propiedades magnéticas.
- (Pág. 113) C, 2; N, 3; Ne, 0; F, 1.
- (Pág. 116) Un radio covalente es la mitad de la distancia entre dos núcleos adyacentes de dos átomos semejantes en un compuesto covalente. Un radio metálico es la mitad de la distancia entre dos núcleos adyacentes de dos átomos iguales, medida en una red cristalina sólida.

- (Pág. 119) El radio iónico del $Si^{4+}$ sería menor que el radio iónico del $Al^{3+}$, por lo que estaría en la parte inferior de la tabla 3.8. El $Si^{4+}$ y el $Al^{3+}$ tienen la misma cantidad de electrones, pero el primero tiene un protón más que jala más de los electrones y los acerca más al núcleo.
- (Pág. 121) La carga positiva máxima en los átomos del grupo IVA es +4. El Sn tiene configuración electrónica [Kr] $5s^2\ 4d^{10}\ 5p^2$. Puede perder 4 electrones y formar un ion $Sn^{4+}$ con la configuración electrónica [Kr] $4d^{10}$.
- (Pág. 123) El electrón que sale con más facilidad, el que tiene la energía de ionización menor de un átomo, está en el nivel máximo de energía, el más alejado del núcleo. De esta manera, hay una relación inversa entre la energía de ionización, que es la que se requiere para sacar a un electrón, y la energía asociada a un electrón en determinado nivel de energía: la energía potencial del electrón en relación con su núcleo. Si la figura 3.28 fuera una gráfica de energías electrónicas relativas, y no de energías de ionización, la gráfica se invertiría. La energía de las líneas disminuiría de izquierda a derecha a través de la gráfica, en vez de aumentar.
- (Pág. 124) Los valores de energía promedio de ionización de electrones aumenta de izquierda a derecha en un periodo, porque cada átomo de la serie en un periodo tiene una carga positiva más en el núcleo, que atrae a los electrones con más fuerza. Al ir de abajo a arriba por un grupo hay menos capas que contengan electrones. Los electrones están más cerca del núcleo y, en consecuencia, el núcleo los retiene con más fuerza. Es la misma tendencia que se ve en la energía de la primera ionización. La tendencia de los valores de energía promedio de electrones es inversa a la que siguen los radios atómicos.
- (Pág. 135) Se necesitan 3 números cuánticos para describir 3 dimensiones en el espacio. Los números describen lo siguiente: $n$ el tamaño, $l$ la forma y $m$ la orientación.

## Capítulo 4

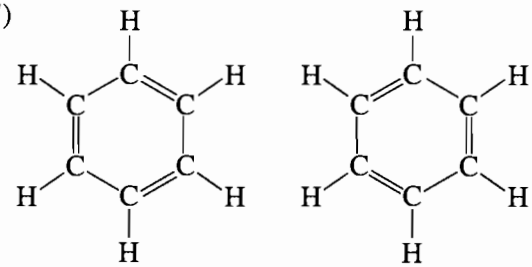
- (Pág. 143) Un átomo de elemento del grupo IVA tiene 4 electrones de valencia.
- (Pág. 145) El $H_2^+$ sólo tiene un electrón para formar el enlace entre los dos átomos de hidrógeno. Se forma un enlace covalente por la atracción entre el núcleo de un átomo y el o los electrones de otro átomo. Como sólo hay un electrón en el $H_2^+$, ambos núcleos comparten el único electrón. Además, hay menos densidad electrónica que apantalle la repulsión entre los dos núcleos en el $H_2^+$. Por tanto, los núcleos del $H_2^+$ no se juntan tanto como en el $H_2^+$.
- (Pág. 147) En el $CO_2$, los electrones no enlazados están ubicados en los dominios electrónicos no enlazantes de los átomos de oxígeno. En el $CO_2$, cada oxígeno tiene dos dominios no enlazantes. Hay dos electrones en cada dominio no enlazante, pero 4 electrones están en cada uno de los dominios enlazantes entre el carbono y el oxígeno. Se requieren 4 electrones para formar un doble enlace.
- (Pág. 148) Una estructura desarrollada, o de esqueleto, muestra las posiciones relativas de los átomos. Una estructura de Lewis muestra las posiciones de los electrones.
- (Pág. 150)



- (Pág. 151) La estructura del $BF_3$ de la pregunta de repaso satisface la regla del octeto en todos los átomos, y por consiguiente parece ser una buena estructura de Lewis. Sin embargo, ni el B ni el F están en la lista de átomos que suelen formar enlaces múltiples. Además, las pruebas experimentales de la reactividad del $BF_3$ parecen indicar que la estructura de Lewis que aparece en el texto, sólo con 6 electrones en torno al B, probablemente sea la que más coincida con la estructura real.
- (Pág. 152) Para que un átomo aumente su octeto debe tener orbitales libres desocupados, con energía cercana a la de sus electrones de valencia (dentro de la misma capa). El nitrógeno y el oxígeno tienen electrones de valencia en la segunda capa. Esta segunda capa contiene un orbital $s$ y 3

orbitales *p*. Los 4 orbitales pueden contener un máximo de 8 electrones. Como no hay más subcapas en la segunda capa, no hay más orbitales disponibles para albergar a algún electrón adicional.

- (Pág. 155) La longitud del enlace nitrógeno-nitrógeno sería máxima en el $H_2N—NH_2$, porque los enlaces sencillos son más largos que los múltiples.
- (Pág. 156) Las dos estructuras de Lewis del acetato son de resonancia, porque sólo difieren en la ubicación de un enlace múltiple. Los isómeros tienen la misma fórmula molecular, pero difieren en el arreglo de los átomos. Todos los átomos de las dos estructuras que se ven para el acetato están en las mismas posiciones.
- (Pág. 157)



Las dos estructuras de Lewis de resonancia para el benceno tienen enlaces sencillos y dobles que alternan, en dos arreglos distintos. La estructura real del benceno es un promedio de esas dos estructuras. En consecuencia, cabe esperar que cada enlace del benceno se comporte como uno y medio enlace (promedio de un enlace sencillo y uno doble). La longitud de cada enlace entre átomos de carbono será mayor que el doble enlace C═C del etileno, pero menor que el enlace C—C del etano.

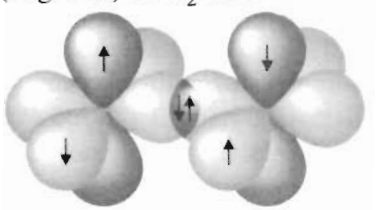
- (Pág. 159) El enlace del NO sería covalente polar, porque el N y el O tienen distintas electronegatividades. El enlace del $O_2$ sería covalente puro, porque ambos átomos de oxígeno tienen la misma electronegatividad.
- (Pág. 161) El átomo más electronegativo tendrá la carga parcial negativa. Si la electronegatividad de *B* es mayor que la de *A*, entonces *B* tendrá la carga parcial negativa.
- (Pág. 163) La carga formal en el S es +1; en el O con enlace sencillo es –1 y en el O con doble enlace es cero.
- (Pág. 164) La carga formal en el Cl, en cada uno de los ácidos, es la siguiente:

$HClO_4$ +3
$HClO_3$ +2
$HClO_2$ +1
$HClO$ +0

El Cl en el $HClO_4$ tiene la carga formal máxima, +3. El hidrógeno, con su carga formal positiva, se sacará con más facilidad en el $HClO_4$, que tiene la carga formal máxima en el Cl. El átomo de Cl en el HClO tiene una carga formal igual a cero, y por tanto no pierde con tanta facilidad su hidrógeno.

- (Pág. 169) Cada carbono en la estructura de Lewis del benceno tiene un enlace sencillo C—C, uno C═C doble y uno C—H sencillo. Por consiguiente, cada átomo de carbono tiene tres dominios electrónicos.
- (Pág. 170) Una molécula con 5 dominios electrónicos en torno al átomo central tendrá una de cuatro geometrías moleculares posibles: trigonal bipiramidal, en balancín, en forma de T o lineal. La geometría que tenga la molécula dependerá de cuántos dominios sean enlazantes y cuántos sean no enlazantes.
- (Pág. 174) Se puede determinar la fórmula de una molécula con la tabla 4.3. La forma de una molécula con tres dominios enlazantes y uno no enlazante en torno al átomo central es trigonal piramidal.
- (Pág. 175) Los enlaces $C_1—C_2—C_3$ forman 109°. El ángulo de $C_1—C_2—H_g$ es 109°. El que forman $H_e—C_3—O$ es un poco menor que 109°.

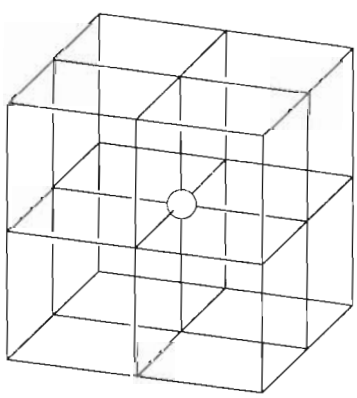
- (Pág. 175) Hay tres dominios electrónicos enlazantes en torno a cada carbono. Por lo tanto, los ángulos de enlace serían de unos 120°. La hibridación del átomo de carbono sería $sp^2$.
- (Pág. 177) Sí, el cloroformo tiene momento dipolar, porque la polaridad del enlace C—H es distinta de las de los tres enlaces C—Cl. Las polaridades de los enlaces no se anulan y en consecuencia producen un momento dipolar en la molécula.
- (Pág. 190) El $N_2$ tiene la estructura de Lewis :N≡N:.



De acuerdo con la teoría del enlace de valencia, el enlace en el $N_2$ consiste en un enlace sigma y dos pi, formados por traslape de frente y lateral, respectivamente, de orbitales $2p$ a medio llenar. La cantidad de enlaces en ambos modelos es 3, pero la estructura de Lewis representa todos los enlaces como si fueran iguales.

## Capítulo 5

- (Pág. 202) Ca < K < Rb
- (Pág. 205) Los átomos del grupo IIA tienen dos electrones en su capa de valencia, que pueden perder con más facilidad que sus electrones de su capa interna. Los elementos del grupo IA sólo tienen un electrón en su capa de valencia. Así, se debe sacar un electrón de una capa interna para perder un segundo electrón. Esos electrones están más cercanos al núcleo, y son más difíciles de quitar.
- (Pág. 211) El ion más común del Sr es el $Sr^{2+}$. El anión peróxido es $O_2^{2-}$. La fórmula es SrO.
- (Pág. 214)



- (Pág. 216) El enlace en el $CuAl_2$ es principalmente metálico, mientras que en el NaCl es principalmente iónico. Los electrones en el enlace metálico están deslocalizados. Un electrón se transfiere del sodio al cloro en el enlace iónico. Este electrón pertenece ahora al cloruro, y por tanto está localizado. El enlace iónico se mantiene por la atracción del ion sodio positivo hacia el ion cloruro negativo.
- (Pág. 219) La diferencia de electronegatividades del Al y el Cl es 1.26. Sólo con base en la diferencia de electronegatividades se diría que el $AlCl_3$ es covalente polar. Su diferencia de electronegatividades es parecida a la que hay entre los átomos de oxígeno e hidrógeno en el agua.
- (Pág. 223) Al aplicar el triángulo de tipos de enlace se ve que el $AlCl_3$ está directamente en la línea divisoria entre los enlaces covalente e iónico. Se diría que el $AlCl_3$ debe tener carácter iónico y covalente aproximadamente igual.
- (Pág. 231) La carga formal y los números de oxidación son métodos que desarrollaron los químicos. En la carga formal se considera que todos los enlaces son covalentes puros. En los nú-

meros de oxidación se considera que todos los enlaces son iónicos puros. Los dos métodos son útiles para deducir estructuras y cambios químicos que se efectúan durante las reacciones.

- (Pág. 233) La primera reacción no es de oxidación-reducción. Ninguno de los átomos sufre un cambio de estado de oxidación. La segunda reacción es de oxidación-reducción. El número de oxidación del N cambia de –3 en el $NH_3$ a +2 en el NO. El número de oxidación del O cambia de cero en el $O_2$ a –2 tanto en el NO como en el agua. La tercera reacción es de oxidación-reducción. El número de oxidación del carbono en el $CH_3OH$ cambia de –2 a –3, mientras que el número de oxidación del carbono en el CO cambia de +2 a +3.

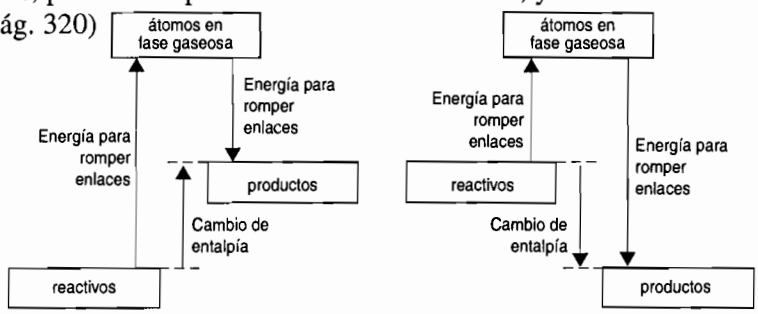
## Capítulo 6

- (Pág. 248) Si el agua líquida y el agua gaseosa se encuentran a la misma temperatura, la energía cinética promedio de las moléculas de agua debe ser igual.
- (Pág. 253) La presión ejercida por un tacón puntiagudo sobre el piso será mayor. Si la misma persona usa ambos tipos de zapato, ejerce la misma fuerza total en el piso cada vez. Sin embargo, en el caso de los tacones puntiagudos esa fuerza se ejerce sobre una superficie mucho menor del piso.
- (Pág. 257) No, el diámetro del tubo no cambia la relación entre la presión y el volumen del gas.
- (Pág. 260) $PV \propto T$
- (Pág. 262) La ley de Boyle describe la relación entre la presión y el volumen, y la ley de Amontons describe la relación entre la presión y la temperatura. Si combinamos esas leyes podremos obtener una relación entre la temperatura y el volumen, que es la ley de Charles. En otras palabras: sí, la ley de Charles se puede deducir de la ley de Boyle y la de Amontons.
- (Pág. 269) Si suponemos que 1 L de aire húmedo y 1 L de aire seco están a la misma temperatura y presión, ambos recipientes deben tener la misma cantidad de moles. El gas en el recipiente de aire seco tiene una masa molecular promedio de 29.0 g/mol. El recipiente de aire húmedo contiene tanto aire como vapor de agua, pero contiene la misma cantidad de gas que el aire seco, y entonces debe haber menos moles de aire seco (29 g/mol) y más moles de vapor de agua (18 g/mol) que el recipiente de aire seco. Por lo anterior, el aire húmedo del recipiente es más ligero que el aire seco del otro recipiente, porque el recipiente de aire húmedo tiene menos moléculas pesadas y más moléculas ligeras de gas que el de aire seco.
- (Pág. 275) Al aumentar la temperatura de un gas, sus moléculas comienzan a moverse con más rapidez, y por tanto tienen más energía cinética.

## Capítulo 7

- (Pág. 299) En los reactivos no se rompen enlaces. En los productos se forma un enlace. Por consiguiente, se forman más enlaces de los que se rompen. Esta reacción libera energía, porque es un proceso de formación de enlace.
- (Pág. 300) Cuando entra calor a un globo, aumenta la temperatura del gas en su interior. Esto produce un incremento del movimiento de las partículas de gas, haciéndolas que choquen con más frecuencia las paredes del globo, y con más fuerza. Si el globo es elástico se expande, aumentando el volumen del gas, mientras que la presión permanece constante.
- (Pág. 302) Según la primera ley de la termodinámica, el cambio total de energía debe ser igual a cero. Para esto se requiere que la suma de los cambios de energía del sistema y en los alrededores sea cero. Si suponemos que el ladrillo es nuestro sistema y que el agua sean los alrededores. El ladrillo sólo puede ganar energía si los alrededores se la suministran. De esta manera, la primera ley no prohíbe que el ladrillo se caliente más y el agua se enfríe más. La primera ley sólo establece que lo que gana una parte del universo es lo que debe perder otra parte del mismo.
- (Pág. 304) La temperatura del gas aumenta más si el gas está en un cilindro y un pistón con volumen fijo. Todo el calor transferido a este gas se usa para aumentar su temperatura. En el caso del cilindro con pistón móvil, algo del calor transferido a él se usa para efectuar trabajo.

- (Pág. 306) Cuando está en reposo en el décimo piso, la caja sólo tendrá energía potencial. Durante su caída, tendrá energías cinética y potencial al mismo tiempo. Al caer, su velocidad se incrementa y entonces aumenta su energía cinética. Al acercarse al suelo, disminuye su energía potencial con relación al suelo. Cuando la caja choca con el suelo puede liberar su energía en forma de sonido y calor, o efectuando trabajo sobre el suelo al hacer un agujero o una "abolladura."
- (Pág. 308) El azúcar de mesa puede proporcionar, o ceder energía. El proceso de formación de enlaces debe proporcionar más energía que la necesaria para el proceso de ruptura de enlaces. Así, los productos deben ser más estables que los reactivos. La suma de las fuerzas de los enlaces formados es mayor que la de los enlaces rotos.
- (Pág. 310) Todas las reacciones de la tabla 7.2 liberan energía. En consecuencia, son reacciones exotérmicas, y el signo del cambio de entalpía es negativo.
- (Pág. 314) $\Delta H°_{373}$ representa el cambio de entalpia para un proceso que se efectúa bajo condiciones estándar, es decir, todos los gases a 1 atm de presión y a 373 K.
- (Pág. 316) $\Delta H°_{ca}$ para el N($g$) y el H($g$) son cero, porque ambas sustancias son átomos aislados en estado gaseoso. La $\Delta H°_{ca}$ del $NH_3$ es –1171.76 kJ/mol$_{reac}$. Para el $NH_3$, $\Delta H°_{ca}$ representa la formación de $NH_3$ a partir de sus átomos en estado gaseoso. No se rompen enlaces en los reactivos, pero en los productos se forman enlaces, y en consecuencia $\Delta H°_{ca}$ es negativa.
- (Pág. 320)




- (Pág. 322) La reacción es exotérmica. La podemos visualizar como la ruptura de dos triples enlaces y un doble enlace en los reactivos, y como la formación de cuatro dobles enlaces en el producto. En el proceso de formación de enlaces se libera más energía de la que se usa en el proceso de ruptura de enlaces.
- (Pág. 324) La entalpía de combinación de átomos del etanol líquido es mayor que la del etanol gaseoso. Se libera más energía en la formación del etanol líquido que en la del etanol gaseoso, a partir de átomos en estado gaseoso. El cambio de estado del etanol líquido en etanol gaseoso requiere entrada de energía. Hay fuerzas de atracción entre las moléculas del etanol líquido que no las hay en el etanol gaseoso.
- (Pág. 325) Cuando se enlazan átomos semejantes, la entalpía de combinación de átomos disminuye al aumentar la longitud del enlace. Se debe esperar que el BrF tenga enlaces más débiles (menor entalpía de combinación de átomos) que el ClF, porque el BrF es una molécula más grande, con mayor longitud de enlace.

## Capítulo 8

- (Pág. 349) Al aumentar de tamaño el átomo, los electrones están más alejados del núcleo, y se induce con más facilidad un dipolo temporal. Al incrementarse el tamaño de un átomo, hay una mayor intensidad en la fuerza de dispersión entre los átomos.

$$He < Ne < Ar < Kr < Xe < Rn$$

- (Pág. 350) Los puentes de hidrógeno entre las moléculas de $NH_3$ son más débiles que entre las de $H_2O$, porque el oxígeno es más electronegativo que el nitrógeno. Esto causa una mayor carga parcial del H en el enlace OH.

- (Pág. 353) a) Las tres sustancias tienen masas moleculares muy distintas. Cabe esperar que su punto de ebullición aumente al elevarse la masa molecular, debido a una mayor intensidad de las fuerzas de dispersión. Así, el punto de ebullición del tetrabromobutano (373.6 g/mol) es mayor que el del tetracloruro de carbono (154 g/mol) y el de la acetona (58 g/mol) es el menor.

  b) Las tres sustancias tienen masas moleculares muy parecidas: de 142 a 144 g/mol. Al comparar puntos de ebullición de sustancias con masas moleculares parecidas es necesario examinar las fuerzas intermoleculares. El ácido octanoico es capaz de formar puentes de hidrógeno, y en consecuencia tiene el punto de ebullición más alto. El nonanal es polar, y por consiguiente tiene fuerzas intermoleculares entre dipolos. El decano es no polar y sólo tiene fuerzas de dispersión. Por lo anterior, cabe esperar que el decano tenga al punto de ebullición más bajo.
- (Pág. 354) El cambio de fase de líquido a gas requiere más energía —la entalpía de vaporización, 44 $kJ/mol_{reac}$— que el de sólido a líquido —la entalpía de fusión, 6 $kJ/mol_{reac}$. El estado sólido tiene las fuerzas intermoleculares más fuertes. Se deben vencer algunas de las fuerzas intermoleculares para fundir el sólido, y se debe vencer el resto de ellas para hacer que hierva el líquido.
- (Pág. 357) Si disminuye el volumen del recipiente, según la ley del gas ideal debe aumentar la presión del vapor en su interior. Sin embargo, si el vapor se encuentra en su presión de vapor, que es la presión máxima de un vapor para determinada temperatura, no puede aumentar la presión. Así, al reducirse el volumen se presentará la condensación del vapor de tal modo que su presión permanezca constante, e igual a la presión del vapor. A nivel molecular, algunas de las moléculas del gas pasan a la fase líquida.
- (Pág. 363) Los calores específicos se basan en la masa de la sustancia, y las capacidades caloríficas molares se basan en moles. Una mol de hierro tiene masa mucho mayor que una de aluminio. Dadas dos sustancias con propiedades y estructuras parecidas, la que tenga la mayor masa molecular tendrá la mayor capacidad calorífica molar, y un calor específico menor en comparación con la sustancia con menor masa molecular.
- (Pág. 371) El proceso de ruptura de enlaces, para una mol de $BaCl_2(s)$ requiere de +1282 kJ /$mol_{reac}$. Las fuerzas de atracción entre los iones $Ba^{2+}$ y el agua desprenden 718 $kJ/mol_{reac}$. Las fuerzas de atracción entre 2 iones $Cl^-$ y el agua liberan (2) × (289) $kJ/mol_{reac}$. El cambio de entalpía asociado con la disolución del $BaCl_2(s)$ es de –14 $kJ/mol_{reac}$.
- (Pág. 372) El proceso de ruptura de enlaces en el $AgCl(s)$ requiere de 533.30 $kJ/mol_{reac}$. Las fuerzas de atracción que se forman entre los iones $Ag^+$ y el agua liberan 178.97 $kJ/mol_{reac}$. Las de atracción entre los iones $Cl^-$ y el agua liberan 288.838 $kJ/mol_{reac}$. El cambio de entalpía asociado con la solución del $AgCl(s)$ es +65.49 $kJ/mol_{reac}$.
- (Pág. 377) Para que una cadena lateral sea hidrofílica debe poder interactuar con el agua. Esto quiere decir que debe tener fuerzas intermoleculares parecidas a las fuerzas intermoleculares del agua: los puentes de hidrógeno. La cadena lateral de la alanina contiene átomos de carbono e hidrógeno con electronegatividades parecidas. Esa cadena lateral no es polar. La cadena lateral de la cisteína es algo polar, por la presencia de azufre con sus dos pares no enlazados de electrones, pero no es capaz de formar puentes de hidrógeno. Estas dos cadenas laterales son, entonces, hidrofóbicas: no interaccionan con facilidad con el agua. La lisina contiene un grupo $-NH_3^+$ y la serina contiene un grupo –OH. Tanto la lisina como la serina son capaces de desarrollar fuerzas intermoleculares de puentes de hidrógeno. Así, las cadenas laterales de ambas interaccionarán con el agua.

## Capítulo 9

- (Pág. 403) A escala atómica, los sólidos moleculares están formados por moléculas individuales que se mantienen juntas debido a fuerzas intermoleculares. Los sólidos covalentes cristalinos están formados por un ordenamiento tridimensional de átomos unidos por enlaces covalentes. A escala macroscópica, los sólidos covalentes cristalinos tienen altos puntos de fusión, y los de los sólidos moleculares son relativamente bajos.
- (Pág. 404) A escala atómica, los sólidos moleculares están formados por moléculas individuales que se mantienen juntas debido a fuerzas intermoleculares. Los sólidos iónicos están formados por cationes y aniones en un ordenamiento tridimensional de átomos unidos por enlaces iónicos. Los sólidos iónicos tienen puntos de fusión más altos que los sólidos moleculares. Al fundirse, los sólidos iónicos conducen la corriente eléctrica; los sólidos moleculares no la conducen.
- (Pág. 405) La energía de red del $MgF_2$ es mayor que la del $MgCl_2$, porque el ion $F^-$ es menor que el ion $Cl^-$. El ion fluoruro, que es menor, es atraído con más fuerza y a menor distancia al ion $Mg^{2+}$.
- (Pág. 407) Tanto la fuerza de atracción de un átomo hacia sus electrones de valencia, como la diferencia de energía entre las subcapas de valencia en el interior de un átomo contribuyen a la energía promedio de electrones de valencia y también a la electronegatividad. Los átomos que tienen una atracción relativamente pequeña hacia sus electrones de valencia, y tienen pequeñas diferencias de energía entre las subcapas de valencia, tienen baja energía promedio de electrones de valencia y baja electronegatividad. Los que tienen esas características muestran comportamiento metálico.
- (Pág. 408) Los sólidos metálicos están formados por cationes de metal con carga positiva, en un conjunto tridimensional. Los cationes metálicos están rodeados por un mar de electrones deslocalizados que forman enlaces metálicos. Los sólidos iónicos están formados por cationes y aniones en un ordenamiento tridimensional unido por los electrones localizados en los enlaces iónicos. Los sólidos metálicos tienen una amplia gama de puntos de fusión, en comparación con los sólidos iónicos que tienen puntos de fusión relativamente altos. Los sólidos metálicos pueden conducir la electricidad en el estado sólido, pero los sólidos iónicos no.
- (Pág. 412) Según los datos de electronegatividad en el apéndice B.7, el $B_4C$ tiene una EN promedio de 2.3, y una $\Delta$EN igual a 0.4. Esto lo coloca en la región covalente de un triángulo de tipo de enlaces (vea la Fig. 5.10). El MoC tiene electronegatividad promedio de 1.97 y $\Delta EN = 1.1$, y está en la región iónica. El $B_4C$ se podría usar como aislador eléctrico, y el MoC se podría usar como aislante térmico.
- (Pág. 419) Para que una sustancia se considere con celda cúbica centrada en el cuerpo, todas las posiciones de su celda unitaria deben estar ocupadas por el mismo tipo de átomo o ion.
- (Pág. 420) Cuando los rayos X llegan a la superficie de un cristal se difractan y forman figuras repetitivas. La única forma en que eso puede suceder es que los rayos X permanezcan en fase. Para que permanezcan en fase, los rayos X deben estar difractados por un arreglo ordenado de planos de átomos. Así, los sólidos deben estar formados por un arreglo ordenado de partículas.
- (Pág. 422) Los tres factores que contribuyen a la densidad de un metal son la masa atómica de sus átomos, el tamaño de sus átomos y el tipo de celda unitaria que forman sus átomos.
- (Pág. 424) La celda unitaria cúbica simple tiene la relación más sencilla entre los radios de los iones y la longitud de la arista. En una celda cúbica simple, la longitud de la arista es igual a $r + r$. En un cubo centrado en las caras, $2(r + r) = a2^{1/2}$, siendo $a$ la longitud de la arista de la celda unitaria. Para una celda cúbica centrada en el cuerpo, la relación es $2(r + r) = a3^{1/2}$.

## Capítulo 10

- (Pág. 431) Después de que la reacción llegó al equilibrio, en el recipiente habrá $N_2O_4$ y también $NO_2$.

- (Pág. 433) En la tabla 10.1 se ve que, en el equilibrio, la relación del *trans*-2-buteno al *cis*-2-buteno es de 0.559 a 0.441 moles.
- (Pág. 436) Un aumento de la constante de velocidad de una reacción dará como resultado un incremento en la velocidad de la reacción. En consecuencia, la velocidad de la reacción se elevará al subir la temperatura.
- (Pág. 439) Si la velocidad de la reacción inversa es mayor que la de la reacción directa en determinado momento, no quiere decir que la constante de velocidad de la reacción inversa sea mayor que la de la reacción directa. La velocidad de una reacción depende a la vez de la constante de velocidad y de las concentraciones de los reactivos. Si la velocidad de la reacción inversa es mayor que la de la reacción directa se puede deber a una mayor concentración de los productos (o de reactivos, para la reacción inversa) que de los reactivos para la reacción directa.
- (Pág. 441) Se puede calcular la constante de equilibrio dividiendo la constante de velocidad de reacción directa entre la constante de velocidad de reacción inversa. Para la reacción que se describe, la constante de equilibrio sería 2.
- (Pág. 448) La estequiometría de la reacción es 1:1:1. Por cada mol de $PCl_3$ que reacciona, se produce una mol de $PCl_5$ y se usa una mol de $Cl_2$. En consecuencia, si la concentración de $PCl_3$ disminuyera en 0.96 mol/L, la de $Cl_2$ también disminuiría en 0.96 mol/L dejando sólo 0.04 mol/L. La concentración de $PCl_5$ debe aumentar de 0 a 0.96 mol/L.
- (Pág. 454) $\Delta C$ será pequeña cuando la constante de equilibrio sea bastante menor que uno. $\Delta C$ será pequeña para valores de $K$ de $1.0 \times 10^{-5}$ y $1.0 \times 10^{-10}$.
- (Pág. 459) Si se agrega más $P_2$ al sistema en equilibrio, éste se desplazará en tal forma que se use el $P_2$ agregado. El equilibrio se desplazará hacia la derecha, para producir más $P_4$. Si la presión aumenta y la temperatura permanece constante, una reacción se desplazará de tal manera que se alivie el incremento de presión, disminuyendo la cantidad de moles de gas. Para la reacción $2\ P_2(g) \rightleftharpoons P_4(g)$, el equilibrio se desplazará a la derecha para producir $P_4$ y consumir $P_2$.
- (Pág. 462) $K_{sp} = [Li^+][F^-] = 6 \times 10^{-3}$
  $6 \times 10^{-3} = (\Delta C)(\Delta C)$
  $\Delta C = 8 \times 10^{-2}\ M = [Li^+] = [F^-]$
- (Pág. 462) La ecuación de la constante del producto de solubilidad es $[Mg^{2+}][OH^-]^2 = K_{ps}$. Se calcula un valor de $Q$ para las concentraciones dadas. $Q = (1.7 \times 10^{-4}\ M)(2.4 \times 10^{-4}\ M)^2 = 9.8 \times 10^{-12}$; $Q\ (9.8 \times 10^{-12}) < K_{ps}\ (1.8 \times 10^{-11})$. No se formará precipitado.

## Capítulo 11

- (Pág. 485) $HNO_3$: ácido $Mg(OH)_2$: base $C_2H_3O_2$: ácido
- (Pág. 488) $H_3PO_4(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2PO_4^-(ac) + H_3O^+(ac)$. La base conjugada es $H_2PO_4^-$. El ácido fosfórico es poliprótico, que quiere decir que se puede seguir disociando y pierde un electrón más, produciendo más $H_3O^+$. $C_6H_5NH_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+(ac) + OH^-$. El ácido conjugado de la anilina es el $C_6H_5NH_3^+$.
- (Pág. 494) La $K_w$ seguirá siendo igual a $10^{-14}$. La adición de ácido causará mayor concentración general de $H_3O^+$, aun cuando algo del ion hidronio procedente de la disociación del agua se regrese hacia la izquierda. Lo más importante del desplazamiento del equilibrio del agua hacia la izquierda es la disminución de la concentración del ion hidróxido. Esta concentración, multiplicada por la del ion hidronio será entonces igual a $K_w = 10^{-14}$.
- (Pág. 498) Como $pH = -\log[H_3O^+]$, cuando aumenta la concentración de iones hidronio habrá una disminución de pH.
- (Pág. 502) $K_w = [H_3O^+][OH^-]$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

La ecuación de $K_a$ incluye una concentración del $H_2O$, ya que éste es un reactivo.

- (Pág. 503) Ambas soluciones tienen baja concentración de ácido. El ácido que tenga la mayor $K_a$ será el más fuerte, y se disociará más que el que tenga $K_a$ pequeña. La solución con la mayor $K_a$ producirá más iones hidronio y en consecuencia tendrá menor pH.
- (Pág. 505 Un ácido fuerte produce una base conjugada débil. El HOCl es el ácido más fuerte, y por consiguiente su base conjugada, $OCl^-$, será la base más débil. El $OBr^-$ es la base más fuerte.
- (Pág. 508) El $H_2S$ es un ácido más fuerte que el $H_2O$. El átomo de azufre es mayor que el de oxígeno. El enlace azufre–hidrógeno es mayor, y en consecuencia más débil que el enlace oxígeno-hidrógeno. El enlace azufre-hidrógeno se rompe con más facilidad que el oxígeno-hidrógeno.
- (Pág. 510) La única diferencia entre los ácidos HOCl y HOI es que el oxígeno está enlazado al Cl en el primero, y al I en el otro. Como el Cl es más electronegativo que el I, atraerá la densidad electrónica, alejándola del enlace oxígeno-hidrógeno más que el I. Por lo anterior, el enlace oxígeno-hidrógeno será más débil en el HOCl que en el HOI, y el HOCl perderá hidrógeno con más facilidad. Así, el HOCl es un ácido más fuerte que el HOI.
- (Pág. 512) Cuando se agrega un ácido fuerte al agua, se supone que se disocia por completo y forma iones hidronio. Para un ácido monoprótico, la concentración de $H_3O^+$ será igual a la concentración inicial del ácido fuerte.
- (Pág. 515) No es posible determinar cuál de las dos soluciones tiene el pH más alto. La solución 1 contiene un ácido más fuerte, y por eso la disociación es mayor que la del ácido en la solución 2, pero la concentración del ácido en la solución 2 es mayor que la del ácido en la solución 1. Es posible que la solución 2 produzca más iones hidronio, porque está más concentrada, aunque sea de un ácido más débil.
- (Pág. 517) La solución 1.0 M con pH de 2.4 es la más ácida.
- (Pág. 518) Una $K_b$ grande indica que la base es más fuerte, y que reacciona con el agua para aceptar más iones hidrógeno y producir más iones hidróxido. Como ambas bases tienen la misma concentración, la solución de la base con mayor $K_b$ es más básica.
- (Pág. 521) El $NO_2^-$ es la base conjugada del $HNO_2$. Por lo tanto, $K_b = K_w/K_a$. $K_b = (1.0 \times 10^{-14})/(5.1 \times 10^{-4}) = 2.0 \times 10^{-11}$.
- (Pág. 256) Si se agrega ácido a una solución amortiguadora, el pH de la solución que resulta disminuye ligeramente, pero la disminución no es tan grande como cuando se agrega la misma cantidad de ácido al agua. Si se agrega una base a una solución amortiguadora, el pH de la solución que resulta aumentará ligeramente, pero no tanto como cuando se agrega la misma cantidad de base al agua. El pH que resulta depende de cuánto ácido o base se agrega.
- (Pág. 527) El ácido láctico producido en el organismo puede reaccionar con el $HCO_3^-$ de acuerdo con la siguiente reacción:

$$HC_3H_5O_3(ac) + HCO_3^-(ac) \rightleftharpoons C_3H_5O_3^-(ac) + H_2CO_3(ac)$$

- (Pág. 530) Al ir agregando lentamente NaOH a una solución de ácido acético, el pH aumentará en forma gradual hasta que se haya agregado suficiente NaOH para reaccionar por completo con el ácido acético. En este punto, se elevará varios puntos y con rapidez el pH. Al agregar más NaOH, el pH reasumirá una subida más gradual. Una gráfica de pH en función del volumen de NaOH agregado será una curva de titulación característica.

## Capítulo 12

- (Pág. 537) La oxidación es pérdida de electrones y la reducción es ganancia de electrones. No puede efectuarse un proceso sin el otro.
- (Pág. 558) Fe = +3, Cl = –1; C = –4, H = +1; O = 0; Mn = +7, O = –2; C = +2, H = +1, O = –2, N = –3.
- (Pág. 563) El ánodo es positivo y el cátodo es negativo.
- (Pág. 565) La cantidad de átomos está balanceada, pero la carga no. Hay una carga de +2 en el lado de los reactivos, y una de +3 en el lado de los productos en esta ecuación química. La ecuación no está balanceada.

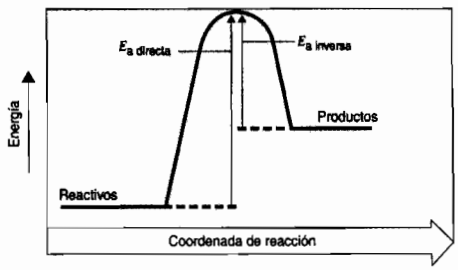
- (Pág. 566) El Sn(*s*) se oxida y el nitrógeno se reduce. El agente oxidante es el $HNO_3$ y el agente reductor es el Sn.
- (Pág. 571) Si la reacción se invierte, cambia el signo, + o –, del potencial de celda.
- (Pág. 572) El potencial estándar corresponde a concentraciones 1 *M* tanto de $Cu^{2+}$ como de Ni2+. Una concentración de $Cu^{2+}$ de 1.5 *M* del lado de los reactivos, y una de $Ni^{2+}$ de 0.010 *M* del lado de los productos tendrá como consecuencia una mayor tendencia de la reacción a desplazarse hacia los productos. Esto causará un valor mayor (más positivo) del potencial ($E_{celda}$) bajo estas condiciones, que bajo las condiciones estándar.
- (Pág. 605) El alumno recibió tache, porque la reacción estaba balanceada en la base y no en el ácido.

## Capítulo 13

- (Pág. 619) La disolución de sal en agua es un proceso espontáneo. Aunque se absorbe calor durante el proceso, la sal se disuelve porque el sistema (agua y sal) se vuelve más desordenado, al disolverse la sal.
- (Pág. 621) La segunda ley establece que la entropía del universo debe aumentar para un proceso espontáneo. El ladrillo no se puede calentar más ni el agua se puede enfriar más.
- (Pág. 622) El congelamiento del agua no viola la segunda ley de la termodinámica. En ese proceso se considera que el agua congelada es el sistema. El agua se hace más ordenada, y por tanto los alrededores deben volverse más desordenados, de tal modo que la entropía del universo sea más positiva (desordenada).
- (Pág. 624) Es posible que un proceso se efectúe si la entropía del sistema disminuye, siempre que la entropía de los alrededores aumente más y que por lo mismo la entropía del universo crezca.
- (Pág. 625) En el cero absoluto, el movimiento a nivel molecular y atómico tiende a un mínimo. En ese punto, una sustancia tendría su entropía mínima.
- (Pág. 629) La glucosa tendría mayor libertad de movimiento (más desorden) en su configuración de cadena abierta. El signo de $\Delta S$ sería positivo.
- (Pág. 630) Ambas moléculas están formadas por átomos del mismo tipo y en cantidades iguales. Sus reacciones de combinación de átomos implicarían los mismos átomos de reactivos en fase gaseosa. Como la entropía de combinación de átomos del isobutano es más negativa que la del butano, la formación del isobutano da como resultado la pérdida de más libertad de movimiento.
- (Pág. 634) Si $\Delta H$ es positivo para un proceso espontáneo, como por ejemplo la disolución de sal en agua, la entropía del proceso debe ser suficientemente positiva como para cambiar a signo negativo la energía libre de Gibbs. El aumento de desorden debe ser suficiente para compensar el proceso endotérmico.
- (Pág. 637) No, el fraguado del cemento tiene $\Delta S$ negativa, porque el cemento se vuelve más ordenado. Para que sea un proceso espontáneo debe ser exotérmico (liberador de calor).
- (Pág. 644) Si $Q_p > K_p$, la reacción debe desplazarse hacia los reactivos. Para que $Q_p$ baje hasta $K_p$, el numerador (concentraciones de los productos) del quebrado debe disminuir, y el denominador (concentraciones de los reactivos) debe aumentar.
- (Pág. 651) Si $\Delta H > 0$ (reacción endotérmica), se favorecen los reactivos. Si $\Delta S > 0$, se favorecen los productos. Un cambio de temperatura cambiará la constante de equilibrio. En la relación entre $K$, $\Delta H$ y $\Delta S$, el término de entalpia, $\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)$ es el que depende de la temperatura. A medida que disminuye la temperatura, el término $\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)$ se hace más negativo, y en consecuencia $K$ se hace más pequeña. Por lo anterior, el equilibrio se desplaza hacia los reactivos.
  Si $\Delta H > 0$ (reacción endotérmica), se favorece a los reactivos. Si $\Delta S < 0$, se favorece a los reactivos. Esas circunstancias dan el mismo resultado cuando la temperatura disminuye, como en la pregunta anterior, porque $\Delta H$ sigue siendo > 0. Por lo anterior, una reducción de temperatura desplazará al equilibrio hacia los reactivos.

## Capítulo 14

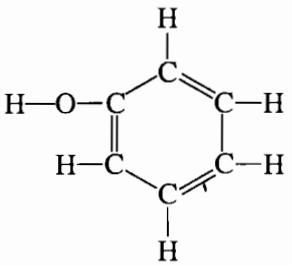
- (Pág. 663) La cinética de la reacción es tan lenta, que durante la vida humana no se notará cambio observable del diamante en grafito.
- (Pág. 666) Se necesitan 18.2 segundos para que la concentración de fenolftaleína baje de 0.00300 *M* a 0.00250 *M*. Para que baje de 0.00100 a 0.00050 *M* se requieren 69.4 segundos. Al avanzar más la reacción, la concentración tarda más en bajar determinada cantidad. Al avanzar la reacción, disminuye su velocidad.
- (Pág. 667) Si se usa un valor grande de *dt* habrá un cambio apreciable de la velocidad durante el intervalo de tiempo. La velocidad que resulte será más una velocidad media durante el periodo, y no una velocidad instantánea en determinado momento.
- (Pág. 668) Al avanzar la reacción, la concentración de la fenolftaleína baja, porque reacciona. El término de concentración en la ley de velocidad baja, y por tanto, la velocidad de reacción baja. A medida que avanza la reacción se consume la fenolftaleína, y hay una disminución de la probabilidad de choques entre moléculas de fenolftaleína y moléculas de base. Por consiguiente, la velocidad de reacción decae.
- (Pág. 669) La velocidad indica la rapidez con que se consumen los reactivos y se forman los productos, al pasar el tiempo. La constante de velocidad es una constante de proporcionalidad para la ley de velocidad. La velocidad de la mayor parte de las reacciones disminuye en función del tiempo y de la concentración de los reactivos. Sin embargo, la constante de velocidad permanece constante con respecto al tiempo y a la concentración.
- (Pág. 670) El aire comprimido proporciona una presión constante sobre el líquido en la bureta, y por consiguiente una velocidad de descarga constante. Sin el aire comprimido, la presión que ejerce la columna de líquido en la salida de la bureta disminuye a medida que baja la altura de la columna.
- (Pág. 672) La velocidad de desaparición del HI es el doble de la velocidad de formación de $H_2$: $\text{Velocidad}_{HI} = 2(\text{Velocidad}_{H_2})$.
- (Pág. 679) La velocidad de una reacción de orden cero es independiente de la concentración de los reactivos. La velocidad de una reacción de primer orden depende de la concentración de los reactivos. Al avanzar las reacciones, la velocidad de una reacción de orden cero permanece constante, mientras que la de una reacción de primer orden se desacelerará.
- (Pág. 681) En las corridas 2 y 3 cambia tanto la concentración de $NH_4^+$ como la de $NO_2^-$. Así, habrá dos incógnitas, *m* y *n*, en la ecuación. Una de ellas debe permanecer constante en dos corridas, para que su efecto se simplifique y salga de la ecuación. No se pueden usar las corridas 1 y 2 para determinar el orden con respecto al $NH_4^+$, porque la concentración de éste no cambia en ellas. Sin embargo, la concentración del $NO_2^-$ sí cambia. Todo cambio en la velocidad se deberá, entonces, al $NO_2^-$ y no al $NH_4^+$.
- (Pág. 681) Para la corrida 1 se conoce lo siguiente: $(NH_4^+) = 5.00 \times 10^{-2}$, $(NO_2^-) = 2.00 \times 10^{-2}$, $m = 1$, $n = 1$ y velocidad $= 2.70 \times 10^{-7}$. Al despejar la constante de velocidad *k* de la ecuación de la ley de velocidad se obtiene $k = 2.70 \times 10^{-4}\ M^{-1}\ s^{-1}$.
- (Pág. 683) La constante de velocidad para la desintegración del $^{15}O$ es menor que la del $^{19}O$. Por consiguiente, la velocidad de decaimiento del $^{15}O$ será menor y tendrá una vida media mayor.
- (Pág. 690) No, no es cierto para una reacción endotérmica.



- (Pág. 696) Como la presión externa es menor en la cima de la montaña, el agua hervirá a menor temperatura que al nivel del mar. Entonces, el huevo no estará tan caliente dentro del agua hirviendo. La preparación de un huevo cocido implica una reacción química. Según la ecuación de Arrhenius, la constante de velocidad de la reacción será menor a la temperatura más baja del agua hirviendo en la cima de la montaña.

## Capítulo 15

- (Pág. 716) Hay una concentración mucho mayor de LLL en la muestra del problema que en la de aceite de oliva. Hay una concentración mucho menor de OOO en la muestra del problema que en la de aceite de oliva genuino.
- (Pág. 720)



- (Pág. 725) La base T se une con A y G lo hace con C. El sensor debe contener la secuencia AAGC.
- (Pág. 727) La segunda y la tercera configuración electrónica corresponden a un átomo de cinc que ha absorbido energía porque uno o más electrones se han movido a un nivel de energía más alto que el estado fundamental del átomo de cinc. La primera configuración electrónica representa el estado fundamental del átomo de cinc.
- (Pág. 731) De las tres longitudes de onda (500, 540 y 590 nm), el complejo hemoglobina-oxígeno tiene la absorbancia máxima en 540 nm. Así, la absortividad molar debe ser máxima en esa longitud de onda.
- (Pág. 734) El NO y el $NO_2$ son radicales que contienen una cantidad impar de electrones. La mejor estructura de Lewis del NO tiene un doble enlace nitrógeno-oxígeno. La mejor estructura de Lewis del $NO_2$ tiene un enlace sencillo nitrógeno-oxígeno y un enlace doble nitrógeno-oxígeno. Sin embargo, la estructura real del $NO_2$ será un promedio de dos estructuras de resonancia, y eso da como resultado que cada enlace nitrógeno-oxígeno se comporte como si fuera un enlace y medio. Por consiguiente, la fuerza del enlace nitrógeno-oxígeno en el NO será mayor que en el $NO_2$. En la tabla 15.3 se ve que cuando se compara un doble enlace carbono-carbono con un triple enlace carbono-carbono, este último tiene menor valor de longitud de onda, mayor valor de número de onda, y en consecuencia tendrá mayor frecuencia de absorción. Se observa el mismo comportamiento al comparar un enlace C═O con uno C—O. Por lo anterior, cabe esperar que el doble enlace nitrógeno-oxígeno en el NO tenga menor longitud de onda de absorción, mayor número de onda y mayor frecuencia que en el $NO_2$.
- (Pág. 742) La acetona mostraría un pico y el ácido acético mostraría dos. En la acetona hay 6 hidrógenos equivalentes en el mismo ambiente y por consiguiente absorben en la misma frecuencia. En el ácido acético, los tres hidrógenos unidos al carbono son equivalentes entre sí, mientras que el enlazado con el oxígeno está en un ambiente diferente, y por eso absorbe a una frecuencia distinta.

# ÍNDICE


A
Absorción, espectroscopia, análisis químico, 727-729
Aceite de oliva, ejemplo de análisis químico, 712-716
Acheson, Edward, 410
Ácido débil:
cálculos de pH del, 512-517
fuerzas relativas del, 499
Ácido desoxirribonucleico (ADN), química forense, 722-727
Ácido fuerte:
cálculos de pH del, 511-512
fuerzas relativas del, 499
Ácidos dipróticos, descripción de los, 540-544
Ácidos grasos:
aceite de oliva, ejemplo de análisis químico, 712-716
jabones y, 378
Ácidos monopróticos, clasificación de los, 540
Ácidos polipróticos, clasificación de los, 540
Ácidos tripróticos, descripción de los, 547-551
Ácidos y bases, 483-554
definición de Arrhenius, 484-485
Acumulador de plomo-ácido, descripción del, 573-574
Acumuladores. Véase Baterías
ADN. Véase Ácido desoxirribonucleico (ADN)
Afinidad electrónica, sólidos iónicos, 404
Agente oxidante, descripción del, 565-566
Agente reductor, descripción del, 565-566
Agentes de limpieza en seco, soluciones, 378-380
Agua:
ácidos y bases
definición de Brønsted-Lowry y los, 489-494
efecto nivelador de los, 505-506
compuesto covalente polar del, 218-219
electrólisis del, 589-590
estructura del, 344-345
propiedades de, puente de hidrógeno del, 364-365
sólidos disueltos en, 369-372
solvente polar del, 366
Alcohol, moléculas hidrofílicas e hidrofóbicas, 376
Allen, Leland, 219
Alumino, mol de, 34
Amontons, Gillaume, 258
Amortiguador ácido, ácidos y bases, mezclas, 526
Amortiguador básico, ácidos y bases, mezclas, 526
Amortiguadores, ácidos y bases, mezclas, 523-527
Análisis dimensional, cálculos del, 36
Análisis elemental:
espectroscopia, análisis químico, 729
moles del, 45-47
Análisis molecular, espectroscopia, análisis químico, 729
Análisis químico, 711-754
delitos y el, 722-727
ejemplo de la expedición al Paso del Noroeste y el, 743-745
ejemplo de la mortandad de peces y el, 729-732
ejemplo de la muerte del gato y el, 745-746
ejemplo del aceite de oliva y el, 712-716
ejemplo del alcohol graso de color anormal y el, 732-739
ejemplo del miedo a las manzanas y el, 716-722
espectroscopia del, 727-729
métodos del, 711-712
nuevos compuestos, búsqueda de los, 739-742
separación de mezclas y el, 712
Analito, análisis químico, 711
Analizador de aliento, estequiometría del, 60-61
Ángulos de enlace, enlace covalente, 175-176
Aniones, iones, estructura atómica, 14-15
Ánodos, celda electroquímica, 563
Aparato de pistón y cilindro, primera ley de la termodinámica, 301-304
Arrhenius, Svante, 484
Átomo(s):
de hidrógeno, estados energéticos del, estructura atómica del, 90-93
elementos y, 5
en sólidos, cálculo del tamaño del, 422-424
evidencia del (de los), 7-9
iones del (de los), 14-15
isoelectrónico:
enlaces iónicos y metálicos del, 204
tendencias de radios iónicos del, 118-119
isótopos del (de los), 12-14
masa del ( de los), 30-33, véase también masa atómica
mol del (de los), 30
como conjunto de la, 35-37
conversión de grámos en, y cantidad de, 37-38
número atómico y número de masa del (de los), 11-12
símbolos del, 10-11
tamaños de, estructura atómica, 115-118
Atracción electrostática, enlace iónico, 211
Avogadro, Amedeo, 262

B
Barómetro, invención del, 254-256
Base(s). Véase también Ácidos y bases
bases dipróticas, descripción, 544-547
cálculos de pH, 517-521
Bases dipróticas, descripción de las, 544-547
Batería Nicad (níquel-cadmio), descripción, 575
Baterías, 573-576. Véase también Celda electroquímica
acumulador de plomo-ácido, 573-574
batería nicad (níquel-cadmio), 575
celdas de combustible, 575-576
en general, 573
Bednorz, Georg, 413
Berzelius, Jöns Jakob, 322
Bimolecularidad, orden y, cinética, 672-674
Binkley, C. Robert, 716
Binnig, G., 8
Bioquímica, ácidos y bases, amortiguadores, 526-527. Véase también Química orgánica.
Bipirámide trigonal, enlace covalente, modelo del dominio electrónico, 170
Black, Joseph, 362
Bohr, Niels, 89-90
Borkenstein, R. F., 60
Boyle, Robert, 256, 257
Bravais, Auguste, 212
Bromuros, enlaces iónicos y metálicos, 205
Brønsted, Johannes, 485
Bunsen, Robert, 86

C
Cálculos de equilibrio, hipótesis para facilitarlos, 450-455
Cálculos, cifras significativas, 25-26

Calor específico, líquidos y soluciones, 361-363
Calor. Véase también Temperatura
calor específico, líquidos y soluciones del, 361-363
energía, 299
entalpías de combinación de átomos y el, 315-322
teoría cinético molecular y el, 299-300
Calorímetro, descripción del, 307
Cambios de concentración:
cinética y equilibrio en los, 446-450
principio de Le Châtelier, cinética y

equilibrio de los, 456-458
Cambios de presión, principio de Le Châtelier, cinética y equilibrio, 458-459
Capacidad calorífica molar, líquidos y soluciones, 362
Capacidad reguladora: ácidos y bases, mezclas, 525
curvas de titulación de pH, ácidos y bases, 527-530
Capas, orbitales, 135-138
Carga,
absoluta, estructura atómica, 9-10
interna, modelo de capas, estructura atómica, 96
formal, enlace covalente, 161-165
parcial, enlace covalente, 159-161
relativa, estructura atómica, 9-10
Catalizadores:
reacciones catalizadas por enzima, 694-696
velocidad de reacción y, 690-692
Cationes, iones, estructura atómica, 14
Cátodos, celda electroquímica, 563
Celda electroquímica. Véase también Baterías
ecuación de Nernst de la, 599-603
potenciales estándar de la, 570-572
potenciales no estándar de la, 572
reacciones de oxidación-reducción de la, 562-565
Celda galvánica. Véase Celda electroquímica
Celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo: cristales, 419, 421
compuestos iónicos, estructura de los, 214
metales monoatómicos, estructura de los, 416-416
Celda unitaria cúbica centrada en las caras:
compuestos iónicos, estructura de las, 214
cristales, 419, 420
Celda unitaria cúbica simple:
compuestos iónicos, estructura de la, 213
cristales de la, 419, 421
metales monoatómicos de la, 414
Celda unitaria:
compuestos iónicos de la, 212-214
sólidos en la, 418-419
cristales, determinación de los, 420-422
medición de distancias entre partículas en los, 420
Celdas de combustible, descripción de las, 575-576
Celdas electrolíticas, reacciones de oxidación-reducción, 585
Ceniza de madera, bases, 483
Cerámica, química de materiales, 410-411
Cero absoluto:
gases, 258, 260, 261
tercera ley de la termodinámica, 624-625
Charles, Jacques-Alexandre-César, 260
Ciclo del ácido cítrico, reacciones de oxidación-reducción del, 561-562
Cifras significativas, 24-28
Cinética química, 434-436, 663-664. Véase también Cinética
Cinética y equilibrio, 429-481
aproximaciones, falla de, 477-480
cálculos de equilibrio la, hipótesis que los facilitan, 450-455
cambios de concentración, 446-450
cocientes de reacción, determinación del equilibrio, 443-446
constante de equilibrio, efectos de temperatura sobre, 455-456
ecuaciones de la constante de equilibrio
descripción de las, 439-441
reglas para formularlas, 441-442
reacciones en fase gaseosa
descripción de las, 431-434
teoría de las colisiones de las, 436-439
reacciones incompletas, 429-431
principio de Le Châtelier
descripción del, 456-460
proceso Haber y el, 462-464
sólidos y líquidos puros, reacciones de equilibrio, 460-462
validez de las hipótesis de la, regla fácil para comprobarlas, 475-477
velocidad de reacción, 434-436
Cinética, 661-710
análogo físico de sistemas y la, 669-670
catalizadores y velocidad de reacción y la, 690-692
cinética química y, 663-664
determinación de la energía de activación y la, 692-694
determinación del orden de reacción con leyes de velocidad integradas y la, 685-687
energía de activación y la, 688-690
ley de velocidad en función de la estequiometría de la reacción y la, 671-672
leyes de velocidad de primer y segundo orden, método de integración, 682-683
leyes de velocidad integradas, deducción de las, 709-710
mecanismos de reacción química y la, 677-678
orden de reacción y velocidad de reacción de la, determinación de la, 679-681
orden y molecularidad de la, 672-674
reacciones catalizadas por enzimas y la, 694-696
reacciones de orden cero de la, 678-679
reacciones de primer orden entre dos reactivos y la, 687-688
reacciones químicas de la, 661-663
teoría de colisiones de la, 674-676
velocidad de reacción de la, 664-669
leyes y constantes de la, 667-669
velocidad constante y, 664-666
velocidad instantánea y, 666-667
Cloruro de sodio:
acuoso, electrólisis del, 587-589
fundido, electrólisis del, 585-587
Cloruros, enlaces iónicos y metálicos, 206
Cocientes de reacción, determinación del equilibrio, 443-446
Cohesión, presión de vapor de líquidos, 357
Color. Véase también Espectro
ácidos y bases, 484
cuantización de la energía, estructura atómica, 87-89
espectros atómicos, 86-87
estructura atómica
energía de la primera ionización, 93-95
estados energéticos del átomo de hidrógeno y la, 90-93
radiación electromagnética, 85-86
Columna capilar, cromatografía de gases-espectrometría de masas, 718
Columna empacada, cromatografía de gases/espectrometría de masas, 718
Composición, de las sustancias, la química y, 2-4
Compresibilidad, propiedad de los gases, 249-250
Compuesto iónico:
definición del, 6
enlaces iónicos y metálicos, predicción de los productos de reacciones que los producen y el, 208-209
estructura del, enlaces iónicos y metálicos del, 212-214
predicción de fórmula y el, 16-17
Compuesto polar covalente, agua, 218-219
Compuestos:
binarios, triángulos del tipo de enlace de los, 221
enlaces, relación entre enlaces iónicos, covalentes y metálicos de los, 216-221
iónicos, enlaces iónicos y metálicos, predicción de los productos de reacción que producen, 208-209
cálculo del peso molecular de los, 39-40
moles, determinación de la fórmula de los, 43-45
nomenclatura de los, 233-236
nuevos, búsqueda, análisis químicos de los, 739-42
química de los, 4-7
Concentración de soluciones, moles, 48
Condensación, presión de vapor de líquidos, 355
Condición estándar, agentes de oxidación-reducción, 567
Configuración electrónica, 108-113
a partir de espectroscopia de fotoelectrones, 100-107
predicción de la, 108-110
reglas de Hund y la, 112-113
tabla periódica y la, 110, 111
Consejo de Defensa de los Recursos Naturales, EE.UU. (CDRN), 716
Conservación de la energía, primera ley de la termodinámica, 300-306
Constante de Avogadro, moles, 35, 37, 38, 40

Constante de equilibrio:
cinética y equilibrio de la, 433
de disociación ácida, 499-502
de ionización de una base, fuerzas relativas, 503
dependencia de la temperatura, termodinámica, 648-651
descripción de la, 439-441
efectos térmicos sobre la, cinética y equilibrio, 455-456
energía libre y, energía libre de reacción en estado no estándar, relación entre, 643-647
para disociación del agua, ácidos y bases, 492
reglas para escribirla, 441-443
Constante de velocidad:
cinética y equilibrio de la, 436
cinética, velocidad de reacción de la, 667-669
Conversiones de unidades, 27-28
Corrosión:
galvánica, protección catódica y, 593-596
reacciones de oxidación-reducción, 555
Cristales:
determinación de los, 420-422
sólidos, 418-419
Cromatografía:
análisis químico y la, 712
de gases/espectrometría de masas, ejemplo del miedo a las manzanas, 717-720
de líquidos de alto rendimiento, ejemplo del aceite de oliva y la, 714-715
ejemplo del aceite de oliva y la, 714-715
ejemplo del miedo a las manzanas y la, 717-720
Cryptolepis sanguinolenta, 739-742
Cuantización de la energía, estructura atómica, 87-89
Curvas de titulación de pH, capacidad reguladora y, ácidos y bases, 527-530

D
Dalton, John, 8, 141, 262, 271, 271
Daniell, John Frederic, 599
Davy, Humphrey, 590
Definición de Arrhenius, ácidos y bases, 484-485
Definición de Brønsted-Lowry, 485-494
ácidos dipróticos de los, 540-544
ácidos tripróticos, 547-551
agua y, 489-494
bases dipróticas de las, 544-547
cálculos de pH en las, 511-521
ácidos débiles de los, 512-517
ácidos fuertes de los, 511-512
bases de las, 517-521
determinación de compuestos en ácidos o bases, 551-552
en general, 485-487
fuerzas relativas de las, 498-511
de pares conjugados ácido-base, 503-504
de pares de ácidos y bases, 504-506
en general, 498-503
estructura atómica y, 506-511
mezclas de las, 522-530
capacidad amortiguadora y curvas de titulación de pH, 527-530
en general, 522-523
reguladores y capacidad amortiguadora de las, 523-527
pares conjugados ácido-base de los, 487-489
pH como medida de la concentración de iones $H_3O^+$, 494-498
poder de disolución, 483
propiedades de las, 483-484
sales, 519-521
Delitos, análisis químico y, 722-727
Descenso del punto de congelación, soluciones y, 395-397
Desorden, entropía como medida del, 619-620
Detergentes, soluciones, 378-380
Determinación de fórmulas de compuestos, moles y la, 43-45
Diagrama de orbitales, reglas de Hund, 112
Difusión, leyes de Graham de difusión y efusión, 285-288
Dilatabilidad, propiedad de los gases y, 250
Diluciones, moles, 50-51
Disociación en etapas, ácidos dipróticos, 540-541
Dominios,
de enlace, estructuras de Lewis, enlace covalente, 146
de no enlace, estructura de Lewis, enlace covalente, 146
Donadores y aceptores de ion hidrógeno, ácidos y bases, 486
Donadores y aceptores de protones, ácidos y bases de los, 486

E
Ebullición, presión de vapor de líquidos, 354-355
Ecker, Tom, 729, 732
Ecuación
de Arrhenius, determinación de la energía de activación, 692-694
de Bragg, 420
de Nernst, celda electroquímica, 599-603
de Planck-Einstein, energía de la primera ionización, 93
de van der Waals:
ecuación del gas ideal, desviaciones de la, 288-292
fuerzas intermoleculares de la, 345-346
del gas ideal, 264-270
cálculos (parte I) de la, 265-269
cálculos (parte II) de la, 269-270
desviaciones de la, ecuación de van der Waals y la, 288-292
enunciado de la, 264-265
iónica neta, estequiometría de soluciones, moles, 66-67
iónica, ecuaciones químicas como representación de reacciones químicas, 52
molecular, ecuaciones químicas como representación de reacciones químicas, 52
Ecuaciones químicas:
balanceo de las, 53-56
como representación de las reacciones químicas, 51-52
diferencia entre moléculas y moles en las, 52-53
relaciones molares y las, 57-59
Efecto nivelador del agua, ácidos y bases, 505-506
Efusión, leyes de Graham de difusión y efusión, 285-288
Einstein, Albert, 88, 93
Ejemplo
de alcohol graso, descolorido, análisis químico del, 732-739
de la expedición al Paso del Noroeste, análisis químico, 743-745
de la muerte del gato, análisis químico en el, 745-746
de mortandad de peces, análisis químico del, 729-732
del miedo a las manzanas, análisis químico del, 716-722
Electrodo de ion-selectivo, potenciometría, ejemplo de las muertes de gatos, análisis químico del, 746
Electroforesis, química forense de la, 75, 727
Electrólisis, 585-593
del agua, 589-590
del cloruro de sodio (fundido), 585-587
del cloruro de sodio acuoso, 587-589
descomposición de la, 6, 7
ley de Faraday y la, 590-593
Electrólito débil, solubilidades en el equilibrio, soluciones, 373
Electrólitos:
equilibrios de solubilidad, soluciones, 373
fuertes, solubilidades en el equilibrio, soluciones, 373
semimetales, 408-409
Electrón(es). Véase también Enlace covalente
apareadas, orbitales y principio de exclusión de Pauli, estructura atómica, 107-108
compartidos, enlace covalente, 144-145
deslocalizado, enlaces metálicos, 215
energía de la primera ionización, estructura atómica, 93-95
energía promedio del electrón de valencia, 121-124
enlace covalente, regla del octeto, moléculas que no cumplen, 150-153
estructura atómica, 9-10
localizado, enlaces metálicos, 215
propiedades ondulatorias del (de los), estructura atómica, 113-115
valencia, modelo atómico de capas, tabla periódica, 98
Electronegatividad:
concepto de la, 219

enlace covalente, 157-159
triángulos de tipos de enlace, 224
Electrones
apareados, orbitales y principio de exclusión de Pauli, estructura atómica de los, 107-108
de enlace, estructuras de Lewis, enlace covalente, 146, 148
de no enlace, estructura de Lewis, enlace covalente, 146, 148
de valencia:
enlace covalente en los, 141-143
modelo atómico en capas de los, 98
Elementos:
química de los, 4-7
tabla periódica de los, 17-19
Elevación del punto de ebullición, soluciones, 392-395
Emulsificación, jabones, 379
Energía:
calor y teoría cinético molecular, 299-300
cinética promedio, presión de vapor de líquidos, 355
cinética, definición de la, 296
como función de estado, formación de enlace, 312-313
cuantización de la, estructura atómica, 87-89
de activación:
determinación de la, 692-694
de reacciones, cinética, 688-690
de enlace, 295-299
de ionización:
estructura atómica de la, 119-121
primera, estructura atómica de la, 93-95
de la primera ionización, estructura atómica y la, 93-95
de la tercera ionización, estructura atómica de la, 119-121
de red, sólidos iónicos, 405
de un sistema, energía, 306-308
de vaporización,
punto de fusión y punto de congelación de los líquidos, 358
teoría cinética de los líquidos, 353
definición de la, 296-297
descripción de las, 315-322
entalpía como función de estado, 312-313
entalpía de un sistema, 306-308
entalpías de combinación de átomos
reacciones químicas en las, 322-324
entalpías de reacción
cálculo de las, 314-315
estado estándar de las, 313-314
funciones de estado, 306
libre de Gibbs, 633-636
de reacción cálculo de la, 314-315
de sólidos disueltos en agua, 372
entalpías de estado estándar, 313-314
formación de enlace, 308-312
ley de Hess, 332-333
libre de Gibbs, termodinámica de la, 632-636
libre de reacción del estado estándar:
interpretación de datos de las, 642-643
termodinámica de la, 635, 639-640
libre de reacción en estado no estándar, energía libre y constantes de equilibrio, relación entre, 643-647
potencial, definición de la, 296-297
primera ionización, estructura atómica, 93-95
primera ley de la termodinámica, 300-306
promedio del electrón de valencia (EPEV):
electrones de valencia, 142
enlace covalente, 158
enlaces iónicos y metálicos, 201-201, 205, 208, 210, 215, 223
estructura atómica, 121-124
semimetales, 409
Energías de la cuarta ionización, estructura atómica de la, 119-121
Energías de la segunda ionización, estructura atómica de la, 119-121
Enlace covalente puro, 159
Enlace covalente, 141-200. Véase también Electrón(es);
ángulos de enlace, 175-176
carga formal del, 144-145
carga parcial del, 159-161
contribución electrónica del, 144-145
de la estructura de Lewis
del agua, 344-345
descripción del, 144
electronegatividad, 157-159
electrones de valencia en el, 141-143
electrones no enlazantes, papel de los, 171-174
enlaces iónicos y metálicos, relación entre los, 216-221
enlaces polares y moléculas polares, diferencia entre los, 176-178
estructuras de Lewis
descripción de las, 145-147
escritura de las, 148-150
estructuras esquemáticas del, 147-148
forma de la molécula, 165-167
en general, 165-166
investigación sobre la, 166-167
predicción de la, 167-170
híbridos de resonancia del, 155-157
longitudes de enlace del, 153-155
moléculas con dobles y triples enlaces, 193-194
orbitales atómicos híbridos del, 190-193
orbitales, forma de los, 187-188
regla del octeto, moléculas que no se apegan a la, 150-153
sólidos, 400-401
teoría del enlace de valencia, 188-190
teoría del orbital molecular del, 194-199
Enlace intramolecular del agua, 344-345
Enlace iónico:
descripción del, 211
enlaces covalentes y metálicos, relación entre, 216-221
Enlace pi, teoría del enlace valencia, 189
Enlace polar covalente, 159
Enlace sigma, teoría del enlace de valencia, 189
Enlaces iónicos y metálicos, 201-244. Véase también Enlaces metálicos
compuestos iónicos
estructura de los, 212-214
predicción de los productos de reacción de los, 208-209
enlace iónico y, 211
enlaces metálicos y, 215-216
metales activos y, 201-203
metales e iones de elementos de los grupos principales y los, 203-205
metales alcalinos y, 203-203
metales alcalinotérreos y, 204-205
metales del grupo IIIA, 205
metales e iones de transición de los, 207-208
no metales e iones de elementos de los grupos principales y los, 205-207
nomenclatura de los, 233-236
números de oxidación de los, 225-231
cálculo de los, 228-231
descripción de los, 225-228
óxidos, peróxidos y superóxidos de los, 209-211
reacciones de oxidación-reducción de los, 231-233
relación entre enlaces iónicos, covalentes y metálicos y los, 216-221
triángulos de tipos de enlace y, 221-225
descripción de los, 221-224
limitaciones de los, 224-225
Enlaces metálicos. Véase también Enlaces iónicos y metálicos
descripción de los, 215-216
enlaces iónicos y covalentes, relación entre los, 216-221
Enlaces polares:
ácidos y bases, fuerzas relativas, 507
moléculas polares y, diferencia entre, enlace covalente, 176-178
Enlace, 295-341
calor, 299
energía de, 295-299
entalpía como función de estado, 312-313
entalpía de un sistema, 306-308
entalpías de combinación de átomos
descripción, 315-322
longitud de enlace y las, 324-325
reacciones químicas de las, 322-324
entalpías de formación, 333-339
entalpías de reacción en estado estándar, 313-314
entalpías de reacción, 308-312
cálculo de los, 314-315
estado estándar, 313-314
funciones de estado, 306
ley de Hess, 332-333
primera ley de la termodinámica, 300-306
sólidos de los, 399-400. Véase

también Sólidos
teoría cinético molecular, 299-300
Entalpía:
de combinación de átomos
descripción, 315-322
longitud de enlace y, 324-325
de descomposición, 316
de formación, 333-339
de fusión, teoría cinética de los líquidos, 354
definición de la, 304
primera ley de la termodinámica, 304-305
punto de fusión y punto de congelación
de líquidos, 358
de sólidos, 402, 403
Entalpías de formación de estado estándar, tabla de las, 336-338
Entalpías de reacción del estado estándar, energía, 313-314
Entropía, 619-624
cálculo de cambios, para reacciones químicas, 626-632
como medida del desorden, 619-620
de reacción en estado estándar, 624
energía libre de Gibbs, 633-636
proceso espontáneo, 618
segunda ley de la termodinámica, 620-624
tercera ley de la termodinámica, 624-625
Equilibrio. Véase también cinética y equilibrio
presión de vapor de líquidos en, 356
reactivos en, 430
Escala atómica, escala macroscópica y, mol como puente entre la, 33-35
Escala Celsius, temperatura en, 246-247
Escala Fahrenheit, temperatura, 246-247
Escala Kelvin, temperatura de la, 246-247
Escala macroscópica, mol, 30, 33-35
Espectro de emisión, estructura atómica, 86-87
Espectro. Véase también Color
estructura atómica
energía de la primera ionización y la, 93-95
estados energéticos del átomo de hidrógeno y la, 90-93
radiación electromagnética, estructura atómica del, 85-86
Espectrómetro de masas, descripción del, 31
Espectros atómicos, estructura atómica, 86-87
Espectroscopia:
análisis químico de la, 727-729
compuestos nuevos de la, 739-742
de absorción atómica, ejemplo de la expedición al Paso del Noroeste, 743-745
de fotoelectrones:
configuraciones electrónicas a partir de la, 100-107
electrones de valencia y, 142
energía de la, 297
estructura atómica de la, 98-100
de fotoelectrones:
configuraciones electrónicas a partir de la, 100-107
electrones de valencia y, 142
energía de la, 297
estructura atómica de la, 98-100
de resonancia magnética nuclear, nuevos compuestos, búsqueda de, 739-742
ejemplo de la expedición al Paso del Noroeste y la, 743-745
ejemplo de la mortandad de peces y la, 730-731
ejemplo del alcohol graso decolorado, análisis químico, 733-739
en ultravioleta y visible, ejemplo de la mortandad de peces, 730-731
infrarroja, ejemplo del alcohol graso descolorido, 733-739
Estado de oxidación, reacciones de oxidación-reducción, 557
Estados energéticos, del átomo de hidrógeno, estructura atómica, 90-93
Estequiometría de soluciones, moles, 66-68
Estequiometría:
ley de velocidad de reacción en función de, cinética, 671-672
moles y, 59-61
solución, moles, 66-68
Esteroides, 166-167
Estructura atómica, 9-10, 81-140
ácidos y bases, fuerzas relativas, 506-511
capas y subcapas de orbitales, 135-138
configuración electrónica de la, 108-113
predicción de la, 108-110
reglas de Hund y la, 111-112
tabla periódica y, 110-111
energía de la primera ionización, 93-95
energía de la, 296-297
cuantización de la, 87-89
energía promedio del electrón de valencia, 121-124
energías de ionización, 119-121
espectros atómicos, 86-87
espectroscopia de fotoelectrones, 98-107
estados energéticos del átomo de hidrógeno, 90-93
modelo de Bohr de, 89-90
modelo de capas de la, 95-98
modelo de Rutherford, 81-84
números cuánticos, reglas de las combinaciones permitidas de los, 134-135
orbitales y el principio de exclusión de Pauli, 107-108
partículas y ondas, 83-84
propiedades ondulatorias de los electrones, 113-115
radiación electromagnética y la luz, 85-86
tamaños de los átomos, 115-118
radios covalentes, 115-116
radios metálicos, 115
tamaños relativos, 115-118
tendencias de radios iónicos, 118-119
Estructura cúbica con empaquetamiento compacto, metales monoatómicos, 417
Estructura de Lewis. Véase también Enlace covalente
ácidos y bases, 486
determinación del número de oxidación, 557-558
enlace covalente, 144, 145-147
escritura de la, 148-150
longitud de enlace en la, 154
reacciones en fase gaseosa, teoría de colisiones de la, 437
Estructuras con empaquetamiento compacto, metales monoatómicos, 416
Estructuras esquemáticas, enlace covalente, 147-148
Estructuras hexagonales de empaquetamiento compacto, metales monoatómicos de las, 415-417
Evaporación, presión de vapor de los líquidos y la, 354-355
Exceso de reactivos, molar, 62

F
Faraday, Michael, 590
Farmacología, nuevos compuestos, búsqueda de la, 739-742
Fase estacionaria, cromatografía, análisis químico de la, 712
Fase móvil, cromatografía, análisis químico de la, 712
Fermentación, orígenes de la química, 1-2
Feynman, Richard, 245-246
Flor, Richard, 712, 715
Fluoruros:
enlaces iónicos y metálicos de los, 205
potenciometría, ejemplo de las muertes de gatos y la, 746
Fórmula química, definición de la, 5
Fotones, cuantización de la energía, estructura atómica, 89
Fotosíntesis, reacciones de oxidación-reducción, 556
Fracción mol, propiedades coligativas, soluciones de la, 388-389
Franklin, John, 743-745
Frecuencia, de ondas, estructura atómica, 83-84
Frontera, sistemas y su entorno, 300
Fuerza, comparación con la presión, gases y la, 251-253, 256
Fuerzas
de dispersión. Véase Fuerzas dipolares inducido- dipolo inducido
de London. Véase Fuerzas dipolares inducidas por dipolo inducido
de van der Waals, sólidos, 401
dipolares inducidas por dipolo, fuerzas intermoleculares y, 347
dipolo-dipolo inducido, fuerzas intermoleculares, 347-349
dipolo-dipolo, fuerzas intermoleculares, 346
intermoleculares, 345-350
ecuación de van der Waals y, 345-346

fuerzas dipolares inducidas por dipolo inducido y, 347-349
fuerzas dipolares inducidas por dipolo y, 347
fuerzas entre dipolos y, 346
intensidades relativas de las, 350-353
puente de hidrógeno y, 349-350
relativas:
ácidos y bases, 498-511. Véase también Ácidos y bases
agentes de oxidación-reducción de las, 566-570
líquidos, fuerzas intermoleculares y, 350-353

G
Galileo, 254
Gamow, George, 114
Gases, 245-293
átomos y, 8
comparación entre presión y fuerza y los, 251-253
ecuación del gas ideal y los, 264-270
cálculos (parte I) de la, 265-269
cálculos (parte II) de la, 269-270
desviaciones respecto a, ecuación de van der Waals y la, 288-292
enunciado de la, 264-265
estructura de los, 343-345
hipótesis de Avogadro, 262-264
ley de Amontons, 258-260
ley de Boyle, 256-258
ley de Charles, 260-262
ley de Dalton de las presiones parciales y los, 271-274
ley de Gay-Lussac y los, 262
leyes de Graham de difusión y efusión
enunciado de las, 285-287
teoría cinético molecular y las, 287-288
presión atmosférica, 253-256
propiedades de los, 249-251
temperatura y, 246-249
como propiedad de la materia, 246-248
en general de los, 246
estados de la materia y, 248
temperatura ambiente y, 248-249
teoría cinético molecular y los, 274-277
enunciado de la, 274-276
leyes de los gases y la, 276-277
Gay-Lussac, Joseph Louis, 262
Geber, Ch., 8
Geiger, Hans, 82
Genética, química forense y, 722-727
Geometría piramidal cuadrada, enlace covalente, modelo de dominio electrónico, 173
Geometría trigonal plana, enlace covalente, modelo del dominio electrónico, 169
Gerlach, Walter, 107
Grados centígrados. Véase Escala Celsius, temperatura
Gráfica de la ley de Beer, especteroscopia estándar, ultravioleta/visible, 731
Gráfica patrón de la ley de Beer, espectroscopia en ultravioleta y visible, análisis químico, 731
Graham, John, 721
enunciado de las, 285-287
leyes de Graham de difusión y efusión, 285-288
teoría cinético molecular y las, 287-288
Gramos, conversión de los, en moles y cantidad de átomos, 37-38
Green, Laura, 721
Grupos funcionales, espectroscopia infrarroja, análisis químico, 722-734
Grupos, tabla periódica de los, 18

H
Halógenos, enlaces iónicos y metálicos, 205
Halogenuros, enlaces iónicos y metálicos, 205
Hecking, Le Tiet, 712, 715
Heisnberg, Werner, 113
Hess, Henri, 332
Híbrido de resonancia, enlace covalente del, 115-157
Hidrocarburos, moléculas hidrofílicas e hidrofóbicas, 376-378
Hidruros, enlaces iónicos y metálicos, 206
Hipótesis de Avogadro:
gases, 262-264
teoría cinético molecular, 277
Hormonas, 166-167
Hund, Friedrich, 112

I
Indicadores ácido-base, 497
Indicadores, curvas de titulación de pH, capacidad amortiguadora y los, 527
Ingold, Christopher, 671
Ion(es):
estructura atómica del (de los), 14-15
hidronio, ácidos y bases del, 485
ion primitivo, cromatografía de gases y espectrometría, ejemplo del miedo a las manzanas y el, 718-719
iones poliatómicos del, 15-16
poliatómicos, descripción de los, 15-16
primitivo, cromatografía de gases/espectrometría de masas, 718-719
sólidos, cálculo del tamaño del, 422-424
Ionización, ácidos y bases y, 484-487
Isómeros, entalpías de combinación de átomos de los, 322-324
Isótopos:
esructura atómica de los, 12-14
masa atómica de los, 32

J
Jabones, soluciones, 378-380
Jensen, William, 219
Jolly, William L., 219, 220
Joules por kelvin, energía libre de Gibbs, termodinámica, 636

K
Kamerlingh Onnes, Keike, 412
Kilojoules, energía libre de Gibbs, termodinámica, 636
Kirchhoff, Gustav, 86

L
Lambert, Joseph, 258
Lavoisier, Antoine, 2
Lewis, G. N., 141, 144, 146, 217
Ley de Amontons:
gases de los, 258-260
teoría cinético molecular, 276
Ley de Boyle:
gases, 256-258
teoría cinético molecular, 276-277
Ley de Charles:
gases, 260-262
teoría cinético molecular, 277
Ley de Dalton de las presiones parciales:
gases, 271-274
teoría cinético molecular, 277
Ley de Faraday, 590-593
Ley de Gay-Lussac, gases de la, 262
Ley de Hess, enlaces de la, 332-333, 334
Ley de la conservación de la materia, moles, 51
Ley de los volúmenes de combinación, ley de Gay-Lussac, gases, 262
Ley de Raoult, descenso de la presión parcial de un solvente, 390
Ley de velocidad de primer orden:
determinación del orden de reacción mediante el método, 682-683
ley de velocidad de segundo orden y, método de integración, 682-683
leyes integradas de velocidad, deducción de las, 709-710
Ley de velocidad de reacción, 436
cinética, velocidad de reacción y la, 667-669
comparación de estequiometría y cinética de reacción, 671-672
leyes de velocidad de primer y segundo orden, método de integración, 682-683
Ley de velocidad de segundo orden:
determinación del orden de reacción mediante el método de integración, 682-683
ley de velocidad de primer orden y, método de integración de, 682-683
leyes integradas de velocidad, 710
Leyes de velocidad integradas:
deducción de las, 709-710
determinación del orden de reacción con las, 685-687
leyes de velocidad de primer y segundo orden y las, 682-683
Líquidos, 343-365. Ver también Solución(es)
calor específico de los, 361-363
estructura de los, 343-345
fuerzas intermoleculares de los, 345-350
ecuación de van der Waals en las, 345-346
fuerzas dipolo inducido-dipolo inducido, 347

fuerzas dipolo-diopolo inducido, 347
fuerzas entre dipolo-dipolo, 346
intensidades relativas de las, 350-353
puente de hidrógeno, 349-350
presión de vapor de los, 354-358
puente de hidrógeno y propiedades del agua, 364-365
punto de ebullición de los, 359-361
punto de fusión y punto de congelación de los, 358-359
puros, cinética y equilibrio, reacciones en equilibrio, 460-462
solventes, descenso de la presión parcial de vapor de los, 389-392
temperatura y, 248
teoría cinética de los líquidos, 353-354
volumen de, comparación entre gases y los, 250-51
Longitud de enlace:
enlace covalente, 153-155
entalpía de la combinación de átomos, 324-325
Longitud de onda, estructura atómica, 83-84
Lowry, Thomas, 485
Luz:
cuantización de la energía, estructura atómica, 87-89
estructura atómica, 85-86

M
Marsden, Ernest, 82, 83
Masa
atómica, 30-33
de una mol. Véase Peso molecular
molar, definición de la, 34. Véase también Peso molecular
promedio de los átomos, 32
relativa, de átomos, 30-33
Materia:
definición de la, 4
espectroscopia, análisis químico de la, 727-729
estados de la, 248
estructura de la, 343-345
temperatura como propiedad de la, 246-248
Maxwell, James Clerk, 85
McClure, Michael, 745-746
Medias reacciones:
celda electroquímica y las, 563, 565
reacciones de oxidación-reducción y las, 556
Medicinas, nuevos compuestos, búsqueda de, análisis químico, 739-742
Medición:
cifras significativas de la, 24-27
conversiones de unidades, 27-28
de átomos, masa relativa y, 30-33
de la distancia entre partículas, en celdas unitarias, 420
de latemperatura, como propiedad de la materia, 246-248
Meissner, W., 413
Mendeléiev, Dimitri Ivanovitch, 17, 18
Menten, M. L., 694, 695
Metabolismo, química orgánica, 296
Metales:
activos, enlaces iónicos y metálicos, 201-203
alcalinos, enlaces iónicos y metálicos, 203-204
alcalinotérreos, enlaces iónicos y metálicos, 204-205
del grupo IIIA, enlaces iónicos y metálicos, 205
e iones de elementos representativos, enlaces iónicos y metálicos, 203-205
e iones de transición, enlaces iónicos y metálicos, 207-208
estructura de
números de coordinación de la, 418
propiedades físicas debidas a la, 407-408
metales e iones de elementos representativos, enlaces iónicos y metálicos, 203-205
monoatómicos, estructura de los, 413-417
propiedades de los, 20
tabla periódica de los, 19
Metalurgia, orígenes de la química, 1-2
Métodos
cualitativos y cuantitativos, análisis químico, 711-712
de vía húmeda, 711-712
gravimétricos, análisis químico de los, 711-712
instrumentales, análisis químico y los, 711-712
volumétricos, 711-712
Mezclas, química de las, 4-7
Michaelis, Lenor, 694, 695
Microscopía de barrido y por tunelaje, estructura atómica y, 8
Millikan, Robert, 35
Modelo de capas, estructura atómica del, 95-98
Modelo de dominio electrónico (de). Véase también Enlace covalente
electrones de no enlace, papel de los, 171-174
enlace covalente, predicción de la forma de la molécula del, 167-170
Modelo de la repulsión de pares electrónicos de la capa de valencia. Véase Modelo de dominio electrónico
Modelo mecánico cuántico, estructura atómica, 89-90
Mol(es), 29-80
análisis elemental del (de los), 45-47
como conjunto de átomos, 35-37
como conjunto de moléculas, 39-42
compuestos, determinación de la fórmula de los, 43-45
concentraciones de solución del (de los), 48
conversión de gramos en, y cantidad de átomos, 37-38
definición del (de los), 33
diluciones del (de los), 50-51
ecuaciones químicas
balanceo de las, 53-56
como representación de reacciones químicas, 51-52
moléculas y moles en las, 52-53
relaciones molares y, 57-59
escalas macroscópica y atómica, puente entre el (los), 33-35
estequiometría de soluciones del (de los), 66-68
estequiometría del (de los), 59-61
masa atómica, 30-33
molaridad, 48-49
moléculas en función de, ecuaciones químicas del (de los), 52-53
mundos macroscópico, atómico y simbólico del (de los), 30
porcentaje en masa del (de los), 42
reacciones químicas y ley de la conservación de la materia en las, 51
reactivo limitante del (de los), 61-66
soluto, solvente y solución del (de los), 47-48
Molalidad, elevación del punto de ebullición y la, 392-395
Molaridad, definición de la, 48-49
Molécula
en forma de balancín, enlace covalente, modelo de dominio electrónico, 172
en forma de T, enlace covalente, modelo del dominio electrónico, 172
lineal, enlace covalente, modelo de dominio electrónico, 168-169
trigonal piramidal, enlace covalente, modelo del dominio electrónico, 171-172
Molecularidad, orden y, cinética, 672-674
Moléculas:
definición de las, 5
diamagnéticas, teoría del orbital molecular, 199
enlace covalente, 144.
con enlaces dobles y triples, 193-194
forma de las, 165-170
hidrofílicas e hidrofóbicas, soluciones de las, 376-378
mol como conjunto de las, 39-42
moles en contraste de, ecuaciones químicas de las, 52-53
paramagnéticas, teoría del orbital molecular, 199
polares:
agua, ácidos y bases de las, 490
enlaces polares y, diferencia entre, enlace covalente, 176-178
fuerzas entre dipolos de las, 346
temperatura, como propiedad de la materia, 246-248
Momento dipolar, enlace covalente, enlaces polares y moléculas polares, diferencia entre, 176-178
Montgolfier, Etienne, 260
Montgolfier, Joseph, 260
Müller, Alex, 413

N
Neutrones, estructura atómica de los, 9-10
Nitrógeno, enlaces iónicos y metálicos, 207

Nitruros, enlaces iónicos y metálicos, 206-207
No electrólitos, equilibrios de solubilidad, soluciones, 373
No metales:
enlaces iónicos y metálicos de los, 201-202
no metales e iones de elementos representativos, 205-207
propiedades de los, 20
tabla periódica de los, 19
Núcleo
estructura atómica del, 10
número atómico del, 11
Nuevos compuestos, búsqueda de, análisis químico de los, 739-742
Número
atómico, definición, 11-12
cuántico de momento angular, reglas para combinaciones permitidas del, 134-135
cuántico magnético, reglas para las combinaciones permitidas del, 135
cuántico principal, reglas para combinaciones permitidas de números cuánticos, 134-135
de coordinación:
estructura metálica, sólidos en los, 418
metales monoatómicos, estructura de, 414
de masa, definición del, 11-12
de oxidación:
cálculo del, 228-231
descripción del, 225-228
determinación del, 557-558
reacciones de oxidación-reducción y el, 556
del grupo, tabla periódica y, 18
Números cuánticos:
capas y subcapas de orbitales de los, 135-138
estructura atómica, propiedades ondulatorias de los electrones de los, 113-115
reglas para las combinaciones permitidas de los, 134-135
Números de onda, 734-735

O

Ochsenfeld, R., 413
Octaedro, enlace covalente, modelo de dominio electrónico, 170
Onda(s),
energía de primera ionización, 93-95
Orbital molecular de antienlace, enlace covalente, 195
Orbital molecular de enlace, enlace covalente, 194-195
Orbitales:
atómicos híbridos, enlace covalente de los, 190-193
capas y subcapas de, estructura atómica de los, 135-138
forma de, enlace covalente de los, 187-188
principio de exclusión de Pauli y, estructura atómica de los, 107-108
teoría del orbital molecular, enlace covalente de los, 194-199
Orden de reacción:
leyes de velocidad de primer y segundo orden, método de integración, 682-683
molecularidad y, cinética del, 672-674
velocidad de reacción y, determinación de la, 679-681
Orden de enlace, teoría del orbital molecular, 198
Oxiácidos, ácidos y bases, fuerzas relativas, 509-510
Oxidación, reacciones de oxidación-reducción, 556
Óxidos, enlaces iónicos y metálicos, 206, 209-211

P

Pares conjugados ácido-base:
ácidos y bases, definición de Brønsted-Lowry, 487-489
fuerzas relativas de los, 503-504
Partículas alfa, estructura atómica, 81-83
Partículas, estructura atómica, 83-84
Paso limitante de velocidad, teoría de las colisiones en la reacción química, 676
Pauling, Linus, 158
Periodos, tabla periódica, 19
Peróxidos, enlaces iónicos y metálicos, 209-211
Peso atómico, cálculo del, 32-33
Peso molecular:
cálculo del, 39-40
definición del. Véase también Masa molar
pH:
cálculos
de las bases, 517-521
de los ácidos débiles, 512-517
cálculos de, ácidos fuertes, 511-512
como medida de la concentración de iones H3O+, ácidos y bases, 494-498
Pila de Leclanché, 573
Pila voltaica. Véase también Baterías
Plaguicidas:
análisis químico, ejemplo del miedo a las manzanas, 716-722
ejemplo de la mortandad de peces, análisis químico, 729-732
Planck, Max, 88, 93
Plantas, fotosíntesis, reacciones de oxidación-reducción, 556
Planté, Gaston, 573
Plomo, espectroscopia de absorción atómica del, 744-745
pOH, ácidos y bases, 494, 495
Polimorfismo de longitud restringida de fragmento, química forense, 724
Porcentaje en masa, moles, 42
Potencial de celda, celda electroquímica, 563
Potencial estándar de reducción, agentes de oxidación-reducción, 567-569
Potenciometría, ejemplo de las muertes de gatos, análisis químico, 745-746
Predicción de la fórmula, compuestos iónicos y la, 16-17
Presión atmosférica:
gases, 253-256
punto de ebullición, 360-361
Presión de vapor:
de líquidos y soluciones, 354-358
ley de Dalton de las presiones parciales y la, 272
ley de Raoult, descenso de la presión parcial de un solvente, 389-392
Presión, comparación con fuerza, gases, 251-253, 256
Presiones parciales:
equilibrios expresados en, termodinámica de las, 640-642
ley de Dalton de, gases, 271-274
Primera ley de la termodinámica, energía de la, 300-306
Principio
de exclusión de Pauli, orbitales y, estructura atómica, 107-108
de incertidumbre, estructura atómica y el, 113-115
de Le Châtelier:
descripción del, 456-460
proceso Haber y el, 462-464
Proceso Haber, principio de Le Châtelier y el, 462-464
Productos, ecuaciones químicas como representación de reacciones químicas, 51-52
Propiedades
coligativas, soluciones de las, 388-389
espontáneas, termodinámica, 617-619
extensivas de los sistemas, 306
físicas, químicas y, 2-4
intensivas de sistemas, 306
ondulatorias, de electrones, estructura atómica, 113-115
propiedades físicas y químicas, 2-4
químicas, química y las, 2-4
Protección catódica, corrosión galvánica y, reacciones de oxidación-reducción, 593-596
Protones:
estructura atómica de los, 9-10
número atómico de los, 11
Puente de hidrógeno:
fuerzas intermoleculares y el, 349-350
propiedades del agua y el, 364-365
Punto
de congelación, punto de fusión y, 358-359
de ebullición normal, líquidos y soluciones, 360-361
de ebullición, líquidos y soluciones, 359-361
de equivalencia, curvas de titulación de pH, capacidad amortiguadora y, 527
de fusión:
punto de congelación y, líquidos y soluciones, 358-359
sólidos, 402, 403
final, curvas de titulación de pH, capacidad amortiguadora y el, 527
Puntos de red:
cristales, celdas unitarias, 419
compuestos iónicos, estructura de los, 213

**Q**
Química:
de materiales, sólidos, 409-413
definición de la, 1-2
elementos, compuestos y mezclas de las, 4-7
forense, análisis químico, 722-727R
mundos macroscópico, atómico y simbólico de los, 30
orgánica. Véase también Bioquímica
enlace covalente, forma de la molécula y la, 166-67
espectroscopia de resonancia magnética nuclear, nuevos compuestos, búsqueda de, 739-742
metabolismo de la, 296
nitrógeno, enlaces iónicos y metálicos de la, 207
propiedades físicas y químicas de la, 2-4

**R**
Radiación electromagnética:
espectroscopia, análisis químico, 727-729
estructura atómica, 83-84, 85-86
Radiactividad, estructura atómica de la, 81-83
Radios covalentes, estructura atómica, tamaños de los átomos, 115-116
Radios metálicos, estructura atómica, tamaños de los átomos, 115
Reacción
con dos reactivos, 687-688
de primer orden:
de pseudoprimer orden, reacción de primer orden con dos reactivos, 687-688
de segundo orden, molecularidad y cinética, 674
endergónica, energía libre de Gibbs, termodinámica, 634
endotérmica:
entalpías de reacción de la, 308-312
energía libre de Gibbs, termodinámica, 634
espontánea, potencial estándar de celda, 570-571
exotérmica:
entalpías de reacción, 308-312
energía libre de Gibbs, termodinámica de la, 634
molecularidad y, cinética de la, 672-674
Reacciones catalizadas por enzimas, cinética de las, 694-696
Reacciones de orden cero:
reacciones catalizadas por enzimas y, 695
cinética de las, 678-679
Reacciones de oxidación-reducción, 555-615
agentes de las, 565-570
en general, 565-566
fuerzas relativas de los, 566-570
balanceo de ecuación de las, 603
baterías de las, 573-576
acumulador de plomo-ácido, 573-574
baterías nicad, 575
celdas de combustible, 575-576
en general, 573
celdas electrolíticas de las, 585
celdas electroquímicas de las, 562-565, 570-572
ecuación de Nernst y las, 599-603
corrosión galvánica y protección catódica de las, 593-596
reconocimiento de las, 558-562
ejemplos comunes de las, 555-557
electrólisis de las, 585-593
del agua, 589-590
del clorudo de sodio (fundido), 585-587
del cloruro de sodio (acuoso), 587-589
ley de Faraday y, 590-593
enlaces iónicos y metálicos de las, 231-233
moleculares, 609-611
soluciones ácidas de las, 603-607
soluciones básicas de las, 607-609
Reacciones en fase gaseosa:
descripción, cinética y equilibrio de las, 431-434
teoría de las colisiones de las, cinética y equilibrio de las, 436-439
Reacciones moleculares de oxidación-reducción, 609-611
Reacciones químicas:
cinética las, 661-663
cinética y equilibrio, 429-481. Véase también Cinética y equilibrio
ecuaciones químicas como representación de las, 51-52
entalpías de combinaciones de átomos en las, 322-324
entalpías de reacción en las, 308-312
entropía, cálculo de cambios para las, 626-632
moles, ley de conservación de la materia y las, 51
Reacciones redox. Véase Reacciones de oxidación-reducción
Reactivos limitantes, mol, 61-66
Reactivos, ecuaciones químicas como representación de reacciones químicas, 51-52
Reactivos:
equilibrio de los, 430
limitantes, mol, 661-66
Reflexión y refracción, espectroscopía, análisis químico, 727-729
Región cinética, reacciones en fase gaseosa, teoría de colisiones y, 437
Región de equilibrio, reacciones en fase gaseosa, teoría de las colisiones de la, 437
Regla del octeto:
electrones de valencia, enlace covalente de la, 141-142
enlace covalente, moléculas que no se apegan a la, 150-153
Reglas
de Hund:
configuración electrónica y las, 112-113
teoría de orbitales moleculares y las, 197
de solubilidad, 375-376
de solubilidad, soluciones de las, 375-376
Regulador ácido (véase Amortiguador ácido)
Relaciones molares, ecuaciones químicas y, 57-59
Representación simbólica, mol, 30
Roberts, Marc, 721
Rohrer, H., 8
Rutherford, Ernest, 81-83, 89, 142

**S**
Sal:
descenso del punto de congelación, soluciones de la, 395-397
solubilidad de la, 375-376
Sales:
propiedades de ácido y base de las, 519-521
sólidos iónicos, descripción de las, 403-405
Schrödinger, Erwin, 113, 134
Segunda ley de la termodinámica, entropía, 620-624
semimetales, 409
Semimetales (metaloides):
descripción de los, 408-409
propiedades de los, 20
tabla periódica de los, 19
Sistemas:
funciones de estado en los, 306
alrededores y, 299-230
Sobrevoltaje, electrólisis, 588
Sólido
amorfo, definición del, 399
cristalino, definición, 399
iónico:
descripción del, 403-405
disuelto en agua, 370-371
molecular:
descripción del, 400-403
disuelto en agua, 370
policristalino, definición del, 399
Sólidos, 399-428
átomos e iones, tamaño de los, 422-424
celdas unitarias de los, 418-419
clasificación de los, 399-400, 409
comparación con el volumen de los gases y los, 250-251
cristales de los, 420-422
cristalinos covalentes reticulares, 403
cristalinos covalentes, descripción de los, 403
disueltos en agua, 369-372
medición de la distancia entre partículas en los, 420
metales, propiedades físicas de los, 407-408
metálicos, 406-407
metálicos, descripción de los, 406-407
moleculares, 400-403
monoatómicos, 413-417
monoatómicos, estructura de, sólidos, 413-417
números de coordinación y estructura de los metales en los, 418

puros, cinética y equilibrio, reacciones en equilibrio, 460-462
química de los materiales de los, 409-413
semimetales, 408-409
siónicos, 403-405
temperatura y los, 248
Solubilidades en el equilibrio, soluciones, 372-375
Solución(es). Véase también Líquidos
descenso del punto de congelación de la (los), 395-397
elevación del punto de ebullición en la (las), 392-395
jabones, detergentes y, 378-380
molaridad y, 48-49
moléculas hidrofílicas e hidrofóbicas de la (los), 376-378
moles de la (las), 47-48
propiedades coligativas de la (los), 388-389
saturada, equilibrios de solubilidad, soluciones, 375
sólidos en agua de la (las), 369-372
Soluciones
ácidas, reacciones de oxidación-reducción, 603-607
acuosas, representación de las reacciones químicas mediantes ecuaciones químicas, 51-52
básicas, reacciones de oxidación-reducción, 607-609
ideales, propiedades coligativas, soluciones de las, 389
Soluto, moles, 47-48
Solvente no polar, soluciones del, 366-368
Solvente polar, soluciones del, 366-368
Solventes:
descenso de la presión parcial de los, 389-392
moles de los, 47-48
soluciones de los, 365-369.
Sørenson, S. P. L., 494
Sproul, Gordon, 219, 223
Stern, Otto, 107
Subcapas, orbitales, estructura atómica, 135-138
Superconductor, en alta temperatura, química de los materiales y el, 412-413
Superóxidos, enlaces iónicos y metálicos, 209-211

T
Tabla periódica:
configuración electrónica y la, 110-111
descripción de la, 17-19
electrones de valencia, enlace covalente y la, 141-142
enlace covalente de la, 158
enlaces iónicos y metálicos, 201-203. Véase también Enlaces iónicos y metálicos
estructura atómica, tamaños de los átomos y la, 116
modelo de capas, estructura atómica de la, 98
Temperatura. Véase también Calor
calor específico, líquidos y soluciones y la, 361-363
cero absoluto en la, 258
constante de equilibriode la dependencia de la, 648-651
cinética y equilibrio de la, 455-456
efecto sobre la energía libre de reacción, termodinámica de la, 637-638
gases y, 246-249. Véase también Gases
principio de Le Châtelier, cinética y equilibrio de la, 459-460
y presión normales, ecuación del gas ideal, 265
Tendencias de radios iónicos, estructura atómica de las, 118-119
Tensión superficial, presión de vapor de líquidos, 357
Teorema de Pitágoras, átomos e iones, 423-424
Teoría cinética de los gases, fuerzas intermoleculares y la, 345-346
Teoría cinética de los líquidos, descripción de la, 353-354
Teoría cinético molecular:
calor y, 299-300
gases y, 274-277
enunciado de los, 274-276
leyes de los gases y, 276-277
leyes de Graham de difusión y efusión y la, 287-288
temperatura y, 248
Teoría de las colisiones:
de reacciones en fase gaseosa, cinética y equilibrio, 436-439
de reacciones químicas, cinética, 674-676
Teoría del orbital molecular, enlace covalente, 194-199
Teoría del enlace de valencia, enlace covalente, 188-190
Tercera ley de la termodinámica, cero absoluto, 624-625
Termodinámica química. Véase Termodinámica
Termodinámica, 617-659
constantes de equilibrio, dependencia de la temperatura de la, 648-651
control de las reacciones químicas en la, 662
efecto de la temperatura sobre la energía libre de reacción y la, 637-638
energía de la, 297
energía libre de Gibbs y la, 632-636
energía libre de reacción en estado estándar y la, 639-643
energía libre y constantes de equilibrio, relación entre, 643-647
entropía de la, 619-624
cálculo de cambios en reacciones químicas y la, 626-632
como medida de desorden, 619-620
entropía de reacción en estado estándar y la, 624
segunda ley de la termodinámica y la, 620-624
equilibrios expresados en presiones parciales y la, 640-642
primera ley de la, energía y la, 300-306
propiedades espontáneas químicas y físicas y la, 617-619
Tetraedro, enlace covalente, modelo de dominio electrónico, 170
Teutsch, Georges, 166, 167
Thomson, J. J., 82, 142
Tiempo de retención, cromatografía de líquidos de alto rendimiento, 714
Titulación, curvas de titulación de pH, capacidad amortiguadora y, 527-530
Tornasol, indicadores ácido-base, 484, 497
Torricelli, Evangelista, 254, 255, 256
Toxina del cólera, 166
Toxinas, ejemplo de la mortandad de peces, 729-732
Triángulos de tipo de enlace, 221-225
descripción de los, 221-224
limitaciones de los, 224-225

U
Unidades de masa atómica, medición, 31
Unimolecularidad, 672-674

V
Validez de las hipótesis, cinética y equilibrio, 475-477
Van der Waals, Johannes, 289, 345
Velocidad
constante de reacción, cinética, 664-666
de las ondas, 83-84
de reacción:
catalizadores y, 690-692
cinética y equilibrio de la, 434-436, 664-669. Véase también Cinética
orden de reacción y, determinación de la, 679-681
instantánea de reacción:
cinética, 666-667
velocidades de reacción y, 435
Vida media, leyes de velocidad de primero y segundo orden, integración a partir de la, 683
Vidrio, química de materiales del, 409-410
Volumen, propiedad de los gases, 250-251

W
Wedgwood, Thomas, 87
Weibel, E., 8
Westbrook, Edwin, 166
Wilhemy, Ludwig, 695
Yoduros, enlaces iónicos y metálicos, 205

Z
Zhang, Rongguang, 166

# TABLAS

**Tabla de números atómicos y masas atómicas promedio**

| *Elemento* | *Símbolo* | *Número atómico* | *Masa (uma)* | *Elemento* | *Símbolo* | *Número atómico* | *Masa (uma)* | *Elemento* | *Símbolo* | *Número atómico* | *Masa (uma)* | *Elemento* | *Símbolo* | *Número atómico* | *Masa (uma)* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Actinio | Ac | 89 | 227.03* | Erbio | Er | 68 | 167.26 | Mercurio | Hg | 80 | 200.59 | Escandio | Sc | 21 | 44.956 |
| Aluminio | Al | 13 | 26.982 | Europio | Eu | 63 | 151.97 | Molibdeno | Mo | 42 | 95.94 | Seaborgio | Sg | 106 | 263.12* |
| Americio | Am | 95 | 241.06* | Fermio | Fm | 100 | 257.10* | Neodimio | Nd | 60 | 144.24 | Selenio | Se | 34 | 78.96 |
| Antimonio | Sb | 51 | 241.06* | Flúor | F | 9 | 18.998 | Neón | Ne | 10 | 20.180 | Silicio | Si | 14 | 28.086 |
| Argón | Ar | 18 | 39.948 | Francio | Fr | 87 | 223.02* | Neptunio | Np | 93 | 237.05* | Plata | Ag | 47 | 107.87 |
| Arsénico | As | 33 | 74.922 | Gadolinio | Gd | 64 | 157.25 | Níquel | Ni | 28 | 58.693 | Sodio | Na | 11 | 22.990 |
| Astatinio | At | 85 | 209.99* | Galio | Ga | 31 | 69.723 | Niobio | Nb | 41 | 92.906 | Estroncio | Sr | 38 | 87.62 |
| Bario | Ba | 56 | 137.33 | Germanio | Ge | 32 | 72.61 | Nitrógeno | N | 7 | 14.007 | Azufre | S | 16 | 32.066 |
| Berkelio | Bk | 97 | 249.08* | Oro | Au | 79 | 196.97 | Nobelio | No | 102 | 259.10* | Tantalio | Ta | 73 | 180.95 |
| Berilio | Be | 4 | 9.0122 | Hafnio | Hf | 72 | 178.49 | Osmio | Os | 76 | 190.2 | Tecnecio | Tc | 43 | 98.906* |
| Bismuto | Bi | 83 | 208.98 | Hasio | Hs | 108 | (265)** | Oxígeno | O | 8 | 15.999 | Telurio | Te | 52 | 127.60 |
| Bohrio | Bh | 107 | 262.12* | Helio | He | 2 | 4.0026 | Paladio | Pd | 46 | 106.42 | Terbio | Tb | 65 | 158.93 |
| Boro | B | 5 | 10.811 | Holmio | Ho | 67 | 164.93 | Fósforo | P | 15 | 30.974 | Talio | Tl | 81 | 204.38 |
| Bromo | Br | 35 | 79.904 | Hidrógeno | H | 1 | 1.0079 | Platino | Pt | 78 | 195.08 | Torio | Th | 90 | 232.04 |
| Cadmio | Cd | 48 | 112.41 | Indio | In | 49 | 114.82 | Plutonio | Pu | 94 | 239.05* | Tulio | Tm | 69 | 168.93 |
| Calcio | Ca | 20 | 40.078 | Yodo | I | 53 | 126.90 | Polonio | Po | 84 | 209.98* | Estaño | Sn | 50 | 118.71 |
| Californio | Cf | 98 | 252.08* | Iridio | Ir | 77 | 192.22 | Potasio | K | 19 | 39.098 | Titanio | Ti | 22 | 47.88 |
| Carbono | C | 6 | 12.011 | Hierro | Fe | 26 | 55.847 | Praseodimio | Pr | 59 | 140.91 | Tungsteno | W | 74 | 183.85 |
| Cerio | Ce | 58 | 140.12 | Kriptón | Kr | 36 | 83.80 | Prometio | Pm | 61 | 146.92* | Uranio | U | 92 | 238.03 |
| Cesio | Cs | 55 | 132.91 | Lantano | La | 57 | 138.91 | Protactinio | Pa | 91 | 231.04 | Vanadio | V | 23 | 50.942 |
| Cloro | Cl | 17 | 35.453 | Lawrencio | Lr | 103 | 262.11* | Radio | Ra | 88 | 226.03* | Xenón | Xe | 54 | 131.29 |
| Cromo | Cr | 24 | 51.996 | Plomo | Pb | 82 | 207.2 | Radón | Rn | 86 | 222.02* | Yterbio | Yb | 70 | 173.04 |
| Cobalto | Co | 27 | 58.933 | Litio | Li | 3 | 6.941 | Renio | Re | 75 | 186.21 | Itrio | Y | 39 | 88.906 |
| Cobre | Cu | 29 | 63.546 | Lutecio | Lu | 71 | 174.97 | Rodio | Rh | 45 | 102.91 | Cinc | Zn | 30 | 65.39 |
| Curio | Cm | 96 | 244.06* | Magnesio | Mg | 12 | 24.305 | Rubidio | Rb | 37 | 85.468 | Zirconio | Zr | 40 | 91.224 |
| Dubnio | Db | 105 | 262.11* | Manganeso | Mn | 25 | 54.938 | Rutenio | Ru | 44 | 101.07 | | | | |
| Disprosio | Dy | 66 | 162.50 | Meitnerio | Mt | 109 | (266)** | Rutherfordio | Rf | 104 | 261.11* | | | | |
| Einsteinio | Es | 99 | 252.08* | Mendelevio | Md | 101 | 258.10* | Samario | Sm | 62 | 150.36 | | | | |

*Fuente:* Estos datos se basan en la definición que la masa del isótopo $^{12}C$ del carbono es exactamente 12 uma. La masa atómica de un elemento es el promedio ponderado de los isótopos de ese elemento. Datos tomados de "Atomic Weights of the Elements", *Pure and Applied Chemistry*, **63,** 975 (1991).

* Elemento radiactivo que no tiene isótopo estable. La masa es de uno de los radioisótopos más comunes del elemento.

** Número de masa del isótopo más estable de este elemento radiactivo.

# Tabla Periódica de los Elementos

| Periodos | 1 IA | 2 IIA | 3 IIIB | 4 IVB | 5 VB | 6 VIB | 7 VIIB | 8 VIIIB | 9 VIIIB | 10 VIIIB | 11 IB | 12 IIB | 13 IIIA | 14 IVA | 15 VA | 16 VIA | 17 VIIA | 18 VIIIA |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 **H** 1.0079 | | | | | | | | | | | | | | | | 1 **H** 1.0079 | 2 **He** 4.0026 |
| 2 | 3 **Li** 6.941 | 4 **Be** 9.0122 | | | | | | | | | | | 5 **B** 10.811 | 6 **C** 12.011 | 7 **N** 14.007 | 8 **O** 15.999 | 9 **F** 18.998 | 10 **Ne** 20.180 |
| 3 | 11 **Na** 22.990 | 12 **Mg** 24.305 | | | | | | | | | | | 13 **Al** 26.982 | 14 **Si** 28.086 | 15 **P** 30.974 | 16 **S** 32.066 | 17 **Cl** 35.453 | 18 **Ar** 39.948 |
| 4 | 19 **K** 39.098 | 20 **Ca** 40.078 | 21 **Sc** 44.956 | 22 **Ti** 47.88 | 23 **V** 50.942 | 24 **Cr** 51.996 | 25 **Mn** 54.938 | 26 **Fe** 55.847 | 27 **Co** 58.933 | 28 **Ni** 58.693 | 29 **Cu** 63.548 | 30 **Zn** 65.39 | 31 **Ga** 69.723 | 32 **Ge** 72.61 | 33 **As** 74.922 | 34 **Se** 78.96 | 35 **Br** 79.904 | 36 **Kr** 83.80 |
| 5 | 37 **Rb** 85.468 | 38 **Sr** 87.62 | 39 **Y** 88.906 | 40 **Zr** 91.224 | 41 **Nb** 92.906 | 42 **Mo** 95.94 | 43 **Tc** 98.906[a] | 44 **Ru** 101.07 | 45 **Rh** 102.91 | 46 **Pd** 106.42 | 47 **Ag** 107.87 | 48 **Cd** 112.41 | 49 **In** 114.82 | 50 **Sn** 118.71 | 51 **Sb** 121.76 | 52 **Te** 127.60 | 53 **I** 126.90 | 54 **Xe** 131.29 |
| 6 | 55 **Cs** 132.91 | 56 **Ba** 137.33 | 57 ***La** 138.91 | 72 **Hf** 178.49 | 73 **Ta** 180.95 | 74 **W** 183.85 | 75 **Re** 186.21 | 76 **Os** 190.2 | 77 **Ir** 192.22 | 78 **Pt** 195.08 | 79 **Re** 196.97 | 80 **Hg** 200.59 | 81 **Tl** 204.38 | 82 **Pb** 207.2 | 83 **Bi** 208.98 | 84 **Po** 209.98[a] | 85 **At** 209.99[a] | 86 **Rn** 222.02[a] |
| 7 | 87 **Fr** 223.02[a] | 88 **Ra** 226.03[a] | 89 **†Ac** 227.03[a] | 104 **Rf** 261.11[a] | 105 **Db** 262.11[a] | 106 **Sg** 263.12[a] | 107 **Bh** 262.12[a] | 108 **Hs** (265)[b] | 109 **Mt** (266)[b] | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| * | 58 **Ce** 140.12 | 59 **Pr** 140.91 | 60 **Nd** 144.24 | 61 **Pm** 146.92[a] | 62 **Sm** 150.36 | 63 **Eu** 151.97 | 64 **Gd** 157.25 | 65 **Tb** 158.93 | 66 **Dy** 162.50 | 67 **Ho** 164.93 | 68 **Er** 167.26 | 69 **Tm** 168.93 | 70 **Yb** 173.04 | 71 **Lu** 174.97 |
| † | 39 **Y** 232.04 | 40 **Zr** 231.04 | 41 **Nb** 238.03 | 42 **Mo** 237.05[a] | 43 **Tc** 239.05[a] | 95 **Am** 241.06[a] | 96 **Cm** 244.06[a] | 97 **Bk** 249.08[a] | 98 **Cf** 252.08[a] | 99 **Es** 252.08[a] | 100 **Fm** 257.10[a] | 101 **Md** 258.10[a] | 102 **Nb** 259.10[a] | 103 **Mo** 262.11[a] |

*Fuente:* Estos datos se basan en la definición que la masa del isótopo $^{12}C$ del carbono es exactamente de 12 uma. La masa atómica de un elemento es el promedio ponderado de las masas de los isótopos de ese elemento. Datos tomados de "Atomic Weights of the Elements," *Pure and Applied Chemistry*, **63,** 975 (1991).

[a] Elemento radiactivo que no tiene isótopo estable. La masa es de uno de los radioisótopos más comunes del elemento.

[b] Número de masa del isótopo más estable de este elemento radiactivo.